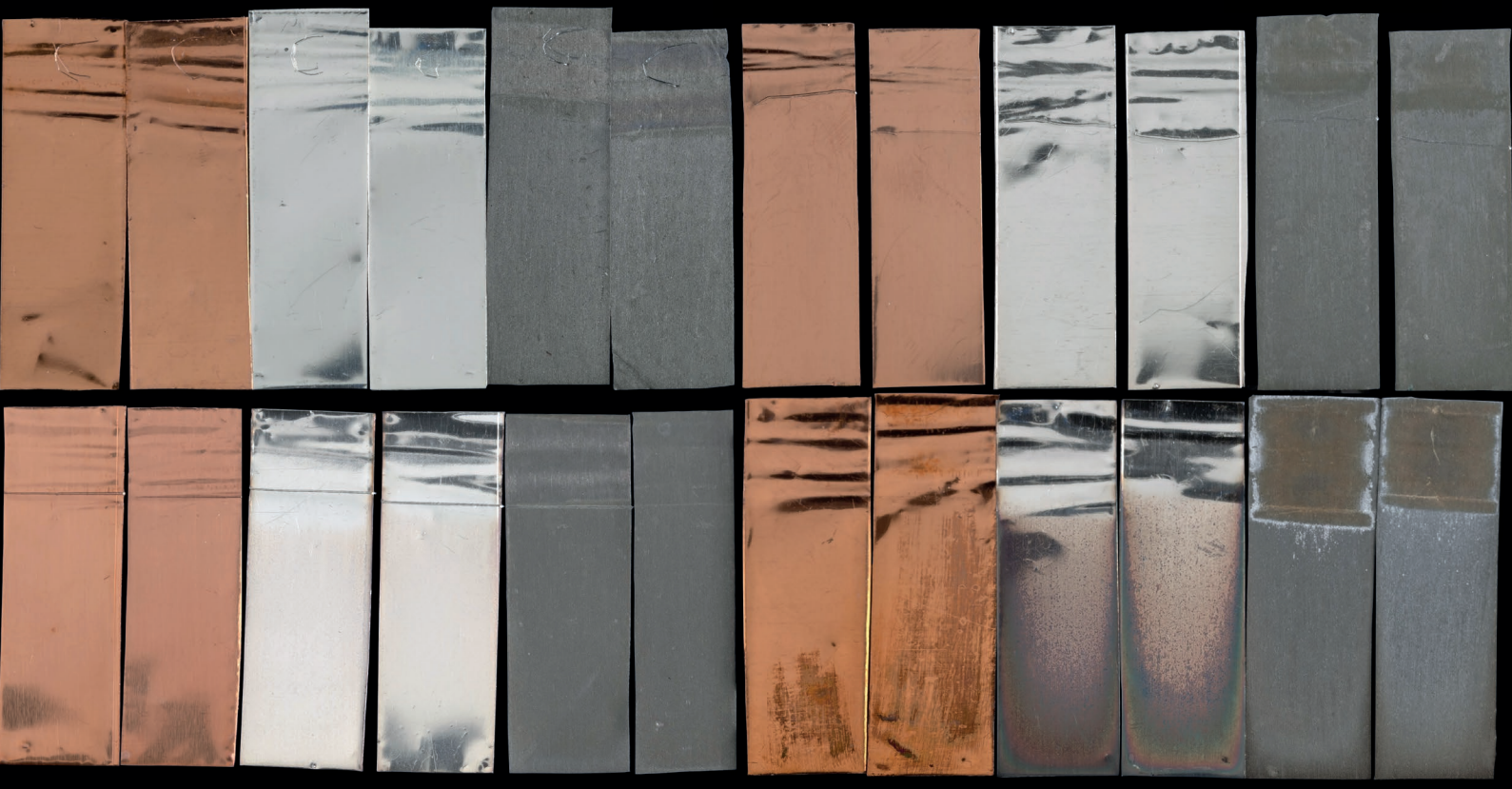
CONSERVATION 360°

DIAGNOSIS
Before, During, After

DIAGNÓSTICO
Antes, durante, después



Anna Vila, Alison Murray (Eds.)

edUPV
Universitat Politècnica de València

CONSERVATION 360°

No. 2 | 2022

edUPV
Universitat Politècnica de València

CONSERVATION 360°
http://tiny.cc/edUPV_C360

Editor in Chief/*Editor jefe*
Laura FUSTER-LÓPEZ — *Universitat Politècnica de València (Spain)*

Assistant Editor/*Asistente editorial*
Ana Mª GARCÍA-CASTILLO — *Universitat Politècnica de València (Spain)*

Scientific Editors/*Editores científicos*
Anna VILA — *Fundació La Caixa (Spain)*
Alison MURRAY — *Queen's University (Canada)*

Editorial Board/*Equipo editorial*
Vasilike ARGYROPOULOS — *University of West Attica (Greece)*
Néstor BARRIO — *Tarea. Instituto de Investigaciones sobre el Patrimonio Cultural. Universidad Nacional de San Martín. (Argentina)*
Anne Laurence DUPONT — *Centre de Recherche sur la Conservation. Centre National de la Recherche Scientifique. Muséum National d'Histoire Naturelle, Ministère de la Culture (France)*
Davide GASPAROTTO — *Paintings Department, J. Paul Getty Museum (USA)*
Marcello PICOLLO — *"Nello Carrara" Institute of Applied Physics of the National Research Council (Italy)*
Benjamin ROUS — *Netherlands Institute for Conservation+Art+Science+ (The Netherlands)*
Maartje STOLS-WITLOX — *University of Amsterdam (The Netherlands)*
Anna VILA — *Fundación La Caixa (Spain)*

Reviewers/*Revisores*
Vasilike ARGYROPOULOS — *University of West Attica (Greece)*
Suzan BRAOVAC — *University of Oslo (Norway)*
Miriam BUESO MANZANAS — *Instituto del Patrimonio Cultural de España (Spain)*
Remei CAPDEVILA — *University of Texas (USA)*
Mads CHRISTENSEN — *National Gallery of Denmark (Denmark)*
Troels FILTENBORG — *National Gallery of Denmark (Denmark)*
Tara GRANT — *Canadian Conservation Institute (Canada)*
Miguel Ángel HERRERO CORTELL — *Universitat Politècnica de València (Spain)*
Maite JOVER DE CELIS — *Museo del Prado (Spain)*
Emy KIM — *Art Conservation Program, Department of Art History and Art Conservation, Queen's University (Canada)*
Hartmut KUTZKE — *University of Oslo (Norway)*
Marcello PICOLLO — *"Nello Carrara" Institute of Applied Physics of the National Research Council (Italy)*
Michelle TAUBE — *National Gallery of Denmark (Denmark)*
Mikkel SCHARFF — *The Royal Danish Academy - Conservation (Denmark)*
Aaron N. SHUGAR — *Art Conservation Department, The State University of New York-Buffalo State College (USA)*
Tom STRANG — *Canadian Conservation Institute (Canada)*
Kate SULLIVAN — *Art Conservation Program, Department of Art History and Art Conservation, Queen's University (Canada)*
Rob WALLER — *Protect Heritage Corp. (USA)*
Jørgen WADUM — *Wadum Art Technological Studies (Denmark)*

Translators/*Traductores*
Rita L. AMOR-GARCÍA — *Independent conservator-researcher. Cons-Graf (UK)*
Ruth DEL FRESNO-GUILLEM — *Independent contemporary art consultant, researcher and conservator (Canada)*
Annette S. ORTIZ-MIRANDA — *Researcher. Department of Conservation, National Gallery of Denmark (Denmark)*

CONSERVATION 360°

DIAGNOSIS. BEFORE, DURING, AFTER

DIAGNÓSTICO. ANTES, DURANTE, DESPUÉS

No. 2 | 2022

(Eds. Anna Vila and Alison Murray)

edUPV
Universitat Politècnica de València

CONSERVATION 360°
http://tiny.cc/edUPV_C360

No. 2
Diagnosis. Before, During, After
Diagnóstico. Antes, durante, después

Editors
Anna Vila
Alison Murray

Publisher
EdUPV, 2022
Ref.: 6572_01_01_01

ISBN: 978-84-9705-759-2
https://doi.org/10.4995/360.2022.657201

Layout design
Enrique Mateo, *Triskelion Diseño Editorial*

Diagnosis. Before, During, After / *Diagnóstico. Antes, durante, después*
This book is licensed under a Creative Commons Atribution-NonCommercial-NonDetivates-4.0 International Licensed

Image cover: Oddy test coupons artificially aged with single-coated tapes for 28 days at 60°C, followed by silver coupon tarnish assessment and Silver Oddy Score. Source: Sanderson, Centeno, & Stephens.

Imagen de portada: Lengüetas utilizadas durante la prueba Oddy envejecidas artificialmente con cintas de una sola capa durante 28 días a 60 ° C, seguidas de la evaluación de corrosión de la lengüeta de plata y la puntuación del Silver Oddy Score. Fuente: Sanderson, Centeno y Stephens.

TABLE OF CONTENTS

ÍNDICE

7 Introduction to the volume 2
Introducción al volumen 2
Anna Vila, Alison Murray

13 Preface: Past - Present - Future
Prólogo.: Pasado - Presente - Futuro
Jørgen Wadum

33 **FUNDAMENTALS** | ***FUNDAMENTOS***

34 Diagnostics, Education of Painting Conservators and Decision-Making in Painting Conservation
Diagnóstico, formación de conservadores de pintura y toma de decisiones en la conservación de pintura
Aviva Burnstock

58 Conservators at the Interface with History of Art: Technical Art History, Multi-Disciplinarity and Material Culture
Los conservadores-restauradores en la interfaz con la historia del arte: historia de la tecnología artística, multidisciplinariedad y cultura material
Noëlle L.W. Streeton

84 Perspectives from a Conservation Institute: a Multi-Instrumental Approach to Sample Analysis
Perspectivas desde un Instituto de Conservación: un enfoque multi-instrumental para el análisis de muestras
Kate Helwig, Kamila Bladek

132 An Ecosystem for Diagnosis: Creating Synergies in Academic and Museum Research
Un ecosistema para el diagnóstico: creando sinergias en la investigación académica y museística
Francesca Casadio, Marc Walton, Giovanni Verri

172 Private Practice And Diagnosis: A Winding Path
Práctica privada y diagnóstico: una carretera sinuosa
Eleonora Nagy

202 Reflections on the Diagnostic Tools and Methodologies Used to Support the Conservation Treatment of Mark Rothko's Painting *Black on Maroon*, 1958
Reflexiones sobre las herramientas de diagnóstico y las metodologías utilizadas en el tratamiento de conservación de la OBRA Black on Maroon, *1958 de Mark Rothko*
Bronwyn Ormsby, Rachel Barker, Melinda H. Keefe, Felipe Donate

240 In Situ Non-Invasive Analytical Techniques to Monitor the Cleaning of Painting Surfaces: A Review
Técnicas analíticas in situ *no invasivas para monitorizar la limpieza de superficies pictóricas: una revisión*
Brunetto G. Brunetti, Laura Cartechini, Patrizia Moretti, Francesca Rosi, Magdalena Iwanicka, Constanza Miliani

286 A Diagnostic Approach for Understanding and Preserving Silver-Based Photographs
El diagnóstico como enfoque para comprender y conservar fotografías con base de plata
Katherine Sanderson, Silvia A. Centeno, Catherine H. Stephens

325 **CASE STUDIES** | ***CASOS DE ESTUDIO***

326 Conservation Methodology at São Paulo Museum of Art (MASP)
Metodología de conservación en el Museu de Arte de São Paulo (MASP)
Sofia Hennen Rodriguez, Aline Assumpçao, Pedro de Campos, Elizabeth Kajiya, Marcia de Almeida Rizzutto, Erik Santos, Cecilia Winter

356 Exploitation and Dissemination of MiCorr as a Diagnostic Support Tool for Heritage Metals
Explotación y difusión de MiCorr como herramienta de apoyo en el diagnóstico de patrimonio metálico
Christian Degrigny, Philippe Dillmann, Cedric Gaspoz, Delphine Neff

370 Analytical Techniques and Observation Tools for the Diagnosis of the Pathology of *in situ* Fossil Forests
Técnicas analíticas y herramientas de observación para el diagnóstico de patologías in situ *de bosques petrificados*
Evangelia Kyriazi

394 Restoring a "Broken" Tulip: Analysis-Informed Conservation Treatment of Ambrosius Bosschaert the Younger's 17th-century Floral Still-life
Restauración de un tulipán "roto": tratamiento de conservación de un bodegón floral del siglo XVII de Ambrosius Bosschaert el Joven a partir de su análisis
Fiona Beckett, Gregory Dale Smith

416 A condition Assessment of Hellenistic Leaded Bronze Bosses from Piraeus, Greece, using Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX)
Evaluación del estado de conservación de piezas ornamentales helenísticas de bronce emplomado de El Pireo, Grecia, mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a Microanalisis de rayos-X por dispersión de energía (SEM-EDX)
Christina Theodoropoulou, Maria Giannoulaki, Vasilike Argyropoulos

442 Diagnosing Structural Mechanisms in Caring for Unfixed Pastels, 'Dust Compressed into Paper'
Diagnosticando mecanismos estructurales en el cuidado de pasteles sin fijar, "Polvo comprimido en papel"
Thea Burns

INTRODUCTION TO THE VOLUME 2

INTRODUCCIÓN AL VOLUMEN 2

Anna Vila
Alison Murray

Conservation 360º consists of a series of multi- and inter-disciplinary books on current themes in cultural heritage conservation. Each book provides an overview of the state-of-the-art research and concepts in the field and is aimed at professionals of conservation-restoration, scientists, art historians, archaeologists, technicians and students in these fields. While the first volume of this series focused on one of the most widely used non-invasive techniques in cultural heritage, UV-Vis luminescence, the second volume has a broader scope, committed to diagnosis. Honouring the title of the collection, *Conservation 360º*, this second volume addresses diagnosis from all angles, a 360º perspective.

Conservación 360º es una colección de libros multi e interdisciplinar sobre temas actuales en la conservación del patrimonio cultural. Cada libro ofrece una panorámica del estado del arte de la investigación en torno a diferentes conceptos de la disciplina y está dirigido a profesionales de la conservación-restauración, científicos, historiadores del arte, arqueólogos, técnicos y estudiantes de dichas áreas. Mientras que el primer volumen de esta serie se centró en una de las técnicas no invasivas más utilizadas en el patrimonio cultural, luminiscencia UV-Vis, el segundo volumen tiene un alcance más amplio, y está dedicado al diagnóstico. Haciendo honor al título de la colección, *Conservación 360º*, este segundo volumen aborda el diagnóstico desde todos los ángulos, una perspectiva de 360º.

Why Diagnosis is Important

The Encyclopaedia Britannica states that the word "diagnosis" comes from the Greek "gnosis" (knowledge), which refers to *the process of identifying a disease or disorder through a physical examination and studying the results of tests by analytical means*. "Diagnosis" is particularly well known in medical practice where a patient has symptoms or a disorder. After the patient has been examined and tested, the results are evaluated, together with other relevant facts. A conclusion is reached and a prescription is given. Using the same formula in the cultural heritage field, the patient is the artwork. In cultural heritage, the term diagnosis is used in connection with other words, such as theory, concepts, practical experience, analytical instruments and methods, investigation, collaboration, interpretation, decision-making, design strategies and treatments.

Diagnosis is fundamental to the work done in conservation and to cultural heritage work in general, as it helps the professionals involved in caring for cultural heritage. As already mentioned, one word connected to diagnosis is collaboration. Diagnosis often results from an interdisciplinary study where experts from different specialities cooperate with the same objective. This is usually also a multidisciplinary activity, where diagnosis is performed using different types of investigations coming from various disciplines. This combined knowledge and focus make possible a better evaluation of the condition, identity and function of an object.

Approach of this Volume

Diagnosis determines the nature and cause of various phenomena observed in cultural objects. The process is inherent in every step of conservation treatment and technical investigation. Diagnosis

¿Por qué es importante el diagnóstico?

Según la Enciclopedia Británica, la palabra "diagnóstico" proviene del griego "gnosis" (conocimiento), que se refiere *al proceso de identificar una enfermedad o trastorno a través de un examen físico y estudiar los resultados de las pruebas por medios analíticos*. El "diagnóstico" es bien conocido en la práctica médica cuando un paciente tiene síntomas o un trastorno. Una vez el paciente ha sido examinado y evaluado, se analizan los resultados, junto con otros hechos relevantes. Se llega a una conclusión y se prescribe una receta. Utilizando la misma fórmula en el campo del patrimonio cultural, el paciente es la obra de arte. En patrimonio cultural, el término diagnóstico se utiliza en conexión con otras palabras, como teoría, conceptos, experiencia práctica, instrumentos y métodos analíticos, investigación, colaboración, interpretación, toma de decisiones, diseño de estrategias y tratamientos.

El diagnóstico es fundamental para la conservación-restauración y para el patrimonio cultural en general, ya que ayuda a los profesionales implicados en el cuidado del patrimonio cultural. Tal y como se ha mencionado, una palabra relacionada con el diagnóstico es colaboración. El diagnóstico es a menudo el resultado de un estudio interdisciplinar donde expertos de diferentes especialidades cooperan con un mismo objetivo. Esta suele ser también una actividad multidisciplinar, donde el diagnóstico se realiza utilizando diferentes tipos de investigaciones provenientes de varias disciplinas. Este conocimiento y enfoque combinados hacen posible una mejor evaluación del estado de conservación, identidad y función de un objeto.

Enfoque de este volumen

El diagnóstico determina la naturaleza y la causa de varios fenómenos observados en los objetos culturales.

leads to decisions for identifying the best protocol and analytical tools to use. A full understanding of the types of materials present in the object is vital. This volume provides an overview of how diagnostic techniques contribute to the interpretation of cultural heritage, from the perspectives of conservators, scientists, art historians and archaeologists working in academia, learned institutions, museums, art galleries, archives, and in private practice.

The second part of this volume's title, "before, during, after" refers to the investigations made at various stages during conservation treatments and emphasizes the essential nature of these diagnoses. This volume aims to cover not only specific techniques or materials in diagnosis but also acknowledges contributions from around the world. The authors hope that the initiatives described will be illuminating for professionals and students.

The guest contributions present different multi- and inter-disciplinary approaches to diagnosis, taking the broad view illustrated by specific case studies. The shorter papers discuss case studies and processes where diagnostic techniques have been of decisive importance during the execution of treatments and where combinations of techniques have been especially valuable. All papers illustrate the potential and limitations of these techniques, individually or in multi-analytical contexts, in every-day practice and with concrete information about the technical aspects. Discussed are theoretical challenges to cutting-edge techniques, from naked-eye observations to the evolution of analytical techniques. The editors are very pleased to see that these aims have been realised, especially in how all the contributions complement each other to cover diagnosis from a 360° perspective.

This volume begins with a preface by Wadum who describes the development of the profession

El proceso es inherente a cada fase del tratamiento de conservación y la investigación técnica. El diagnóstico conduce a decisiones para identificar el mejor protocolo y las mejores herramientas analíticas a utilizar. Para ello, comprender a la perfección la tipología de los materiales presentes en el objeto es vital. Este volumen ofrece una visión general de cómo las técnicas de diagnóstico contribuyen a la interpretación del patrimonio cultural, desde las perspectivas de conservadores-restauradores, científicos, historiadores del arte y arqueólogos que trabajan en el mundo académico, instituciones científicas, museos, galerías de arte, archivos, así como en la práctica privada.

La segunda parte del título de este volumen, "*antes*, *durante*, *después*" se refiere a las investigaciones realizadas en varios momentos durante el tratamiento de intervención y enfatiza la naturaleza esencial de estos diagnósticos. Este volumen tiene como objetivo cubrir no solo técnicas o materiales específicos en el diagnóstico, sino que también da cabida a contribuciones llegadas de todo el mundo. Los autores esperan que los siguientes capítulos sean de utilidad para profesionales y estudiantes.

Las contribuciones invitadas presentan diferentes enfoques multidisciplinares e interdisciplinares para el diagnóstico, tomando la visión amplia ilustrada por estudios de casos específicos. Los trabajos más breves abordan casos y procesos donde las técnicas diagnósticas han tenido una importancia decisiva durante la ejecución de los tratamientos y donde las combinaciones de técnicas han sido especialmente valiosas. Todos los artículos ilustran el potencial y las limitaciones de estas técnicas, individualmente o en contextos multianalíticos, en la práctica diaria y con información concreta sobre los aspectos técnicos. Se presentan desde desafíos teóricos a las técnicas de vanguardia, desde las observaciones a simple vista hasta la evolución de las técnicas analíticas. Los editores están muy satisfechos de ver que estos objetivos se han cumplido, especialmente en

and history of diagnosis, as well as its implications in the design of conservation strategies. The guest contributions follow the tone of the preface, providing useful information and inspirational examples for a wide audience. Burnstock describes the role of diagnosis in the education of conservators. Streeton discusses technical art history and conservation. Helwig and Bladek describe the multi-instrumental approach used for sample analysis in a large conservation institute. Casadio and colleagues show how synergies are created in academic and museum research. Nagy unveils private practice approaches to diagnosis, comparing these with methods used in conservation institutions. Next, three papers outline and reflect upon object preservation and conservation strategies that use a multi-analytical approach. Specific projects include: Ormsby and colleagues treating Mark Rothko's *Black on Maroon, 1958*; Brunetti and colleagues monitoring paint surfaces non-invasively during cleaning; and Sanderson and colleagues investigating silver-based photographs.

A group of case studies forms the final section of this volume. Hennen and colleagues collaborate on interdisciplinary projects in Brazil that encompass technical art history, treatment and material characterization. Degrigny and colleagues develop a tool for diagnosis in heritage metals. Beckett and Smith make treatment decisions based on diagnostic results in the conservation of a 17th-century Dutch floral still-life painting. Kyriazi discusses how to diagnose the pathology of petrified forests. Theodoropoulou and colleagues assess bronze metal objects from Greece. The volume ends with a paper by Burns on unfixed pastels that shows the complexity of questions asked in conservation and finishes with more questions that require diagnosis and that remain unsolved. Puzzles for future professionals in the field!

cómo todas las contribuciones se complementan entre sí para abordar el diagnóstico desde una perspectiva de 360º.

Este volumen comienza con un prólogo de Wadum que describe el desarrollo de la profesión y la historia del diagnóstico, así como su efecto en el tratamiento de las obras de arte. Las contribuciones de los invitados siguen el tono del prólogo y brindan información útil y ejemplos inspiradores para un público amplio. Burnstock describe el papel del diagnóstico en la formación de los conservadores-restauradores. Streeton analiza la historia técnica del arte y la conservación-restauración. Helwig y Bladek describen el enfoque multi-instrumental utilizado para el análisis de muestras en una institución grande. Casadio y sus colegas muestran cómo se crean sinergias entre la investigación académica y museística. Nagy revela enfoques de práctica privada para el diagnóstico, comparándolos con métodos utilizados en instituciones de conservación. A continuación, tres artículos describen y reflexionan sobre las estrategias de preservación y conservación de objetos que utilizan un enfoque multianalítico. De forma específica, la temática de los proyectos es: Ormsby y colegas presentan *Black on Maroon* de Mark Rothko, 1958; Brunetti y sus colegas monitorizan las superficies pictóricas de manera no invasiva durante la limpieza; y Sanderson y sus colegas investigan fotografías con base de plata.

Un grupo de casos de estudio forma la sección final de este volumen. Hennen y sus colegas colaboran en proyectos interdisciplinares en Brasil que abarcan la historia técnica del arte, el tratamiento y la caracterización de materiales. Degrigny y sus colegas desarrollan una herramienta para el diagnóstico en metales patrimoniales. Beckett y Smith toman decisiones de tratamiento basadas en resultados de diagnóstico en la conservación de una pintura de bodegones florales holandeses del siglo XVII. Kyriazi analiza cómo diagnosticar la patología de los bosques petrificados.

The pandemic has presented a 360º unexpected challenge for this publication; we want to convey our gratitude to the authors, not only for their extraordinary contributions, but also for their enormous patience. Last but not least, we would like to thank all those who have worked on this volume (reviewers, translators, editors and designers) and we enthusiastically hope that this book will be a useful resource for educators, researchers and professionals in conservation.

Theodoropoulou y sus colegas evalúan objetos de metal de bronce de Grecia. El volumen termina con un artículo de Burns sobre pasteles no fijados que muestra la complejidad de las preguntas que se hacen en conservación y termina con más preguntas que requieren diagnóstico y que quedan sin resolver. ¡Rompecabezas para futuros profesionales de la disciplina!

La pandemia ha supuesto un desafío inesperado de 360º para esta publicación; queremos transmitir nuestro agradecimiento a los autores, no solo por sus extraordinarias aportaciones, sino también por su enorme paciencia. Por último, pero no menos importante, queremos dar las gracias a todas aquellas personas que han trabajado en el presente volumen (revisores, traductores, editores y diseñadores) y esperamos con entusiasmo que este libro sea un recurso útil para educadores, investigadores y profesionales de la conservación-restauración.

PREFACE
PAST - PRESENT - FUTURE

PRÓLOGO
PASADO - PRESENTE - FUTURO

Jørgen Wadum
Wadum Art Technological Studies – WATS. Denmark
Specialty Advisor Netherlandish Art, Nivaagaard Collection, Denmark

WATS@jorgenwadum.com

It is broadly recognized that the scientific analysis and documentation of materials contributes indispensable information to the comprehension, preservation, and restoration of objects of cultural heritage. The word 'collections research' in present-day museum vocabulary incorporates not only the long-established art historical and historical research of the collections, but also the technical studies which have increasingly proved to be essential to a true understanding and appreciation of heritage objects.

Research into materials, their utilisation and artists' techniques offer vital, new insights into past methodology and artistic technology, for the benefit of preservation and dissemination (Fig. 1). This is crucial for the modern collection keepers who care about the multidisciplinary nature of the field.

Está ampliamente reconocido que el análisis científico y la documentación de los materiales aporta información indispensable para la comprensión, preservación y restauración de objetos del patrimonio cultural. En el vocabulario actual de los museos, el término "investigación de colecciones" incorpora no solo la investigación histórica e histórica del arte de las colecciones, sino también los estudios técnicos que han demostrado ser esenciales para la verdadera comprensión y apreciación de los objetos patrimoniales.

La investigación de los materiales, su utilización y las técnicas de los artistas ofrecen nuevas perspectivas vitales sobre la metodología y la tecnología artística del pasado, en beneficio de la preservación y la difusión (Fig. 1). Esto es crucial para los responsables de las colecciones modernas, que se preocupan por la naturaleza multidisciplinar del área.

Figure 1 | Examining Johannes Vermeer's *Girl with a Pearl Earring* in 1994. Jørgen Wadum (Paintings Conservator, Mauritshuis) and Karin M. Groen (Conservation Scientist, Cultural Heritage Agency of the Netherlands). (Foto: © Mauritshuis).

Figura 1 | Examinando *La joven de la perla* de Johannes Vermeer en 1994. Jørgen Wadum (Conservador-restaurador de pinturas, Mauritshuis) y Karin M. Groen (Científica de la conservación, Agencia de Patrimonio Cultural de los Países Bajos). (Foto: © Mauritshuis).

A conservator-restorer[1] is constantly facing new, unique and complex challenges, when confronted with condition assessments and eventually the treatment of cultural objects which are open to numerous interpretations and possibilities.

Un conservador-restaurador[1] se enfrenta constantemente a retos nuevos, únicos y complejos, cuando se enfrenta a evaluaciones del estado de conservación y, finalmente, al tratamiento de objetos culturales que

[1] The document *The Conservator-Restorer: a Definition of the Profession*, adopted in 1984 by ICOM-CC and successively by ICOM, uses the term 'conservator-restorer' as a compromise, as the same professional is called 'conservator' in English-speaking countries and 'restorer' in those where Romanic and Germanic languages are spoken. In this text, for the sake of simplicity, the word 'conservator' comprises both terms and will be used throughout.

[1] El documento *El conservador-restaurador: una definición de la profesión*, adoptado en 1984 por el ICOM-CC y sucesivamente por el ICOM, acordó utilizar el término 'conservador-restaurador', ya que el mismo profesional se denomina 'conservador' en países angloparlantes y 'restaurador' en aquellos donde se hablan lenguas románicas y germánicas. En este texto, en aras de la simplicidad, la palabra "conservador" comprende ambos términos y se utilizará en todo momento.

Success in caring for multifaceted cultural heritage requires an academically trained professional who is able to perceive the identity of the object, where it originates from, the context in which it was made, and the materials which were employed. Furthermore, this perception should be fused with a similarly sound understanding of the decay mechanisms of the materials and a variety of measures which could be implemented to preserve the object. These qualities can be gleaned from each object or group of objects by means of close scrutiny with the naked eye, through the stereomicroscope, by means of various photographic techniques, or with advanced (preferably non-destructive) scientific analyses. By then placing the results in the broader context of the material and technical development of the artist or craftsman, the documentation reaches a level where the information is sufficient to serve all purposes of understanding and caring for the physical materials which constitute each object. It is useful here to recall the British art historian Anthony Blunt (1907-1983) who once described himself as an 'archaeologist of paintings'.[2]

Past

However, treatment methodologies, fashions or cultural idiosyncrasies of the past coupled with sometimes obscure preferences for interventions in response to the wish of owners, play an important role in deciphering of what is original and what are later, natural or intended alterations or additions. Already in 1926, Moritz Stübel noted the need to write a 'history of conservation' (Stübel, 1926; Stübel, 1937). Indeed, a history of conservation would be of the greatest importance for

[2] From *About us. A short history of the Courtauld* on https://courtauld.ac.uk/about-us/our-history/ (accessed 24 August 2020).

están abiertos a numerosas interpretaciones y posibilidades. El éxito en el cuidado del patrimonio cultural multifacético requiere un profesional con formación académica que sea capaz de percibir la identidad del objeto, de dónde se origina, el contexto en el que se hizo y los materiales que se emplearon. Además, esta percepción debe fusionarse con una comprensión igualmente sólida de los mecanismos de degradación de los materiales y una variedad de medidas que podrían implementarse para preservar el objeto. Estas cualidades se pueden extraer de cada objeto o grupo de objetos mediante un escrutinio minucioso a simple vista, a través del estereomicroscopio, mediante diversas técnicas fotográficas, o con análisis científicos avanzados (preferiblemente no destructivos). Al ubicar los resultados en el contexto más amplio del desarrollo material y técnico del artista o del artesano, la documentación alcanza un nivel en el que la información es suficiente para servir a todos los propósitos de comprensión y cuidado de los materiales físicos que constituyen cada objeto. Es útil recordar aquí al historiador de arte británico Anthony Blunt (1907-1983), quien una vez se describió a sí mismo como un "arqueólogo de la pintura".[2]

Pasado

Sin embargo, las metodologías de tratamiento, las modas o las idiosincrasias culturales del pasado, junto con las a veces oscuras preferencias por las intervenciones en respuesta al deseo de los propietarios, juegan un papel importante en el descifre de lo que es original y lo que son modificaciones o adiciones posteriores, naturales o intencionales. Ya en 1926, Moritz Stübel señaló la necesidad de escribir una "historia de la conservación" (Stübel, 1926; Stübel, 1937). De hecho, una historia de la conservación sería de la mayor importancia para los conservadores, científicos e historiadores del arte por igual,

[2] De *Acerca de nosotros. Una breve historia de Courtauld* en https://courtauld.ac.uk/about-us/our-history/ (consultado el 24 de agosto de 2020).

Figure 2 | Carl C. Andersen, painter-conservator in his studio at the Royal Danish Academy of fine Arts, Copenhagen, ca. 1880. (Foto: © Conservation Dept. archive, SMK).

Figura 2 | Carl C. Andersen, pintor-conservador en su estudio en la Real Academia Danesa de Bellas Artes, Copenhague, ca. 1880. (Foto: © Archivo del Departamento de Conservación, SMK).

conservators, scientists and art historians alike who should understand that, when examining a work of art, the original condition is often partly obscured. Stübel realised that writing such an historical overview would be a difficult as it would entail compiling only fragments of fragments because the men who cleaned and over-cleaned the pictures worked in secret and kept only few records

quienes deberían comprender que, al examinar una obra de arte, el estado original a menudo se oculta parcialmente. Stübel se dio cuenta de que escribir una reseña histórica de este tipo sería difícil, ya que implicaría recopilar solo fragmentos de fragmentos porque los hombres que limpiaron y volvieron a limpiar en exceso las imágenes trabajaban en secreto y conservaban solo unos pocos registros de sus actividades, si es que tenían alguno (Fig. 2).

of their activities if any (Fig. 2) (Stübel, 1926, p. 122).[3] In 1937 he published a brief history of paintings conservation. Fragments of the history of conservation have been published (Marijnissen, 1996), however, it is only since the 1970's that a coordinated initiative was undertaken to document the profession and its history. This is vital for an understanding of the appearance of the objects in holdings.[4]

The way a work of art is cared for is significant for the way the object appears and is perceived by the public. Conservation is also about the necessity of keeping the many-layered documentary evidence that every old or recent artistic object holds. In the future, questions will continue to be posed in connection with new attempts of interpreting the work. Much too often, essential clues have been made incomprehensible or even removed or destroyed during treatment because their meaning and relevance went unrecognised (van de Wetering, 1982).

Exercising 'collections research' including technical studies provides an essential understanding and appreciation of heritage objects. A growing collaboration between the fields of art and science was manifest already by the late 19th century, offering new insights into past methodology and artistic technology. The first museum research laboratory of the world was inaugurated on April 1st 1888 as the Chemisches Labor der Königlichen Museen zu Berlin, now named after its first director, Friedrich Wilhelm Rathgen

(Stübel, 1926, pág. 122).[3] En 1937 publicó una breve historia de la conservación de pinturas. Se han publicado fragmentos de la historia de la conservación (Marijnissen, 1996), sin embargo, solo a partir de la década de 1970 se emprendió una iniciativa coordinada para documentar la profesión y su historia. Esto es vital para comprender la apariencia de los objetos.[4]

La forma en que se cuida una obra de arte es importante por la forma en que el objeto aparece y es percibido por el público. La conservación también se trata de la necesidad de mantener la evidencia documental de múltiples capas que contiene cada objeto artístico antiguo o reciente. En el futuro, se seguirán planteando preguntas en relación con nuevos intentos de interpretación de la obra. Con demasiada frecuencia, las claves esenciales se han vuelto incomprensibles o incluso se han eliminado o destruidos durante el tratamiento porque su significado y relevancia no fueron reconocidos (van de Wetering, 1982).

El ejercicio de la "investigación de colecciones", incluidos los estudios técnicos, proporciona una comprensión y una apreciación esenciales de los objetos patrimoniales. A fines del siglo XIX era evidente la creciente colaboración entre los campos del arte y la ciencia, ofreciendo nuevas perspectivas sobre la metodología y la tecnología artística del pasado. El primer laboratorio de investigación de museos del mundo se inauguró el 1 de abril de 1888 como Chemisches Labor der Königlichen Museen zu Berlin, ahora llamado tras su primer director, Friedrich Wilhelm Rathgen (1862-1942), el Rathgen-Forschungslabor. Hoy en día es una institución líder

[3] "...eine echte Geschichtswissenschaft, die nur bruchstückweise von Bruchstücken berichtet. Denn im Verborgenen haben die Männer gearbeitet, die die Bilder geputzt und verputzt haben." https://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/cicerone1926/0138/image (accessed 12 May 2020).

[4] The *Oral History Project*, established in 1975 under the leadership of Joyce Hill Stoner with the support of the Board of Directors of FAIC, led to the creation of an archive of transcripts of interviews with conservators, conservation scientists, and related professionals. These documents now form an invaluable record on the history of the field. https://www.culturalheritage.org/about-us/foundation/programs/oral-history-project (accessed 12 May 2020).

[3] "... eine echte Geschichtswissenschaft, die nur bruchstückweise von Bruchstücken berichtet. Denn im Verborgenen haben die Männer gearbeitet, die die Bilder geputzt und verputzt haben ". https://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/cicerone1926/0138/image (consultado el 12 de mayo de 2020).

[4] El Proyecto de Historia Oral, establecido en 1975 bajo el liderazgo de Joyce Hill Stoner con el apoyo de la Junta Directiva de FAIC, condujo a la creación de un archivo de transcripciones de entrevistas con conservadores, científicos de la conservación y profesionales relacionados. Estos documentos ahora forman un registro invaluable sobre la historia del campo. https://www.culturalheritage.org/about-us/foundation/programs/oral-history-project (consultado el 12 de mayo de 2020).

(1862-1942), the Rathgen-Forschungslabor. Today it is a leading institution for conservation science, art technology and archaeometry and is part of the National Museums in Berlin. In Munich, the Society for Rational Painting Methods (*Gesellschaft für rationelle Malverfahren*) was founded in 1880. But it was not until the takeover of the institute by Munich's Technical University in 1902 that its continued existence as a Research Institute and Information Office for Painting Techniques (Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik) was temporarily assured. However, in 1937 the "Reichsinstitut für Maltechnik (Doerner Institut)" was founded as the "National Analysis and Research Institute for Colour Technology" with the departments of physical chemistry, painting techniques and art history (Fig. 3). Its director was Professor Max Doerner (1870-1939), who had been appointed to the Academy in 1911 as a teacher of painting techniques and whose book *The Materials of the Artist and Their Use in Painting* had already appeared in its 6th edition by 1938.

In London, The British Museum founded its Research Laboratory in 1921, with Dr. Alexander Scott (1853-1947) appointed its first scientist, soon joined by Dr. Harold J. Plenderleith (1898-1997) in 1924. In Italy, Florence had its first modern restoration laboratory, the Laboratori di Restauri at the Opificio delle Pietre Dure, an institute that was inaugurated in 1932. The Scientific Department at the National Gallery in London was established in 1934 and has become a world leader in the study of the materials and techniques of Western European paintings.

In Paris, the Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) (founded 1998 and located at the Louvre), and its predecessor organisation Service de restauration des musées de France (SRMF), has been the national conservation research centre since the early

en ciencia de la conservación, tecnología del arte y arqueometría y forma parte de los Museos Nacionales de Berlín. En Múnich, la Sociedad de Métodos Racionales de Pintura (Gesellschaft für rationelle Malverfahren) se fundó en 1880. Pero no fue hasta la toma de posesión del instituto por la Universidad Técnica de Múnich en 1902 que se aseguró temporalmente su continuidad como Instituto de Investigación y Oficina de Información para Técnicas Pictóricas (Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik). Sin embargo, en 1937 se fundó el "Reichsinstitut für Maltechnik (Doerner Institut)" como "Instituto Nacional de Análisis e Investigación para la Tecnología del Color" con los departamentos de química física, técnicas pictóricas e historia del arte (Fig. 3). Su director era el profesor Max Doerner (1870-1939), que había sido nombrado en 1911 como profesor de técnicas pictóricas de la Academia y cuyo libro *Los materiales del artista y su uso en la pintura* ya había aparecido en su sexta edición en 1938.

En Londres, el Museo Británico fundó su Laboratorio de Investigación en 1921, y el Dr. Alexander Scott (1853-1947) fue primer científico nombrado, al que pronto se unió el Dr. Harold J. Plenderleith (1898-1997) en 1924. En Italia, Florencia tenía su primer laboratorio de restauración moderno, los Laboratori di Restauri en el Opificio delle Pietre Dure, un instituto que fue inaugurado en 1932. El Departamento Científico de la National Gallery de Londres se estableció en 1934 y se ha convertido en un líder mundial en el estudio de los materiales y técnicas de la pintura de Europa occidental.

En París, el Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) (fundado en 1998 y ubicado en el Louvre), y su organización predecesora Service de Restauration des Musées de France (SRMF), ha sido el centro nacional de investigación en conservación desde principios de la década de 1930. Bélgica abrió su Real Instituto federal y científico para el Patrimonio Cultural (KIK-IRPA) en 1948, mientras

Figure 3 | Paint analytical laboratory at the Reichsinstituts für Maltechnik (Doerner-Institut) in Munich, ca. 1938. (Foto: Hans Roth, © Doerner-Institut).

Figura 3 | Laboratorio analítico de pintura en el Reichsinstituts für Maltechnik (Doerner-Institut) en Munich, ca. 1938. (Foto: Hans Roth, © Doerner-Institut).

1930s. Belgium opened its federal and scientific Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA) in 1948, while in the Netherlands the Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschappen in Amsterdam (now included in the Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (RCE)) was launched in 1963.

que en los Países Bajos el Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschappen en Amsterdam (ahora incluido en el Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (RCE)) se inauguró en 1963.

En los Estados Unidos, Edward W. Forbes (1873-1969), Director del Museo de Arte Fogg de la Universidad de Harvard, fundó el Centro de

In the United States, Edward W. Forbes (1873-1969), Director of the Fogg Art Museum at Harvard University, founded the Centre for Conservation and Technical Studies in 1928, now named the Strauss Center for Conservation and Technical Studies, which is the oldest fine arts conservation treatment, research, and training facility in the country. Several other major research and conservation analytical laboratories in the US were founded during this period, for instance at the Museum of Fine Arts in Boston (1930), at the National Gallery of Art, Washington D.C. (1950), at the Smithsonian Institution, Washington D.C. (1963) and the Getty Conservation Institute, Los Angeles (1985), to name a few. In Canada, the Canadian Conservation Institute was first formed within the National Gallery of Canada in 1957 and became its own entity in 1972 in Ottawa.

The establishment of the above-mentioned institutions was a natural consequence of past centuries where collectors and early museums cared for the objects in ways that today require extensive research to document the original from later additions. The lack of early documentation or even secrecy in the actions and methodologies exercises, often led to misinterpretations of a given object's authenticity or intended appearance, insofar as the intention of a long-departed maker can ever be fully comprehended. The art historian Alois Riegl (1858-1905) exercised the scholastic view that works of art possess certain 'values' that foster interplay between the beholder and the beheld (Kirby Talley, 1996, pp. 18-19). He further argued that historical value emphasises the importance of original condition and is dependent upon it for the degree of its significance. This reciprocity affects perceptions, which in turn can have important consequences regarding conservation and restoration.

Standards reflect how a community see, and want to see, works of art in the context of here and now. This could be called contemporary value and

Conservación y Estudios Técnicos en 1928, ahora llamado Centro Strauss de Conservación y Estudios Técnicos, que es el servicio para el tratamiento, investigación y capacitación en conservación de bellas artes más antigua del país. Durante este período se fundaron otros importantes laboratorios de investigación y análisis de la conservación en los EE. UU., Por ejemplo, en el Museo de Bellas Artes de Boston (1930), en la Galería Nacional de Arte, Washington DC (1950), en la Smithsonian Institution, Washington. DC (1963) y el Getty Conservation Institute, Los Ángeles (1985), por nombrar algunos. En Canadá, el Instituto Canadiense de Conservación se formó por primera vez dentro de la Galería Nacional de Canadá en 1957 y se convirtió en entidad propia en 1972 en Ottawa.

El establecimiento de las instituciones antes mencionadas fue una consecuencia natural de los siglos pasados, en los que los coleccionistas y los primeros museos cuidaron los objetos de manera que hoy en día requieren una amplia investigación para diferenciar el original de adiciones posteriores. La falta de documentación temprana o incluso del secreto en las acciones y metodologías, a menudo condujo a malas interpretaciones de la autenticidad o apariencia pretendida de un objeto dado, en la medida en que la intención de un artista fallecido hace mucho tiempo puede ser comprendida por completo. El historiador del arte Alois Riegl (1858-1905) ejercitó la visión escolástica de que las obras de arte poseen ciertos «valores» que fomentan la interacción entre el espectador y lo contemplado (Kirby Talley, 1996, págs. 18-19). Además, argumentó que el valor histórico enfatiza la importancia del estado original y depende de él por su grado de importancia. Esta reciprocidad afecta las percepciones, algo que a su vez pueden tener importantes consecuencias en cuanto a conservación y restauración.

Los estándares reflejan cómo una comunidad ve y quiere ver las obras de arte en el contexto del aquí y ahora. Esto podría llamarse valor contemporáneo y se opone al valor histórico (Kirby Talley, 1996, p. 21). O como lo

it is opposed to historical value (Kirby Talley, 1996, p. 21). Or as the art critic Heinrich Wölfflin (1864-1945) expressed it, "Every epoch perceives with its own eyes, and nobody will contest its right to do so, but the historian must ask in each case how a thing demands to be seen in itself" (Wölfflin, 1996). Appreciating that different disciplines may glean new and surprising information from artworks that are appreciated by some as purely aesthetic expressions, led the former head of the training of conservator-restorers in Amsterdam, Kirby Talley Jr., in the early nineteen eighties, to describe the emerging emancipation of the conservation discipline and conservation science as 'The Emperor's New Clothes' (Kirby Talley, 1982). Quoting the art historian Bernard Berenson's (1865-1959) assertion that 'every work of art has to be first and foremost a permanent joy and inspiration, and cannot be degraded to serve as document in the history of technique and taste or of civilization in general', written more than 30 years earlier (Berenson, 1979), Kirby Talley argued that scientific research into degradation phenomena and the techniques of the makers should be kept to a minimum; conservators were 'doers' and other scholarly disciplines would perform the 'thinking'. Fortunately, history proved this approach wrong and conservation science and technical art history is currently flourishing more than ever. This is true not only for the benefit of related academic disciplines, but also for those who should benefit the most from these joint efforts, the public.

Present

Routine technical studies of gallery collections have a variety of purposes: a main focus is, in many cases, to determine the artist's original intent. A great number of art objects have altered markedly over the centuries because of the degradation

expresó el crítico de arte Heinrich Wölfflin (1864-1945): "Cada época percibe con sus propios ojos y nadie cuestionará su derecho a hacerlo, pero el historiador debe preguntarse en cada caso cómo una cosa exige ser vista en sí misma"(Wölfflin, 1996). El reconocer que diferentes disciplinas pueden obtener información nueva y sorprendente de obras de arte que algunos aprecian como expresiones puramente estéticas, llevó al ex director de formación de conservadores-restauradores en Ámsterdam, Kirby Talley Jr., a principios de los años ochenta, a describir la emancipación emergente de la disciplina de la conservación y la ciencia de la conservación como 'El traje nuevo del emperador' (Kirby Talley, 1982). Citando la afirmación del historiador del arte Bernard Berenson (1865-1959) de que "toda obra de arte debe ser ante todo un gozo e inspiración permanentes, y no puede degradarse para servir como documento en la historia de la técnica y el gusto o de la civilización en general", escrito más de 30 años antes (Berenson, 1979), Kirby Talley argumentó que la investigación científica sobre los fenómenos de degradación y las técnicas de los creadores debe reducirse al mínimo; los conservadores eran "hacedores" y otras disciplinas académicas llevarían a cabo el "pensamiento". Afortunadamente, la historia demostró que este enfoque era incorrecto y la ciencia de la conservación y la historia técnica del arte están floreciendo más que nunca. Esto es cierto no solo para el beneficio de las disciplinas académicas afines, sino también para aquellos que deberían beneficiarse más de estos esfuerzos conjuntos, el público.

Presente

Los estudios técnicos rutinarios de las colecciones tienen una variedad de propósitos: un enfoque principal es, en muchos casos, determinar la intención original del artista. Un gran número de objetos de arte se han alterado notablemente a lo largo de los siglos debido a la degradación de sus componentes, la falta de estrategias de conservación o, en algunos casos, una restauración

of their components, lack of preservation efforts or, in some cases, inappropriate restoration. Even though the ambition (or option) is not to reconstitute a work of art to a pristine, unaltered state, it is important to realize what the original appearance was intended to be. This is closely linked to the investigation of an object's true state of preservation and possible need of intervention, as well as the choice of treatment approach.

A present-day understanding of the matter described in conservation documentation is dependent on awareness that one must acquire or have adequate knowledge of the context (Wadum, 2012). A present-day visitor could lack the ability to interpret a history painting depicting a swan making love to a woman. This inability may be caused by either the viewer being alien to the images of a culture different from his own, or simply being the child of a civilization that has lost interest in and forgotten its understanding of ancient literature. Similarly conservation documentation may often lose its meaning for a new, non-professional reader in various ways: by being too brief, too packed with jargon or simply formatted without any consistency in vocabulary, so that the text does not transfer the meaning to the reader that was intended when the information was originally put on paper or into a computer. To a reader from outside the conservation profession the information may often carry no meaning at all, which would be comparable to the unfamiliar image of *The Rape of Leda* (Fig. 4) hinted at above (Innes, 1971). However, also within the conservation field conservators often stumble over scribbles on paper or typewritten telegram-style notes that may have several interpretations.

The conservation profession documents not only their actions on objects but also all observations, whether achieved individually or in

inadecuada. Aunque la ambición (u opción) no es reconstituir una obra de arte a un estado prístino e inalterado, es importante darse cuenta de cuál fue la intención que tenía la apariencia original. Esto está estrechamente relacionado con la investigación del verdadero estado de conservación de un objeto y la posible necesidad de intervención, así como con la elección del enfoque de tratamiento.

La comprensión actual del tema descrito en la documentación de conservación depende de la conciencia de que uno debe adquirir o tener un conocimiento adecuado del contexto (Wadum, 2012). Un visitante actual podría carecer de la capacidad de interpretar una pintura histórica que represente a un cisne haciendo el amor con una mujer. Esta incapacidad puede deberse a que el espectador es ajeno a las imágenes de una cultura diferente a la suya o simplemente a ser hijo de una civilización que ha perdido el interés y ha olvidado su comprensión de la literatura antigua. De manera similar, la documentación de conservación a menudo puede perder su significado para un lector nuevo y no profesional de varias maneras: por ser demasiado breve, demasiado llena de jerga o simplemente formateada sin coherencia en el vocabulario, de modo que el texto no transfiera el significado al lector que era lo que se pretendía cuando la información se escribió originalmente en papel o en un ordenador. Para un lector ajeno a la profesión de la conservación, la información a menudo puede no tener ningún significado, lo que sería comparable a la imagen desconocida de *La violación de Leda* (Fig. 4) que se insinúa anteriormente (Innes, 1971). Sin embargo, también dentro del área de la conservación, los conservadores a menudo tropiezan con garabatos en papel o notas mecanografiadas al estilo de un telegrama que pueden tener varias interpretaciones.

La profesión de la conservación documenta no solo sus acciones sobre los objetos, sino también todas las observaciones, ya sean realizadas individualmente o en colaboración con académicos de las ciencias o las humanidades. De esta manera, los museos y los profesionales

Figure 4 | Paolo Veronese, *Leda and the Swan* in the Palace of Fesch Ajaccio, ca. 1585. (© Public domain).

Figura 4 | Paolo Veronese, *Leda y el cisne* en el Palacio de Fesch Ajaccio, ca. 1585. (Dominio público).

collaboration with scholars in the sciences or humanities. In this way, the museums and private practitioners are able to offer stimulating or thought-provoking insights into fascinating aspects of the making and meaning of the past.

As pictorial techniques and materials are often specific to certain artists, workshops, schools or periods, technical information can, in many cases, be used as evidence to support or refute attributions. The comprehensive research around paintings by Rembrandt, his workshop and his circle, which has given rise to technical studies in galleries across the world, is a well-published example of the utility of this research with the aim of defining and demarcating the *oeuvre* of an artist (van Duijn & Noble, 2021).

privados pueden ofrecer ideas estimulantes o que invitan a la reflexión sobre aspectos fascinantes de la creación y el significado del pasado.

Dado que las técnicas y los materiales pictóricos suelen ser específicos de determinados artistas, talleres, escuelas o períodos, la información técnica puede, en muchos casos, utilizarse como prueba para respaldar o refutar atribuciones. La amplia investigación en torno a la pintura de Rembrandt, su taller y su círculo, que ha dado lugar a estudios técnicos en galerías de todo el mundo, es un ejemplo bien publicado de la utilidad de esta investigación con el objetivo de definir y delimitar la obra de un artista (van Duijn & Noble, 2021).

Future

In recent years, the study of artists' materials and techniques has become increasingly important in the domain of art history. Given the impressive results of interdisciplinary research projects, many art historians realize that studying the material composition of art objects results in new questions and answers. However, technical studies demand knowledge and insight that traditional art historical training barely, if at all, provides. It is certainly not an easily accessible terrain for art historians. This discrepancy between the promise of technical art history and the lack of formal training in this field must be addressed by extending the educational practice of art history. Technical art history is an emerging new branch of art history which focuses on an artwork as a physical object: this research area studies the materials, techniques and production methods that went into its making, as well as artist's reflections on the process of creation.

However, due to a lack of facilities and expertise, conservation science has often been somewhat overlooked as compared to the art historical study, though it is generally acknowledged today that one is incomplete and deficient in the absence of the other. Without the two tracks of research forming integral parts of one another, the research becomes one-dimensional. A third component is however missing to ensure a full understanding of the objects in care. The training of conservators to interact fully and carry out research on a comparable level to art historians has been achieved, but in many museums and collections this research activity still needs to be fully implemented and adequate time given for this to take place (Larsen & Krarup Andersen, 2017). The diagnostic activities aiming at understanding the long-term durability of conservation materials not only rely on input from conservators that operate with these materials on

Futuro

En los últimos años, el estudio de los materiales y técnicas de los artistas se ha vuelto cada vez más importante en el dominio de la historia del arte. Dados los impresionantes resultados de los proyectos de investigación interdisciplinares, muchos historiadores del arte se dan cuenta de que el estudio de la composición material de los objetos de arte da lugar a nuevas preguntas y respuestas. Sin embargo, los estudios técnicos exigen un conocimiento y una visión que la formación histórica del arte tradicional apenas proporciona, si es que la proporciona. Ciertamente, no es un terreno de fácil acceso para los historiadores del arte. Esta discrepancia entre la promesa de la historia técnica del arte y la falta de formación formal en este campo debe abordarse ampliando la práctica educativa de la historia del arte. La historia técnica del arte es una nueva rama emergente de la historia del arte que se centra en una obra de arte como objeto físico: esta área de investigación estudia los materiales, técnicas y métodos de producción que intervinieron en su elaboración, así como las reflexiones del artista sobre el proceso de creación.

Sin embargo, debido a la falta de instalaciones y experiencia, la ciencia de la conservación a menudo se ha pasado por alto un poco en comparación con el estudio histórico del arte, aunque hoy en día se reconoce generalmente que una es incompleta y deficiente en ausencia de la otra. Sin las dos vías de investigación que formen parte integral una de la otra, la investigación se vuelve unidimensional. Sin embargo, falta un tercer componente para garantizar una comprensión completa de los objetos que se cuidan. Se ha logrado capacitar a los conservadores para que interactúen plenamente y lleven a cabo investigaciones a un nivel comparable al de los historiadores del arte, pero en muchos museos y colecciones esta actividad de investigación aún debe implementarse por completo y se debe dar el tiempo adecuado para que se lleve a cabo (Larsen & Krarup Andersen, 2017). Las actividades de diagnóstico que tienen como objetivo comprender la durabilidad a largo plazo de los materiales de conservación no solo

a day-to-day basis but also requires a learned dialogue with conservation scientists. As described by Norman Tennant, 'Building on conservator-restorers' increased competence as a result of the role of academic training in conservation, especially in the last three decades, it is clear that an equal dialogue between conservators and scientists becomes the norm, furthermore, that the necessity for embracing art history ensures a true colloquy of not two but three interconnected disciplines' (Tennant, 2013). Diagnosing the often-complex nature of heritage objects, whether art works, bronzes or shipwrecks, will essentially be based on a close interaction amongst conservators, science and art history, what could be called a 'three-legged stool'.

The analysis of certain materials such as pigments, minerals, wood, textiles, stone, glass, and metals, can already be carried out reliably by a range of methods, for instance X-ray based techniques, spectroscopic methods using visible and infrared light, and electron microscopy. Other materials, for example organic compounds, often remain a challenge, in part because of the complexity of the materials, many of them being natural products and mixtures of several compounds and that also undergo changes because of ageing processes.

The techniques used to analyse these materials lack of coherent preservation strategies and standardized protocols for consistent and comparable analyses that would enable effective and reliable determinations based on an ever-increasing amount of data within heritage science.[5] Coping

[5] Heritage Science is the interdisciplinary domain of scientific study of heritage. Heritage Science draws on diverse humanities, sciences, and engineering disciplines. It focuses on enhancing the understanding, care, and sustainable use of heritage so it can enrich people's lives, both today and in the future. Heritage science is an umbrella term encompassing all forms of scientific enquiry into works of man and combined works of nature and man of value to people. More on heritage science can be found on the IPERION HS page: http://www.iperionhs.eu/

dependen de los aportes de los conservadores que operan con estos materiales en el día a día, sino que también requieren un diálogo aprendido con los científicos de la conservación. Como lo describe Norman Tennant, 'A partir de la progresiva competencia de los conservadores-restauradores' como resultado de la formación académica en la conservación-restauración, especialmente en las últimas tres décadas, está claro que el diálogo igualitario entre conservadores y científicos se convierte en la norma, además, que la necesidad de abrazar la historia del arte asegura un verdadero coloquio de no dos sino tres disciplinas interconectadas '(Tennant, 2013). El diagnóstico de la naturaleza a menudo compleja de los objetos patrimoniales, ya sean obras de arte, bronces o restos de un barco naufragado, se basará esencialmente en una estrecha interacción entre los conservadores, la ciencia y la historia del arte, lo que podría llamarse un "taburete de tres patas".

El análisis de ciertos materiales, como pigmentos, minerales, madera, textiles, piedra, vidrio y metales, ya se puede llevar a cabo de manera fiable mediante una variedad de métodos, por ejemplo, técnicas basadas en rayos X, métodos espectroscópicos que usan luz visible e infrarroja, y microscopía electrónica. Otros materiales, por ejemplo, los compuestos orgánicos, a menudo siguen siendo un desafío, en parte debido a la complejidad de los materiales, muchos de ellos son productos naturales y mezclas de varios compuestos y que también sufren cambios debido a los procesos de envejecimiento.

Las técnicas utilizadas para analizar estos materiales carecen de estrategias de preservación coherentes y de protocolos estandarizados para análisis consistentes y comparables que permitan determinaciones efectivas y fiables basadas en una cantidad cada vez mayor de datos dentro de la ciencia del patrimonio.[5] Hacer frente a la

[5] La ciencia del patrimonio es el dominio interdisciplinar del estudio científico del patrimonio. La ciencia del patrimonio se basa en diversas disciplinas de humanidades, ciencias e ingeniería. Se centra en mejorar la comprensión, el cuidado y el uso sostenible del patrimonio para que pueda enriquecer la vida de las personas, tanto hoy como en el futuro. La ciencia del patrimonio es un término general que abarca todas las formas de investigación científica sobre las obras del hombre y las obras

with the multitude of data on an object, artist, or site gathered because of analysis or treatment campaigns by conservation scientists and practicing conservators in tandem is challenging. Further, curators and art historians, who increasingly are incorporating technical studies into their work, produce a multitude of datasets, not to mention that compiled by digital humanities. Taken together, all these different types of data (images, text, and analytical measurements) may inform the way conservation treatment programs are undertaken and how historic, artistic, technological, and cultural interpretations are made. It remains however a challenge to compare all this data often acquired in different formats and by diverse equipment; therefore, the results are more often considered in isolation rather than "taken together".[6] For larger groups of objects or artists' oeuvres, this requires new approaches and skills in data management, yet for single works of art, this may be overcome. An example of how large amounts of data from several comparable objects were analysed and yielded surprising results is illustrated by using weave maps to study Vermeer's canvases (Johnson, 2017). New relationships between individual paintings could be established, fuelling art historical reconsiderations on the dating of Vermeer's works and the interrelated materiality among works thought to be further apart in time (Fig. 5).

Another project where the management of big data compiled by a large group of scientists scattered over several institutions, cities and continents was recently presented within the *Girl in the Spotlight* project (Vandivere, 2020). The goal was to employ

multitud de datos sobre un objeto, artista o sitio recopilados debido a campañas de análisis o tratamiento por parte de científicos de la conservación y conservadores que trabajan conjuntamente es un reto. Además, los comisarios e historiadores del arte, que incorporan cada vez más estudios técnicos a su trabajo, producen una multitud de conjuntos de datos, sin mencionar el compilado por las humanidades digitales. En conjunto, todos estos diferentes tipos de datos (imágenes, texto y mediciones analíticas) pueden informar la forma en que se llevan a cabo los programas de tratamiento de conservación y cómo se realizan las interpretaciones históricas, artísticas, tecnológicas y culturales. Sin embargo, sigue siendo un reto comparar todos estos datos, a menudo adquiridos en diferentes formatos y con diversos equipos; por lo tanto, los resultados se consideran más a menudo de forma aislada que "tomados en conjunto".[6] Para grupos más grandes de objetos u obras de artistas, esto requiere nuevos enfoques y habilidades en la gestión de datos, pero para obras de arte individuales, esto puede superarse. Un ejemplo de cómo se analizaron grandes cantidades de datos de varios objetos comparables y arrojaron resultados sorprendentes es el uso de mapas de tejido para estudiar los lienzos de Vermeer (Johnson, 2017). Se podrían establecer nuevas relaciones entre pinturas individuales, alimentando reconsideraciones históricas del arte sobre la datación de las obras de Vermeer y la materialidad interrelacionada entre obras que se cree que están más alejadas en el tiempo (Fig. 5).

Otro proyecto donde la gestión de *big data* recopilada por un nutrido grupo de científicos repartidos por varias instituciones, ciudades y continentes fue presentado recientemente dentro del proyecto *Girl in the Spotlight* (Vandivere, 2020). El objetivo era emplear el equipo más

[6] Data Integration for Conservation Science (DISCO) seeks to improve the ways scientific and technical studies contribute to the conservation and understanding of works of art through the development of open-source software that will integrate conservation science data by facilitating better management, extraction and sharing practices.

combinadas de la naturaleza y el hombre de valor para las personas. Puede encontrar más información sobre la ciencia del patrimonio en la página de IPERION HS: http://www.iperionhs.eu/

[6] La Integración de Datos para la Ciencia de la Conservación (DISCO) busca mejorar las formas en que los estudios científicos y técnicos contribuyen a la conservación y comprensión de las obras de arte a través del desarrollo de software de código abierto que integrará los datos de la ciencia de la conservación al facilitar una mejor gestión, extracción y prácticas de intercambio.

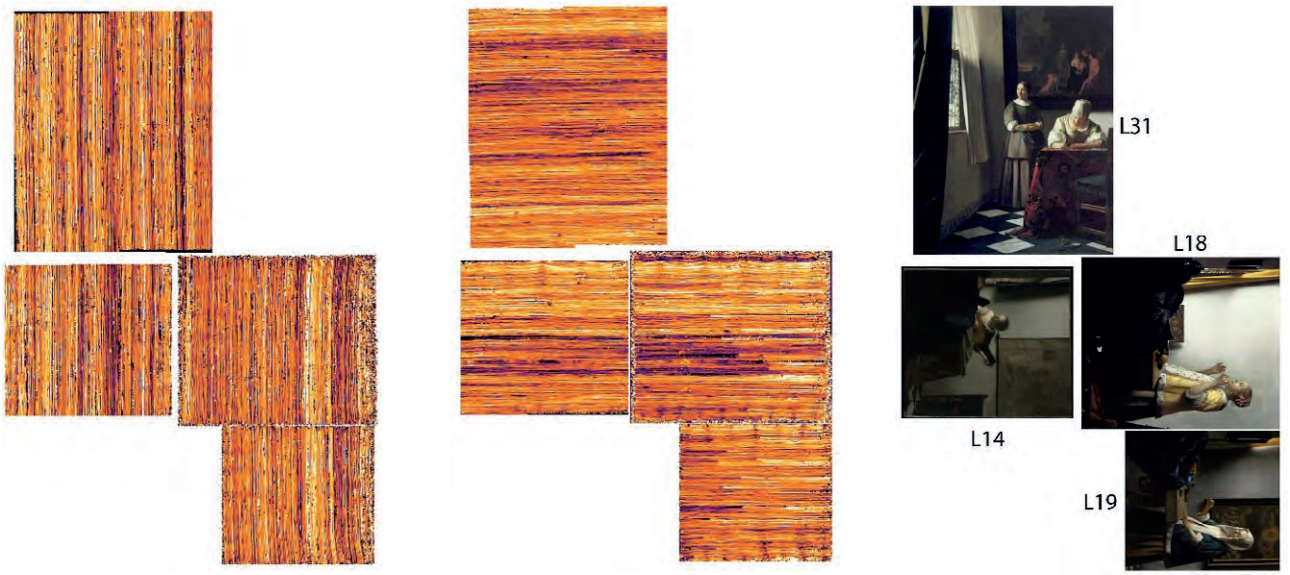


Figure 5 | Weave matches for four paintings by Johannes Vermeer that were dated within the date range 1662-1671. Copyright © 2020 - RKD Monographs.

- *A Lady Writing a Letter with Her Maid* (L31), National Gallery of Ireland, Dublin. Date range: 1670-1671
- *Woman with a Pearl Necklace* (L18), Gemäldegalerie, Staatliche Museen zu Berlin. Date range: 1662-1665
- *Woman with a Lute* (L14), The Metropolitan Museum of Art, New York. Date range: 1662-1665
- *Woman with a Balance* (L19), National Gallery of Art, Washington DC. Date range: 1663-1664.

Figura 5 | Coincidencias de tejido para cuatro pinturas de Johannes Vermeer que fueron fechadas entre 1662-1671. Copyright © 2020 - Monografías RKD.

- *Una dama escribiendo una carta con su doncella* (L31), Galería Nacional de Irlanda, Dublín. Rango de fechas: 1670-1671.
- *Mujer con collar de perlas* (L18), Gemäldegalerie, Staatliche Museen zu Berlin. Rango de fechas: 1662-1665.
- *Mujer con laúd* (L14), Museo Metropolitano de Arte, Nueva York. Rango de fechas: 1662-1665.
- *Mujer con equilibrio* (L19), Galería Nacional de Arte, Washington DC. Rango de fechas: 1663-1664.

the most novel, highly technical equipment to document the current condition of the painting in order to find out more about the materials and techniques that Vermeer used to create this masterpiece. The sheer size of the data storage required to house information on this single object is astronomic and close to 6 TB, including a Hirox digital microscopy image at 35x composed of 10 billion pixels.[7]

novedoso y altamente técnico para documentar el estado actual de la pintura con el fin de obtener más información sobre los materiales y técnicas que Vermeer utilizó para crear esta obra maestra. El gran tamaño del almacenamiento de datos requerido para albergar información sobre este único objeto es astronómico y cercano a los 6 TB, incluida una imagen de microscopía digital Hirox a 35x compuesta por 10 mil millones de píxeles.[7]

[7] See the Hirox digital microscopy image here: https://www.micro-pano.com/pearl/

[7] Véase la imagen de microscopía digital de Hirox aquí: https://www.micro-pano.com/pearl/

Epilogue

The scientific analysis of art objects is a challenging discipline. As this volume of 360° shows, the materials used to create art in the past are seldom unadulterated, well-defined chemical compounds that lend themselves to simple scientific analysis. Often, inorganic pigments were, for instance, produced from raw minerals with different compositions and impurities based on their place of origin. Organic materials, used to make dye stuffs or binding media for paintings, and coatings or varnishes were obtained by processing natural materials, ranging from plants and insects to animal bones and skins. These materials were often of low purity and were frequently combined in the creation of the artwork, forming compounds that present a great number of analytical problems.

The preservation issues of contemporary art are among the most pressing in the field. Despite artworks from the past fifty years having a relatively young age, these works present substantial conservation challenges. Apart from the obvious treatment scenarios required after accidental damage or vandalism, either of which could occur from the very moment a work of art is completed, several other factors specific to these works generate a need for conservation research. The range of materials used to create modern and contemporary art is overwhelming. In order to keep all of these materials in the best possible state for as long as possible, each of them needs to be studied and identified before the signs of deterioration are apparent, so that the best methods for preventing or delaying deterioration or change can be determined. Many modern materials are inherently unstable and show signs of decay within five to thirty years of acquisition, such as the early cellulosic plastics sometimes used in twentieth-century sculpture (Shashoua, 2008). This means that works

Epílogo

El análisis científico de los objetos de arte es una disciplina desafiante. Como muestra este volumen de 360°, los materiales utilizados para crear arte en el pasado rara vez son compuestos químicos bien definidos y sin adulterar que se prestan a un análisis científico simple. A menudo, los pigmentos inorgánicos se producían, por ejemplo, a partir de minerales crudos con diferentes composiciones e impurezas según su lugar de origen. Los materiales orgánicos, utilizados para hacer tintes o medios aglutinantes para pinturas, y revestimientos o barnices, se obtuvieron mediante el procesado de materiales naturales, desde plantas e insectos hasta huesos y pieles de animales. Estos materiales eran a menudo de baja pureza y con frecuencia se combinaban en la creación de la obra de arte, formando compuestos que presentan una gran cantidad de problemas analíticos.

Los problemas de preservación del arte contemporáneo se encuentran entre los más urgentes en este campo. A pesar de que las obras de arte de los últimos cincuenta años tienen una edad relativamente joven, estas obras presentan importantes retos de conservación. Aparte de los escenarios de tratamiento obvios requeridos después de un daño accidental o vandálico, cualquiera de los cuales podría ocurrir desde el momento en que se completa una obra de arte, otros tantos factores propios de estas obras generan una necesidad de investigación en conservación. La variedad de materiales utilizados para crear arte moderno y contemporáneo es abrumadora. Para mantener todos estos materiales en el mejor estado posible durante el mayor tiempo posible, cada uno de ellos debe ser estudiado e identificado antes de que los signos de deterioro sean evidentes, de modo que puedan determinarse los mejores métodos para prevenir o retrasar el deterioro o el cambio. Muchos materiales modernos son inherentemente inestables y muestran signos de deterioro en los cinco a treinta años posteriores a su adquisición, como los primeros plásticos celulósicos que a veces se utilizan en la escultura del siglo XX (Shashoua, 2008).

of art that are only a few decades old may already be candidates for drastic intervention (Hummelen & Sille, 2005). Contemporary artists are highly experimental in their use of materials, often to such a degree that the deployment of fragile, ephemeral, degradable, and period-specific materials has become a prominent characteristic of the art of today. As a result, several art objects from the latest decades no longer exist in their original form: they have either degraded severely, are in the process of change and decay, or have been entirely or partly remade in more recent forms of their original materials.

To meet these challenges, heritage scientists will need to advance analytical instruments and methods. Ultimately, the aim of heritage scientists, in its broadest sense, is to preserve and generate a deeper understanding of methods and materials of the past through advanced research on works of art in museums. Based on analysis by both traditional and the most recent methods and equipment, the results from documentation and research carried out on heritage objects will be part of an interdisciplinary effort to answer questions regarding the interpretation and understanding of the collections. Importantly, these activities will advance not only a scholarly understanding, but also contribute to the public appreciation of the collections.

Viewed in the context of history, the preservation of the cultural past, tangible as well as intangible, has been depending rather on accident than decision. Whether the objects in the future survive by chance or design, the survival of documentation about culture is likely to become increasingly important to tourism, which involves a growing segment of the population (Ross, 2000). The competitiveness of research in cultural heritage and its conservation clearly reflects the extraordinary meaning cultural heritage has for our community

Esto significa que las obras de arte que tienen solo unas pocas décadas ya pueden ser candidatas a una intervención drástica (Hummelen & Sille, 2005). Los artistas contemporáneos son muy experimentales en el uso de materiales, a menudo hasta tal punto que el despliegue de materiales frágiles, efímeros, degradables y específicos de un período se ha convertido en una característica destacada del arte de hoy. Como resultado, varios objetos de arte de las últimas décadas ya no existen en su forma original: o se han degradado severamente, están en proceso de cambio y degradación, o han sido rehechos total o parcialmente en formas más recientes de sus materiales originales.

Para hacer frente a estos retos, los científicos del patrimonio deberán desarrollar instrumentos y métodos analíticos. En última instancia, el objetivo de los científicos del patrimonio, en su sentido más amplio, es preservar y generar una comprensión más profunda de los métodos y materiales del pasado a través de la investigación avanzada sobre las obras de arte en los museos. Basados en el análisis de los métodos y equipos tradicionales y los más recientes, los resultados de la documentación y la investigación llevada a cabo sobre los objetos patrimoniales formarán parte de un esfuerzo interdisciplinar para responder a las preguntas sobre la interpretación y comprensión de las colecciones. Es importante destacar que estas actividades promoverán no solo la comprensión académica, sino que también contribuirán a la apreciación pública de las colecciones.

Visto en el contexto de la historia, la preservación del pasado cultural, tanto tangible como intangible, ha dependido más de un accidente que de una decisión. Ya sea que los objetos en el futuro sobrevivan por casualidad o por diseño, es probable que la supervivencia de la documentación sobre la cultura se vuelva cada vez más importante para el turismo, que involucra a un segmento creciente de la población (Ross, 2000). La competitividad de la investigación en patrimonio cultural y su conservación refleja claramente el significado extraordinario que

and for its development. This has an impact especially on the sustainable development of tourism, itself one of the most dynamic industries. Every year museums attract millions of visitors from all over the world, and increasingly from Asian countries.[8] Protection and conservation-restoration treatments can strongly increase the public interest in art, as was seen, for example, after the restoration of the Sistine Chapel in Rome, the Johannes Vermeer paintings in the Netherlands, and most recently, at the Staatliche Kunstsammlungen in Dresden.[9] The public treatment (2007-2008) at the National Gallery of Denmark (SMK) of the majestic and complex painting by the renowned 16th-century Antwerp artist Jacob Jordaens attracted many visitors, as will the forthcoming open conservation studios at the Fundació "la Caixa" and Joan Miró Foundation and the sharing of the intricate work done to preserve the Miró-tapestries.[10]

By diagnosing past actions, being critical and fully aware of current approaches and avoiding bias interpretations, better opportunities can be shaped for future researchers within all fields of heritage science, in visualising not only the complexity of objects and materials but also what happened to their changing appearance before, during, and after recent interventions. The result, which is more than the sum of the single components, will mesmerize an increasing number of spectators with a variety of cultural backgrounds from around the globe.

tiene el patrimonio cultural para nuestra comunidad y para su desarrollo. Esto tiene un impacto especialmente en el desarrollo sostenible del turismo, en sí mismo una de las industrias más dinámicas. Cada año, los museos atraen a millones de visitantes de todo el mundo y, cada vez más, de países asiáticos.[8] Los tratamientos de protección y conservación-restauración pueden aumentar considerablemente el interés del público por el arte, como se vio, por ejemplo, después de la restauración de la Capilla Sixtina en Roma, las pinturas de Johannes Vermeer en los Países Bajos y, más recientemente, en la Staatliche Kunstsammlungen en Dresde.[9] El tratamiento público (2007-2008) en la Galería Nacional de Dinamarca (SMK) de la majestuosa y compleja pintura del renombrado artista de Amberes del siglo XVI Jacob Jordaens atrajo a muchos visitantes, al igual que los estudios de conservación que se abrirán próximamente en la Fundació La Caixa y la Fundación Joan Miró y la puesta en común del intrincado trabajo realizado para preservar los tapices de Miró.[10]

Al diagnosticar acciones pasadas, ser crítico y plenamente consciente de los enfoques actuales y evitar interpretaciones sesgadas, se pueden generar mejores oportunidades para los futuros investigadores en todos los campos de la ciencia del patrimonio, al visualizar no solo la complejidad de los objetos y materiales, sino también lo que sucedió con sus cambios de apariencia antes, durante y después de intervenciones recientes. El resultado, que es más que la suma de los componentes individuales, hipnotizará a un número cada vez mayor de espectadores con una variedad de orígenes culturales de todo el mundo.

[8] The European Travel Commission in their February 2019 report: *Chinese Tourists Flock To Europe. Increase confirms success of EU-China Tourism Year*. See https://etc-corporate.org/uploads/2019/03/Chinese_Tourists_Flock_to_Europe.pdf (accessed 5 September 2021).

[9] See the exhibition, *Johannes Vermeer. On Reflection* (10 Sep 2021-2 Jan 2022) and the associated webpages: https://gemaeldegalerie.skd.museum/en/research/vermeer/ (accessed 5 September 2021).

[10] See https://www.youtube.com/watch?v=ZibOoUTIG-M (accessed 5 September 2021).

[8] La Comisión Europea de Viajes en su informe de febrero de 2019: Los turistas chinos acuden en masa a Europa. El aumento confirma el éxito del Año del Turismo UE-China. Véase https://etc-corporate.org/uploads/2019/03/Chinese_Tourists_Flock_to_Europe.pdf (consultado el 5 de septiembre de 2021).

[9] Véase la exposición, Johannes Vermeer. On Reflection (10 de septiembre de 2021-2 de enero de 2022) y las páginas web asociadas: https://gemaeldegalerie.skd.museum/en/research/vermeer/ (consultado el 5 de septiembre de 2021).

[10] Véase https://www.youtube.com/watch?v=ZibOoUTIG-M (consultado el 5 de septiembre de 2021).

References | Bibliografía

Berenson, B. (1948). *Aesthetics and History in the Visual Arts* (reprinted 1979). New York.

Hummelen Y. & Sillé, D. (Eds.). (2005). *Modern Art: Who Cares?* Archetype Publications.

Innes, M.M. (1971). *The metamorphoses of Ovid* (A translation with an introduction). Harmondsworth.

Johnson Jr., C.R. (Ed.). (2020). Counting Vermeer: Using Weave Maps to Study Vermeer's Canvases. *RKD Studies, The Hague*. http://countingvermeer.rkdmonographs.nl/ (accessed 12 May 2020).

Kirby Talley Jr., M. (1982). Bemerkungen zu zeitgenössischen Tendenzen in der Kunstgesichte und in der Restaurierungspraxis: Des Kaisers neue Kleider. In *Maltechnik Restauro II* (pp. 103-111).

Kirby Talley Jr., M. (1996). Introduction to part I – The Eye's Caress: Looking, Appreciation, and Connoisseurship. In N. Stanley Price, M. Kirby Talley Jr., & A. Malacca Vicar (Eds.), *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage*. Getty Conservation Institute, Los Angeles.

Larsen, R. & Krarup Andersen, C. (2017). Research as an integral part of conservation- restoration education. In *CeROArt*. https://doi.org/10.4000/ceroart.5029.

Marijnissen, R.H. (1996). Degradation, Conservation, and Restoration of Works of Art: Historical Overview. In N. Stanley Price, M. Kirby Talley Jr. & A. Melucco Vaccaro (Eds.), *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage* (pp. 275-280), Getty Conservation Institute, Los Angeles.

Ross, S. (2000). Changing Trains at Wigan: Digital Preservation and the Future of Scholarship. In *National Preservation Office, Occasional Papers*, University of Glasgow. http://www.leeds.ac.uk/cedars/OTHER/SRoss.htm

Shashoua, Y. (2008). *Conservation of Plastics. Materials science, degradation and preservation*. Butterworth-Heinemann.

Stübel, M. (1926). Gemälderestaurationen im 18. Jahrhundert. In *Der Cicerone* (XVIII, pp. 125-130), Halbmonatsschrift für Künstler, Kunstfreunde und Sammler. https://doi.org/10.11588/diglit.41317#0138 (accessed 12 May 2020).

Stübel, M. (1937).Gemälderestaurationen und ihre Geschichte. *Museumskunde* 9(2-3) pp. 51-60.

Tennant, N. (2013). Conservation science…or science for conservation? In *Managers of Decay. Conservation and Restoration* (pp. 23-29), University of Amsterdam.

van de Wetering, E. (1982). Die Oberfläche der Dinge und der museale Stil. *Maltechnik Restauro II*, pp. 98-102.

van Duijn, E. & Noble, P. (Eds.). (2021). *Rembrandt Conservation Histories*. London.

Vandivere, A. (Ed.). (2020). The Girl in the Spotlight: A technical re-examination of Vermeer's Girl with a Pearl Earring. *Heritage Science*, SpringerOpen. https://doi.org/10.1186/s40494-020-00370-7

Wadum, J. (2012). Discoursing Objects - The Multiple Faces of Conservation Documentation. *Kermes. La revista del restauro* (85), pp. 33-38.

Wölfflin, H. (1996). Principles of Art History. In N. Stanley Price, M. Kirby Talley Jr. & A. Melucco Vaccaro (Eds.), *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage* (p.94), Getty Conservation Institute, Los Angeles.

CONSERVATION 360°

FUNDAMENTALS

FUNDAMENTOS

Graeme Barraclough, Chief Conservator, Courtauld Gallery discussing the structural treatment of Sandro Botticelli's *Holy Trinity* panel with staff and students in conservation. Photo: © Courtauld.

Graeme Barraclough, Conservador Jefe, Galería Courtauld discutiendo el tratamiento estructural de la tabla de la Santísima Trinidad *de Sandro Botticelli con el personal y los estudiantes de conservación. Foto: © Courtauld.*

DIAGNOSTICS, EDUCATION OF PAINTING CONSERVATORS AND DECISION-MAKING IN PAINTING CONSERVATION

DIAGNÓSTICO, FORMACIÓN DE CONSERVADORES DE PINTURA Y TOMA DE DECISIONES EN LA CONSERVACIÓN DE PINTURA

Aviva Burnstock
The Courtauld, United Kingdom
Aviva.Burnstock@courtauld.ac.uk

Introduction

A professional education in the conservation of easel paintings with a view to providing graduates with the competence to prepare them for work at the highest level in museums, galleries and in the private sector presents many challenges. Even the specialised field of the conservation of western paintings, created from the 1200s to the present and made for different purposes, materials, techniques, condition and physical history, places enormous demands on the few select students dedicated to education in easel painting conservation. The delivery of professional education in conservation requires a wide range of academic, technical and practical skills and knowledge to enable graduates to identify key issues, evaluate options, and make a

Introducción

Una formación profesional en conservación de pintura de caballete encaminada a proporcionar a los graduados las competencias que les prepare para trabajar al más alto nivel en museos, galerías y en el sector privado presenta muchos retos. Incluso la especialidad de conservación de pintura occidental, creada entre el año 1200 hasta la actualidad y realizada con diferentes intenciones, materiales, técnicas, estado de conservación e historia física, plantea enormes exigencias a los pocos y selectos estudiantes dedicados a la formación en conservación de pinturas de caballete. La educación profesional en conservación requiere una amplia gama de habilidades y conocimientos académicos, técnicos y prácticos que permitan a los graduados identificar los problemas clave, evaluar las opciones y argumentar un enfoque de tratamiento, seguido de

case for an approach to treatment, followed by the skills and judgment to carry out the intervention or preventive practices to achieve these goals. The first stages of this process, investigation, interpretation and an awareness of relative values, are fundamental to conservation education and form the basis of good practice. These elements provide a framework to enable decision-making and a case for treatment. The means by which this is achieved as part of the graduate education of easel painting conservators is the subject of this introduction, with an emphasis on evaluation and decision-making. The integration of theoretical or conceptual elements with practical experience, together with student-led investigations that develop the ability to identify and formulate questions, undertake and interpret relevant research and reflectively evaluate the results that deliver key skills in conservation education is the ideal. The importance of assessing relative values in diagnostics and collaboration between experts in different disciplines are emphasized with reference to examples of treatment decision-making in published case studies.

Education

Diagnostics is considered here to include the identification of key criteria that enable the conservator to evaluate and make a proposal for an approach to treatment (preventive and/or interventive), storage and display. The approach or goals for treatment derive from decisions about the history of the work and the values it embodies, and consideration of practical means to achieve the treatment goals. The means by which this is implemented in the curriculum is introduced here, with emphasis on the importance of a combination of student-led application of theoretical learning and practical studio work on paintings for which the student is responsible. The expectation is that, as

las habilidades y el juicio crítico para llevar a cabo la intervención o las prácticas preventivas para lograr estos objetivos. Las primeras etapas de este proceso, la investigación, la interpretación y la concienciación de los valores relacionados, son fundamentales para la educación en materia de conservación y constituyen la base de las buenas prácticas. Estos elementos proporcionan un marco que permite la toma de decisiones y la justificación del tratamiento. Los medios por los que se consigue esto como parte de la formación de postgrado de los conservadores de pintura de caballete es el tema de esta introducción, enfatizando la evaluación y la toma de decisiones. El ideal consiste en integrar los elementos teóricos o conceptuales con la experiencia práctica, junto con investigaciones dirigidas por los estudiantes que desarrollen la capacidad de identificar y formular preguntas, emprender e interpretar la investigación pertinente y evaluar de forma reflexiva los resultados que aportan habilidades clave en la educación de la conservación. En este texto se hace especial hincapié en la importancia de evaluar los valores relativos en los diagnósticos y de la colaboración entre expertos de diferentes disciplinas, y se muestran diferentes ejemplos de toma de decisiones en casos de estudio publicados.

Educación

Se considera que el diagnóstico incluye la identificación de los criterios clave que permiten al conservador evaluar y proponer un tratamiento (preventivo y/o interventivo), el almacenamiento y la exposición. El acercamiento o los objetivos del tratamiento se derivan de las decisiones sobre la historia de la obra y los valores que ésta encarna, y de la consideración de los medios prácticos para alcanzar los objetivos del tratamiento. Aquí se introduce el medio por el cual esto se implementa en el plan de estudios, enfatizando la importancia de combinar la aplicación del aprendizaje teórico dirigido por el estudiante junto con el trabajo práctico en las pinturas de las que el estudiante es responsable. Se espera que, como parte de los estudios de posgrado, los estudiantes

Figure 1 | A postgraduate student in easel painting conservation at the Courtauld cleaning a painting. © Courtauld.

Figura 1 | Un estudiante de posgrado en conservación de pintura de caballete en The Courtauld limpiando una pintura. © Courtauld.

part of graduate studies, students undertake for themselves the important interdisciplinary areas of research that include historical, technical and analytical investigations.

By necessity graduate education programs have limited duration, usually between three and four years full time, in which it is impossible to cover the full range of practical skills and experience that may be encountered in the life of a professional conservator. Close engagement with paintings produced in a wide range of cultures and purposes, using complex materials and techniques with different physical histories, is one of the delightful aspects of the profession. Students may come to graduate education with first degrees in humanities, typically art history or fine art, while fewer have a degree in science or other subjects. The cohort that includes students from diverse backgrounds presents advantages in the opportunity to provide support in collaborative work in the studio and classroom, and the development of teamwork that is critical for conservation professionals.

As conservators do not work in isolation, the design of programs of graduate-level education need to be regularly revised and reviewed in the light of the changing role of the conservator in wider fields of employment, where resources, collaboration, and changing values of stakeholders are important to consider, together with the context and environment of paintings. Dialogue between experts from different disciplines, for example, curators and caretakers of the works, historians and scientists is vital in the pursuit of mutual understanding and engagement with the work of art to be conserved, and is thus central to education in conservation.

Education must consider not only fundamental ethical principles but also facilitate the openness to and awareness of considerations of working in

desarrollen por sí mismos las importantes áreas interdisciplinares de investigación que incluyen investigaciones históricas, técnicas y analíticas.

Por necesidad, los programas de formación de grado tienen una duración limitada, normalmente entre tres y cuatro años a tiempo completo, en los que es imposible abarcar toda la gama de capacidades y experiencias prácticas que puede necesitar un conservador-restaurador profesional. El contacto directo con las pinturas que se produce en una gama diversa de culturas e intencionalidades, utilizando materiales y técnicas complejas con diferentes historias físicas, es uno de los aspectos más fascinantes de la profesión. Los estudiantes pueden llegar a los estudios de posgrado con una titulación previa en humanidades, normalmente historia del arte o bellas artes, siendo minoría los que tienen una titulación en ciencias u otras materias. Un grupo que incluye a estudiantes con diversos orígenes presenta ventajas por la oportunidad de proporcionar apoyo en el trabajo colaborativo de taller y en el aula, y el desarrollo del trabajo en equipo que es fundamental para los profesionales de la conservación.

Dado que los conservadores no trabajan de forma aislada, el diseño de los planes de estudios debe revisarse y examinarse periódicamente a la luz del papel cambiante del conservador en los ámbitos laborales más amplios, en los que es importante tener en cuenta los recursos, la colaboración y los valores cambiantes de las partes interesadas, junto con el contexto y el entorno de las pinturas. El diálogo entre expertos de diferentes disciplinas, por ejemplo, comisarios y cuidadores de las obras, historiadores y científicos, es vital para la búsqueda de la comprensión mutua y el compromiso con la obra de arte que se va a conservar y, por tanto, es fundamental para la formación en conservación.

La formación debe tener en cuenta no solo los principios éticos fundamentales, sino también facilitar la apertura y la concienciación sobre las consideraciones del

a wide range of international and culturally varied environments. While studio practice of paintings sourced from the United Kingdom may demonstrate a limited range of regional preferences, priorities and values, the wider issues may be considered using examples of international projects and how diagnoses were made for important works of art. Visits to national and international galleries, studios, and other institutions for conservation education are important to inform this area of understanding. Fundamental to professional development is continued relationships with paintings by close looking, questioning, and engagement with research that identifies the many questions that complex works of art pose for conservation, display, transport and storage.

At The Courtauld, students undertaking the three-year, full-time graduate education in easel painting conservation are assigned paintings to conserve from the second semester of their first year, for which they are individually responsible from receipt to completion. They are required from the outset to assess the condition of the painting, review extant documentation and treatment history, consider the current and historical context, investigate the materials and methods used for the original and identify additions. This involves a combination of research skills in art history, technical examination and an understanding of deterioration and the effects of the environment on painting materials. Consideration of the current condition of similar works is important, and how they have been interpreted and displayed to reflect their original purpose and changes that the works have undergone since their creation. Assessments are carried out before designing strategies for treatment and the formation of treatment aims, followed by interventions that are appropriate to achieving the aesthetic and preventive goals.

trabajo en una gama amplia de entornos internacionales y culturalmente variados. Mientras que la práctica de taller de pinturas procedentes del Reino Unido puede mostrar una gama limitada de preferencias, prioridades y valores regionales, las cuestiones más amplias pueden considerarse utilizando ejemplos de proyectos internacionales y de cómo se realizaron los diagnósticos de obras de arte importantes. Son importantes también las visitas a galerías nacionales e internacionales, a talleres y a otras instituciones en la formación en conservación para la comprensión de esta área de conocimiento. Es fundamental para el desarrollo profesional la relación continuada con las pinturas mediante la mirada atenta, el cuestionamiento y el compromiso con la investigación que identifica las numerosas cuestiones que las complejas obras de arte plantean para su conservación, exposición, transporte y almacenamiento.

En el Courtauld, a los estudiantes que cursan los tres años de estudios de postgrado a tiempo completo en conservación de pinturas de caballete, se les asignan pinturas para tartar desde el segundo semestre de su primer año, de las que son responsables individualmente desde su recepción hasta su finalización. Desde el principio se les pide que evalúen el estado de conservación de la pintura, que revisen la documentación existente y el historial de tratamiento, que consideren el contexto actual e histórico, que investiguen los materiales y métodos utilizados para el original y que identifiquen los añadidos. Esto implica una combinación de conocimientos de investigación en historia del arte, examen técnico y comprensión del deterioro y de los efectos del entorno en los materiales pictóricos. Es importante tener en cuenta el estado actual de obras similares y cómo se han interpretado y expuesto para reflejar su propósito original y los cambios que han sufrido las obras desde su creación. Se llevan a cabo las evaluaciones antes de diseñar las estrategias de tratamiento y la formación de los objetivos del mismo, seguidos de las intervenciones adecuadas para lograr los objetivos estéticos y preventivos.

This responsibility is great, in particular for students who may have had little previous experience in object-based study, however graduates are typically intelligent, visually engaged and practical individuals who have in common an ability to absorb new ideas when introductions to theory is closely followed by hands-on, practical application. This includes, for example, with reference to technical examination, learning to recognize elements of the surface and sub-structure of a painting using non-invasive methods such as microscopy, to take key-stage photographs that illustrate the condition of a painting; to interpret an X-radiograph to take and understand the difference between what is revealed by an infrared photograph and a system like the Optical, Spectroscopic, and Infrared Remote Imaging System (OSIRIS) camera, and recognize which elements of the condition of a painting is evident or obscured in ultraviolet light (UV).

The importance of understanding the technique and condition of a painting before embarking on a treatment may include characterisation of the condition of the support, ground, paint and superficial layers, both original and added, and an assessment the extent of paint loss and abrasion that presents particular challenges for current methods of technical study.

Further choices and challenges for interpretation of technical analysis include understanding the inferences made about the use of materials using non-invasive, non-sampling spot techniques such as X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-ray Diffraction (XRD). This necessitates an understanding of the limitations of the methods and experience in interpretation of complex data. While this may be beyond the capability of most students to master in three years of study, it is important that they are able to identify questions

Esta responsabilidad es magnífica, en particular para los estudiantes que pueden haber tenido poca experiencia previa en el estudio basado en objetos, sin embargo, los graduados son por lo general individuos inteligentes, visualmente comprometidos y prácticos, que tienen en común la capacidad de absorber nuevas ideas cuando la introducción a la teoría va seguida de cerca por la aplicación práctica. Esto incluye, por ejemplo, con referencia al examen técnico, aprender a reconocer los elementos de la superficie y la subestructura de una pintura utilizando métodos no invasivos como la microscopía, tomar fotografías de etapas clave que ilustren el estado de una pintura; interpretar una radiografía para tomar y comprender la diferencia entre lo que revela una fotografía infrarroja y un sistema como la cámara del Sistema de Imágenes Remotas Ópticas, Espectroscópicas e Infrarrojas (OSIRIS), y reconocer qué elementos del estado de una pintura son evidentes o están ocultos en la luz ultravioleta (UV).

La importancia de comprender la técnica y el estado de conservación de una pintura antes de emprender un tratamiento puede incluir la caracterización del estado del soporte, preparación, pintura y capas superficiales, tanto originales como añadidas, así como la evaluación del grado de pérdida y abrasión de la pintura, que plantea retos particulares para los métodos actuales de estudio técnico.

Otras opciones y retos para la interpretación de los análisis técnicos incluyen la comprensión de las inferencias realizadas sobre el uso de los materiales mediante técnicas no invasivas y sin puntos de muestreo, como la Espectroscopia de Fluorescencia de rayos X (XRF), la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la Espectroscopia Raman y la Difracción de rayos X (XRD). Para ello es necesario conocer las limitaciones de los métodos y tener experiencia en la interpretación de datos complejos. Aunque esto puede estar más allá de la capacidad de la mayoría de los estudiantes para dominar en tres años de estudio, es importante que sean capaces de

Figure 2 | A postgraduate student at work in the studio at The Courtauld. © Courtauld.

Figura 2 | Un estudiante de posgrado en conservación de pintura de caballete en The Courtauld limpiando una pintura. © Courtauld.

and select the most appropriate methods of analysis to inform the study. For example, the presence of interlayers of organic coatings between layers of paint requires a sample to be prepared as a section for examination under the microscope, that may then be followed with methods of instrumental analysis for characterisation of elements in inorganic materials or organic media, coatings and pigments. The range of analytical methods available to students and the extent to which they are expected to carry out their own analysis is limited in most graduate courses, determined by the resources of the institution, collaborations with external partners and the value placed on the importance of material analysis in diagnostics. Whether graduates go on to internships in museums and galleries with specialist scientific departments or work in the private sector with very limited access, it is important to understand how to address key issues of material characterisation in decision-making in conservation.

Understanding the purpose, basis, advantages and limitations of methods of technical and material analysis is underpinned by an opportunity to engage first-hand with some or all of these methods. This requires a dialogue with experts in both the method of analysis and the application to studying paintings. This experience and support is vital in a field where analysis and interpretation must recognise the material complexity and history of works of art. Identification of key questions is important in diagnostics, For example, when is it sufficient to identify the presence of an organic coating between paint layers or critical to identify the molecular composition of the organic interlayer? While a cross section may suffice to answer the first question, the molecular characterisation would require a different kind of sample and analytical method. This might be vital in characterisation of an artist-applied or later application of a coating and subsequent layers, that would be important to consider in the plan for treatment. A simple example

identificar las preguntas y seleccionar los métodos de análisis más apropiados para documentar el estudio. Por ejemplo, la presencia de capas intermedias de recubrimientos orgánicos entre las capas de pintura requiere la preparación de una muestra en forma de sección para su examen al microscopio, que puede seguirse con métodos de análisis instrumental para la caracterización de elementos en materiales inorgánicos o medios orgánicos, recubrimientos y pigmentos. En la mayoría de los cursos de posgrado, el abanico de métodos analíticos de que disponen los estudiantes y la medida en que se espera que realicen sus propios análisis están limitados por los recursos de la institución, las colaboraciones con socios externos y el valor otorgado a la importancia del análisis de materiales en el diagnóstico. Tanto si los graduados realizan prácticas en museos y galerías con departamentos científicos especializados como si trabajan en el sector privado con un acceso muy limitado, es importante entender cómo abordar las cuestiones clave de la caracterización de materiales en la toma de decisiones en conservación.

La comprensión de la finalidad, los fundamentos, las ventajas y las limitaciones de los métodos de análisis técnico y material se sustenta en la oportunidad de practicar en primera mano algunos de estos métodos o todos ellos. Esto requiere un diálogo con expertos tanto en el método de análisis como en la aplicación para el estudio a las pinturas. Esta experiencia y apoyo es vital en un campo en el que el análisis y la interpretación debe reconocer la complejidad material y la historia de las obras de arte. La identificación de preguntas claves es vital para el diagnóstico. Por ejemplo, ¿es suficiente identificar la presencia de un recubrimiento orgánico entre las capas de pintura o es fundamental identificar la composición molecular de la capa intermedia orgánica? Mientras que una sección transversal puede ser suficiente para responder a la primera pregunta, la caracterización molecular requeriría un tipo de muestra y un método analítico diferentes. Esto podría ser vital en la caracterización de un recubrimiento aplicado por el artista o aplicado posteriormente, algo que sería importante tener en cuenta en el tratamiento planificado. Un ejemplo

might be the characterisation of an acrylic polymer on the surface of a nineteenth-century painting that was clearly not applied by the artist. Another example might be the identification of an organic interlayer between the first and subsequent campaigns of paint and repainting, where the question of evidence for repainting paint over the organic layer also requires a combination of microscopy, Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) and cross section analysis.

Knowledge of the original painting materials and techniques is important for diagnostics together with an assessment of the condition of a painting and characterisation of the deterioration of both the original and added materials. Although there have been advances in technical imaging and analysis over the last 50 years, it is still challenging to acquire a full understanding of the condition of a painting before treatment. For example, it is difficult to assess the extent of overpaint and abrasion or the deterioration of the original paint beneath layers of darkened varnish. However, with the limitations of the methods in mind, it is the role of the conservator to infer, from a combination of historical and technical evidence, a hypothesis about the origin, purpose, history, and condition of a painting that forms part of the diagnostic evidence to be considered in a treatment plan. This element of diagnostics, integrating and evaluating the results of different technical, analytical and historical investigations, is challenging for graduate conservators who are required to provide a holistic description of the condition, materials and techniques used for works in their care and explain how this informs their approach to treatment. This is facilitated by provision of theory on technical analysis and research skills, but learning is achieved in the studio, by discussion, identification of questions and evaluation of the evidence in front of the painting. In this way, responsibility for evaluation, decision-making and treatment drives independent questioning, research and engagement with the painting and its particular diagnostic issues.

sencillo podría ser la caracterización de un polímero acrílico en la superficie de un cuadro del siglo XIX que claramente no fue aplicado por el artista. Otro ejemplo podría ser la identificación de una capa orgánica intermedia entre la primera y las posteriores campañas de pintura y repintado, donde la cuestión de la evidencia de la pintura de repintado sobre la capa orgánica también requiere una combinación de microscopía, escaneo de fluorescencia de rayos X de Macro (MA-XRF) y análisis de sección transversal.

El conocimiento de los materiales y las técnicas pictóricas originales es importante para el diagnóstico, junto con la evaluación del estado de conservación de una pintura y la caracterización del deterioro de los materiales originales y añadidos. Aunque en los últimos 50 años se han producido avances en las técnicas de imagen y análisis, todavía es difícil conocer a fondo el estado de una pintura antes de su tratamiento. Por ejemplo, es difícil evaluar el grado de repintado y abrasión o el deterioro de la pintura original bajo las capas de barniz oscurecido. Sin embargo, teniendo en cuenta las limitaciones de los métodos, el papel del conservador es inferir, a partir de una combinación de pruebas históricas y técnicas, una hipótesis sobre el origen, la finalidad, la historia y el estado de una pintura que forme parte de las pruebas de diagnóstico que se deben tener en cuenta en la planificación de un tratamiento. Este elemento de diagnóstico, que integra y evalúa los resultados de diferentes investigaciones técnicas, analíticas e históricas, supone un reto para los conservadores graduados, que deben proporcionar una descripción holística del estado, los materiales y las técnicas utilizadas en las obras que tienen a su cargo y explicar de qué manera esto influye en el enfoque de su tratamiento. Esto se ve facilitado por la provisión de teoría sobre el análisis técnico y las habilidades de investigación, pero el aprendizaje se logra en el estudio, mediante la discusión, la identificación de preguntas y la evaluación de la evidencia delante de la pintura. De este modo, la responsabilidad de la evaluación, la toma de decisiones y el tratamiento impulsa el cuestionamiento independiente, la investigación y el compromiso con la pintura y sus problemas de diagnóstico particulares.

Relative Values

The most important factor in diagnostics is recognition of the relative values that the work embodies. The recognition of relative values and its role in decision-making in relation to the cleaning of paintings was developed by Gerry Hedley in his essay *On Humanism, Aesthetics and the Cleaning of Paintings* (Hedley, 1985). Hedley defines values that are considered in cleaning decision-making, including the physical history and aesthetic intention of the work.

Also to consider the notion of the artist's intention, recognition of material change and interpretation of the aged work in previous treatments, and how the weighing up of these relative values influence treatment decisions. Hedley defines the values given to different aspects of an aged work of art in the choice of whether to thin, selectively clean or completely remove a yellow varnish. Harmonization of the image is valued where a thin layer of yellow varnish is retained, that both disguises signs of age and provides a nod to the concept of patination, that is not defined specifically as material, but may include the aesthetic outcome of elements of material change. Although not made explicit, this approach also accepts, and perhaps values, all the material additions and interpretations since the creation of the work. The other approaches to cleaning strive to interpret the artist's original, aesthetic intentions that are valued over the material history of the painting, using different means. Recognition of material changes and the resulting aesthetic imbalances in the work are addressed by selective cleaning; this requires deep knowledge of painting techniques and the extent of material change to enable an interpretation of the artist's original, harmonious scheme in the cleaning stage. The alternative, to remove all varnish and overpaints to reveal the aged original, offers the opportunity to review and represent an interpretation of the artist's original

Valores relativos

El factor más importante en el diagnóstico es el reconocimiento de los valores relativos que encarna la obra. El reconocimiento de valores relativos y su papel en la toma de decisiones respecto a la limpieza de pinturas fue desarrollado por Gerry Hedley en su ensayo *On Humanism, Aesthetics and the Cleaning of Paintings* (Hedley, 1985). Hedley define los valores que se consideran en la toma de decisiones para una limpieza, incluyendo la historia física y la intención estética de la obra.

También hay que tomar en cosideración la noción de la intencionalidad del artista, el reconocimiento del cambio en el material y la interpretación de la obra envejecida en tratamientos anteriores y cómo la ponderación de estos valores relativos influye en las decisiones de tratamiento. Hedley define los valores otorgados a los distintos aspectos de una obra de arte envejecida en la elección de diluir, limpiar selectivamente o eliminar por completo un barniz amarillo. Se valora la armonización de la imagen cuando se conserva una fina capa de barniz amarillo, que a la vez disimula los signos de la edad y hace un guiño al concepto de pátina, que no se define específicamente como material, sino que puede incluir el resultado estético de elementos de cambio material. Aunque no se hace explícito, este enfoque también acepta, y quizás valora, todas las adiciones e interpretaciones materiales desde la creación de la obra. Los otros enfoques de la limpieza se esfuerzan por interpretar las intenciones estéticas originales del artista, que se valoran por encima de la historia material de la obra, utilizando diferentes medios. El reconocimiento de los cambios materiales y los desequilibrios estéticos resultantes en la obra se abordan mediante la limpieza selectiva; esto requiere un profundo conocimiento de las técnicas pictóricas y del alcance del cambio material para permitir una interpretación del esquema original y armonioso del artista en la fase de limpieza. La alternativa, eliminar todo el barniz y los repintes para revelar el original envejecido, ofrece la oportunidad de revisar y representar

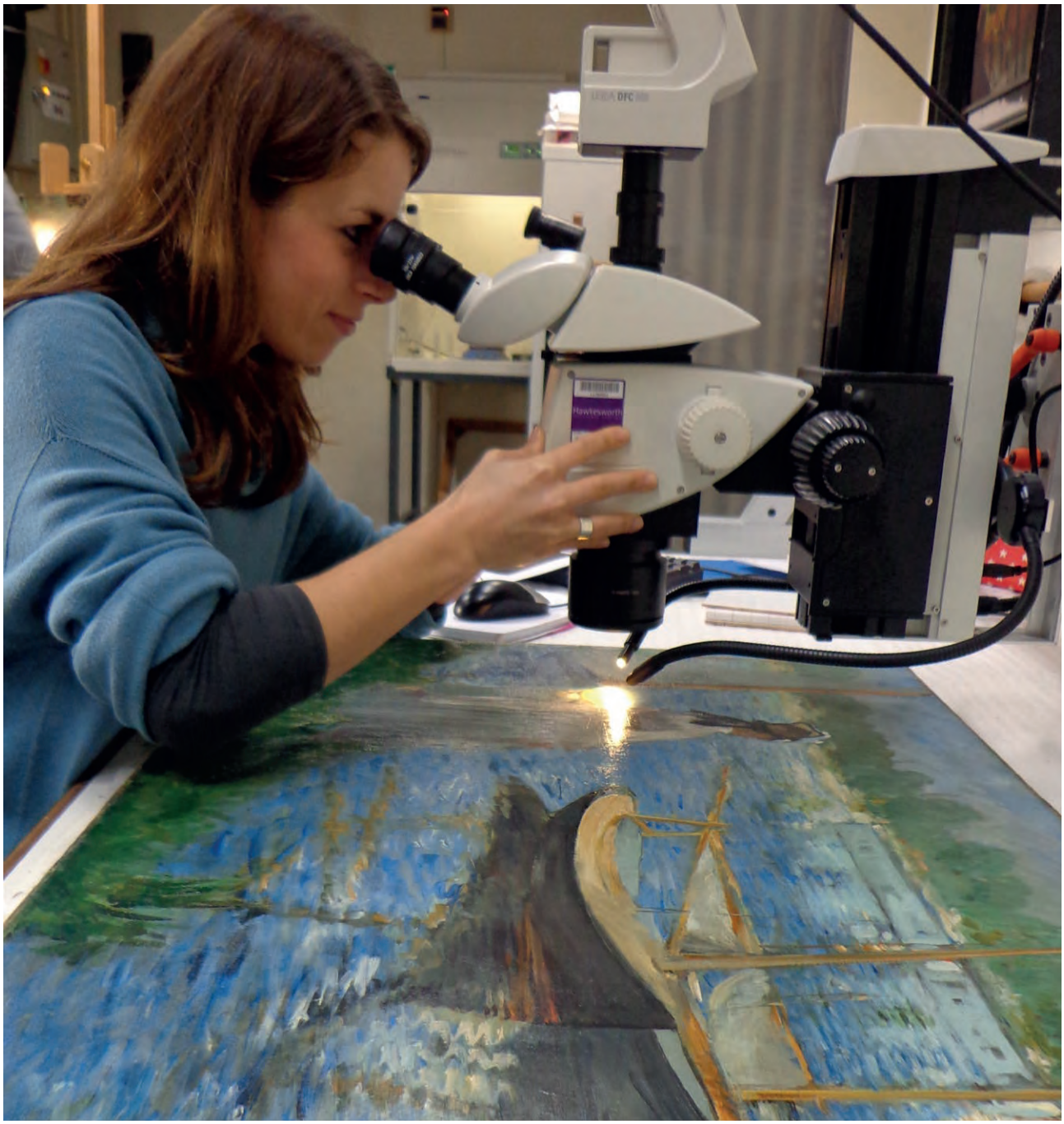


Figure 3 | A PhD Student examining a painting by Edouard Manet under the microscope in the Conservation Department at The Courtauld.. © Courtauld.

Figura 3 | Un estudiante de doctorado examinando una pintura de Edouard Manet bajo el microscopio en el Departamento de Conservación de The Courtauld. © Courtauld.

intention, and to supress or leave visible signs of age in the retouching stage.

All three approaches alter the painting as a physical entity. This underpins the importance of acquiring and retaining images and the description of the work before treatment. As well, the rational and goals, together with the methods used for the intervention, document physical evidence of the changes and interpretations made in the current campaign. It is interesting to reflect on the developments since Hedley's lectures delivered the 1980s, including the development of research on artists' materials and techniques, the characterisation of the range of deterioration observed in paintings, the understanding of the causes and aesthetic impact of degradation, and the introduction of a wide range of methods as an alternative to organic solvents to remove coatings and overpaints. The availability of this body of research comes some way towards tempering Hedley's conclusion that we know too little about material changes and the effects of cleaning on the paint surface that is needed for diagnostics informing goals for treatment. It could be argued that since the 80s the publication of studies that characterise different physical changes, such as metal soaps, different kinds of efflorescence, and the identification and evaluation of colour change in pigments and binding media in paintings has provided more context for decision-making. The most useful of these studies have been undertaken by collaboration between conservators and scientists who have a mutual interest in and understanding of the questions related to the art. The emphasis on collaboration has gone some way to counter the notion of scientific versus humanistic approaches to treatment that polarised the attitudes of the previous generation of conservators reviewed by Hedley. Unhelpful classifications of approaches to conservation that were deemed "scientific" or "aesthetic" formerly held that carried negative moral

una interpretación de la intención original del artista, y de suprimir o dejar los signos visibles de la edad en la fase de retoque.

Los tres enfoques alteran el cuadro como entidad física. De ahí la importancia de adquirir y conservar las imágenes y la descripción de la obra antes del tratamiento. Además, los motivos y objetivos, junto con los métodos utilizados para la intervención, documentan las pruebas físicas de los cambios e interpretaciones realizadas en la campaña actual. Es interesante reflexionar sobre la evolución que se ha producido desde las conferencias de Hedley de la década de 1980, incluido el desarrollo de la investigación sobre los materiales y las técnicas de artistas, la caracterización del abanico de deterioros observados en las pinturas, la comprensión de las causas y el impacto estético de la degradación, y la introducción de una amplia gama de métodos como alternativa a los disolventes orgánicos para eliminar los recubrimientos y repintes. La disponibilidad de este conjunto de investigaciones viene a matizar la conclusión de Hedley de que sabemos muy poco sobre los cambios materiales y la información que se necesita sobre los efectos de la limpieza en la superficie de la pintura para el diagnóstico de los objetivos del tratamiento. Se podría argumentar que, desde los años 80, la publicación de estudios que caracterizan diferentes cambios físicos, como los jabones metálicos, los diferentes tipos de eflorescencias y la identificación y evaluación del cambio de color en los pigmentos y aglutinantes en las pinturas, ha proporcionado más contexto para la toma de decisiones. Los trabajos más útiles se han llevado a cabo gracias a la colaboración entre conservadores y científicos que tienen intereses comunes y una comprensión de las cuestiones relacionadas con el arte. El énfasis en la colaboración ha servido para contrarrestar la noción de enfoques científicos frente a enfoques humanistas del tratamiento, que polarizaban las actitudes de la anterior generación de conservadores examinada por Hedley. Las clasificaciones poco útiles de los enfoques de conservación que se consideraban "científicos" o "estéticos", que llevaban un

undertones and a sense of exclusion from specialist knowledge, are perhaps exemplified by publications such as *The Ravished Image* (Walden, 1985). In the last decades, accessibility to information about conservation treatments both via public access and on-line platforms has highlighted the collaboration of conservators, historians, scientists and experts in wider fields in both research and decisions about conservation, display and storage of works of art.

Collaboration

It is now widely acknowledged that collaboration between conservators, scientists, art historians and curators is now seen as essential for decision-making in any conservation project. Also important are developments in technology for technical study that provide new evidence for diagnostics. The recent and ongoing cleaning of the Ghent altarpiece that began in 2012 provides an opportunity to examine how relative values played into decisions about the intended outcome, the impact of new technical evidence, collaborations and collaborative decision-making played into decisions about the most recent treatment (Deneffe & Reyniers, 2020). It is a useful example to include in conservation education for many reasons. Given the importance and complex history of the altarpiece, there is a great deal of historical information about previous conservation campaigns and the physical and material history of the altarpiece; therefore, it embodies consideration of both historical and current viewpoints in diagnostics and treatment. Access to the treatment can be viewed by the public through a glass window and each stage of the treatment has been published, exhibited and presented to a wide scholarly and public audience. Anne van Grevenstein's review of the 1950-51 conservation of the Mystic Lamb describes the collaboration between international

trasfondo moral negativo y una sensación de exclusión del conocimiento especializado, quedan quizá ejemplificadas en publicaciones como *The Ravished Image* (Walden, 1985). En las últimas décadas, la accesibilidad a la información sobre los tratamientos de conservación, tanto a través del acceso público como de las plataformas en línea, ha puesto de relieve la colaboración de conservadores, historiadores, científicos y expertos en campos más amplios tanto en la investigación como en las decisiones sobre conservación, exposición y almacenamiento de las obras de arte.

Colaboración

En la actualidad es ampliamente reconocido que la colaboración entre conservadores, científicos, historiadores del arte y comisarios se considera esencial para la toma de decisiones en cualquier proyecto de conservación. También son importantes los avances en tecnología para el estudio técnico que proporcionan nuevas evidencias para el diagnóstico. La limpieza reciente y en curso del retablo de Gante, iniciada en 2012, ofrece la oportunidad de examinar cómo los valores relativos influyeron en las decisiones sobre el resultado previsto, el impacto de las nuevas pruebas técnicas, las colaboraciones y la toma de decisiones colaborativa influyeron en las elecciones sobre el tratamiento más reciente (Deneffe y Reyniers, 2020). Es un ejemplo muy útil para incluir en la formación de conservación, por múltiples razones. Dada la importancia y la compleja historia del retablo, existe una gran cantidad de información histórica sobre las campañas de conservación anteriores y la historia física y material del retablo; por lo tanto, incorpora la consideración de puntos de vista tanto históricos como actuales en el diagnóstico y el tratamiento. El público tiene acceso al tratamiento a través de una ventana de cristal y cada etapa del tratamiento ha sido publicada, expuesta y presentada a una amplia audiencia académica y pública. La reseña de Anne van Grevenstein sobre la

experts in conservation, art history, and technical and material study of paintings that combined to resolve the approach to the urgent need to consolidate flaking paint that was the main reason for the treatment (Van Grevenstein, 2015). At the same time, technical imaging using Ultraviolet light, X-radiography and infrared photography and examination of the stratigraphy of paint samples provided insights into the materials and techniques used for the work. The samples showed many layers and, at that time, questions including the genesis and authorship of the work, that required an integration of knowledge from archival sources and art historical interpretations, could not be resolved. Grevenstein describes how Albert Phillippot's conservation treatment, that included removal of the surface coating to provide access for the consolidation of the flaking paint and some non-original overpainting of the sky, was aided by the use of a monocular microscope. This intervention was clearly driven in the first instance by the desire to preserve the materials of the painting and was limited by constraints of urgency and time. As a prelude to the most recent treatment, van Grevenstein emphasised the importance of interdisciplinary collaboration in reviewing all historical, archival and technical evidence together, in front of work itself, before making decisions about interventions. Also emphasised was the importance of advances in technology since the 1950s that have offered new insights and interpretations of the physical history and original painting techniques used for the work. This includes the use of binocular and Hirox microscopy that offer detailed real-time characterisation of the paint surface, and non-invasive macro-elemental mapping that highlights the use of different inorganic pigments for the painting and restoration campaigns. These methods, together with micro-analytical techniques for identification of both pigments and organic

conservación del Cordero Místico en 1950-51 describe la colaboración entre expertos internacionales en conservación, historia del arte y estudio técnico y material de las pinturas que se combinó para resolver el planteamiento de la necesidad urgente de consolidar la pintura levantada que fue el principal motivo del tratamiento (Van Grevenstein, 2015). Al mismo tiempo, la obtención de imágenes técnicas mediante luz ultravioleta, radiografía e infrarrojos y el examen de la estratigrafía de las muestras de pintura permitieron conocer los materiales y las técnicas utilizadas para la obra. Las muestras presentaban muchas capas y, en aquel momento, no se podían resolver cuestiones como la génesis y la autoría de la obra, que requerían una integración de los conocimientos de las fuentes de archivo y de las interpretaciones históricas del arte. Grevenstein describe cómo el tratamiento de conservación de Albert Phillippot, que incluía la eliminación del recubrimiento superficial para facilitar el acceso a la consolidación de la pintura levantada y algunos repintes no originales del cielo, se vio favorecido por el uso de un microscopio monocular. Esta intervención estuvo claramente motivada, en primer lugar, por el deseo de preservar los materiales de la pintura y se vio limitada por restricciones de urgencia y tiempo. Como preludio al tratamiento más reciente, van Grevenstein subrayó la importancia de la colaboración interdisciplinar a la hora de revisar conjuntamente todas las pruebas históricas, archivísticas y técnicas, frente a la propia obra, antes de tomar decisiones sobre las intervenciones. También se enfatizó la importancia de los avances tecnológicos realizados desde la década de 1950, que han ofrecido nuevas perspectivas e interpretaciones de la historia física y las técnicas de pintura originales utilizadas en la obra. Esto incluye el uso de microscopía binocular e Hirox que ofrecen una caracterización detallada en tiempo real de la superficie de la pintura, y la cartografía no invasiva de macroelementos que pone de manifiesto el uso de diferentes pigmentos inorgánicos para las campañas de pintura y restauración. Estos métodos, junto con las técnicas microanalíticas de identificación tanto

Figure 4 | Curator Karen Serres, Conservator Graeme Barraclough and postgraduate student in conservation Alice Craigie discuss the treatment of The Trinity together. © Courtauld.

Figura 4 | La comisaria Karen Serres, el conservador Graeme Barraclough y la estudiante de posgrado en conservación Alice Craigie comentan juntos el tratamiento de La Trinidad. © Courtauld.

media that have been applied since the last intervention, have provided more detailed evidence of the material history of the altarpiece. However, it is the contextualisation of the technical evidence in relation to the history and perhaps the future of the work that is important in the consideration of relative values that determine the aims of the most recent conservation treatment. The advisory committee for the current Ghent Altarpiece conservation campaign, composed of international experts in conservation, art history and technical analysis, meet regularly for open discussions on the progress made by a team of eight conservators, to provide advice, feedback and specialist knowledge and research during the whole process. This differs from, and is an improvement on, the pressure to save the material fabric of the work that was the focus of the previous campaign, and offers the conservators working on the panels in a room visible to the public, the time and support to revaluate the painting techniques and characterise the many changes and additions.

Hélène Dubois, leader of the team of conservators of the altarpiece, was keynote speaker at *Discoveries in Conservation* at the Wallace Collection in London, in which she provided an update on the new approach to the removal of an early reworking of nearly 80% of the painted surface of some of the panels in the altarpiece (Dubois, 2020). The decision was taken to remove the repaint and superficial layers, following the discovery of extensive, well-preserved, original paint of superb quality beneath the overlying layers of varnish and repaint. The decision was taken by the advisory committee, together with the conservators who had resolved a method of mechanical removal that safely removed the superficial layers. This is an example therefore that values an interpretation of the earliest reading of the work over the modifications of the work, in between its creation and the present. In both

de los pigmentos como de los aglutinantes orgánicos que se han aplicado desde la última intervención, han proporcionado pruebas más detalladas de la historia material del retablo. Sin embargo, lo importante en la consideración de los valores relativos que determinan los objetivos del tratamiento de conservación más reciente es la contextualización de las pruebas técnicas en relación con la historia y quizás el futuro de la obra. El comité asesor de la actual campaña de conservación del Retablo de Gante, compuesto por expertos internacionales en conservación, historia del arte y análisis técnico, se reúne periódicamente para debatir abiertamente sobre los progresos realizados por un equipo de ocho conservadores, con el fin de proporcionar asesoramiento, sugerencias y conocimientos e investigación especializados durante todo el proceso. Esto difiere, y supone una mejora, de la presión para salvar el tejido material de la obra, en la que se centró la campaña anterior y ofrece a los conservadores que trabajan en las tablas en una sala visible para el público, el tiempo y el apoyo necesarios para reevaluar las técnicas pictóricas y caracterizar los numerosos cambios y añadidos.

Hélène Dubois, líder del equipo de conservadores del retablo, fue la ponente principal en la conferencia *Discoveries in Conservation* (Descubrimientos en la conservación) en la Wallace Collection de Londres, en la que proporcionó información actualizada sobre el nuevo enfoque para la eliminación de un repinte temprano de casi el 80% de la superficie pintada de algunas de las tablas del retablo (Dubois, 2020). La decisión de eliminar el repinte y las capas superficiales se tomó tras el descubrimiento de una extensa pintura original, bien conservada y de excelente calidad, bajo las capas de barniz y repinte superpuestas. La decisión fue tomada por el comité consultor, junto con los conservadores que habían decidido un método de eliminación mecánica que eliminaba con seguridad las capas superficiales. Se trata, pues, de un ejemplo que valora una interpretación de la lectura más temprana de la obra por encima de las modificaciones de esta, entre su creación y el

Figure 5 | A postgraduate student in easel painting conservation in the lining studio in the temporary accommodation at Vernon Square, Kings Cross in 2020. © Courtauld.

Figura 5 | Un estudiante de posgrado en conservación de pintura de caballete en el estudio de entelado en las instalaciones temporales situadas en Vernon Square, Kings Cross en 2020. © Courtauld.

cases, the image free of overpaint and later interpretations presented the opportunity for new historical interpretations of the work, supplemented by extensive documentation of the treatment and the physical history of the work, though material evidence of this is lost in the treatment.

presente. En ambos casos, la imagen libre de repintes y de interpretaciones posteriores, presentan la oportunidad de nuevas interpretaciones históricas de la obra, complementadas por una amplia documentación del tratamiento y la historia física de la obra, aunque la evidencia material de esto se pierde en el tratamiento.

Preserving Physical History

An account by Henrich Bjerre of the treatment of a landscape from Christiansborg Castle by Dutch Golden Age artist Cornelis Saftleven serves as an example of the application of different diagnostic values (Bjerre, 1984). After sustaining damage in a fire in 1794, the painting was conserved by court painter Jens Juel, who added a strip of canvas, marouflaged the support to a wooden panel and reconstructed the lost paint including the artist's signature. Subsequent removal of Juel's darkened repaint revealed traces of the original signature. As part of the new treatment, the work was removed from the panel, lined and restretched, however the additional strip of canvas added by Jens was retained in recognition of Jens Juel's former reconstruction, valuing the conservation history of the object (Bjerre, 1984). Historical additions, such inscriptions added after the artist's original, also favour the physical history of the work over the original compositional aesthetic.

The view that it is important to consider the physical history of the whole painting, including the support together with the surface, is also influential in diagnostics. This includes valuing for example the unlined painting and preferring decisions to mitigate deterioration or damages to the original fabric supports, such as by tear mending or preventive framing, rather than relining. This values the impact of the passage of time and an acceptance of the aesthetic compromises. However, the argument may be given that these compromises are small relative to surface changes that include alterations to the paint surface on ageing that may have greater aesthetic impact. Similar value given to a significant moment in the history of a work resulted in the use of *tratteggio* for inpainting losses in *trecento and quattrocento* paintings after the Florence flood in 1966. So too, all methods of inpainting or leaving visible losses are an acknowledgment of the

Preservando la historia física

Un relato de Henrich Bjerre sobre el tratamiento de un paisaje del castillo de Christiansborg del artista holandés del Siglo de Oro Cornelis Saftleven sirve como ejemplo de la aplicación de diferentes valores de diagnóstico (Bjerre, 1984). Tras sufrir daños en un incendio en 1794, la pintura fue conservada por el pintor de la corte Jens Juel, que añadió una tira de lienzo, trasladó el soporte a una tabla de madera (*marouflage*) y reconstruyó la pintura perdida, incluida la firma del artista. La posterior eliminación del repinte oscurecido de Juel reveló restos de la firma original. Como parte del nuevo tratamiento, la obra se retiró de la tabla, se enteló y se volvió a tensar en el bastidor pero la tira adicional de lienzo añadida por Jens se conservó en reconocimiento de la anterior reconstrucción de Jens Juel, valorando la historia de la conservación del objeto (Bjerre, 1984). Los añadidos históricos, como las inscripciones añadidas después del original del artista, también favorecen la historia física de la obra por encima de la estética compositiva original.

La opinión de que es importante considerar la historia física de toda la pintura, incluyendo el soporte junto con la superficie, también influye en el diagnóstico. Esto incluye la valoración, por ejemplo, de la pintura sin entelar y la preferencia por las decisiones de mitigar el deterioro o los daños en los soportes de tela originales, como por ejemplo mediante la reparación de desgarros o el enmarcado preventivo, en lugar de volver a entelar. Esto valora el impacto del paso del tiempo y una aceptación de los compromisos estéticos. Sin embargo, se puede argumentar que estos compromisos son pequeños en relación con los cambios superficiales que incluyen alteraciones de la superficie de la pintura al envejecer que pueden tener un mayor impacto estético. Un valor similar otorgado a un momento significativo de la historia de una obra dio lugar al uso de *tratteggio* para integrar las pérdidas en las pinturas del *trecento* y el *quattrocento* tras la inundación de Florencia en 1966. Así pues, todos los métodos de retoque pictórico o dejar las lagunas visibles son un reconocimiento de que los restos materiales del original se valoran por encima de la estética original.

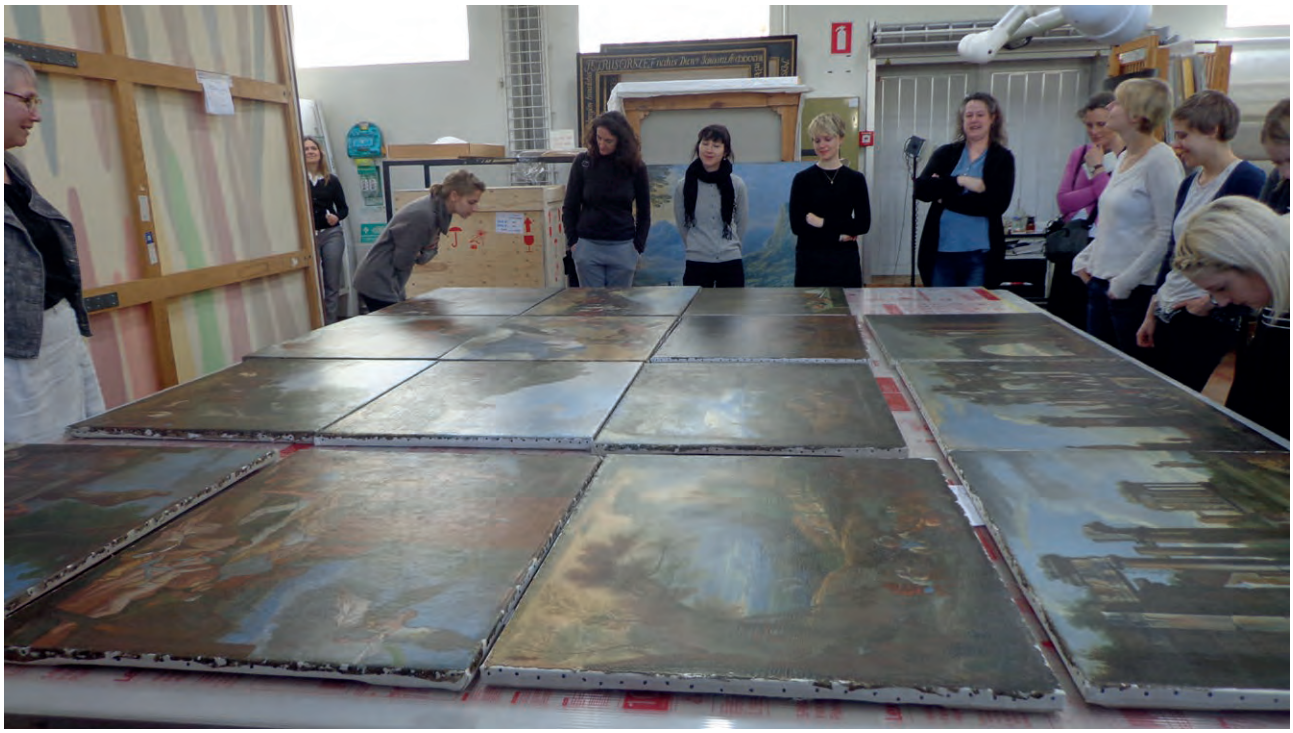


Figure6 | A group of conservation students and staff on a study trip to Denmark. © Courtauld.

Figura 6 | Un grupo de estudiantes y profesores de conservación en un viaje de estudios a Dinamarca. © Courtauld.

material remains of the original being valued over the original aesthetic.

These issues are addressed both in theory and reinforced in their own practice by students responsible for the treatment of paintings in their care. Not only in decisions about structural treatment and cleaning, judgment is needed to decide on the level of finish aimed at in retouching; this includes disguising or leaving signs of age, cracks, and *pentimento* that may have become more visible and the gloss and saturation of a final varnish. These decisions consider the current as well as the past context of the work. Both diagnostics and decision-making for treatment proposed by a conservator may

Estas cuestiones son abordadas tanto en la teoría como reforzadas en su propia práctica por los estudiantes responsables del tratamiento de las pinturas a su cargo. El juicio es necesario no sólo en las decisiones sobre el tratamiento estructural y la limpieza, sino también para decidir el nivel de acabado al que se aspira en el retoque; esto incluye disimular o dejar los signos de envejecimiento, las grietas y el *pentimento* que puedan haberse hecho más visibles, así como el brillo y la saturación de un barniz final. Estas decisiones tienen en cuenta tanto el contexto actual como el pasado de la obra. Tanto el diagnóstico como la toma de decisiones sobre el tratamiento propuesto por un conservador pueden contar con la participación del propietario, el conservador, los representantes de la iglesia, el consejo, la institución y la organización cultural, o pueden

involve the owner, curator, representatives of the church, council, trust, and cultural organization or may be determined by a committee of international experts. This is the reality of the profession, and learning about consultation and collaboration in decision-making is important in education. The time and cost of a project may also influence the plan for treatment, and although important in professional practice, it is vital that graduate education provides the time to explore the key issues of studio practice, including making the decisions and carrying out the practical work to the highest standards.

Diagnostics for Conservation and Display

Other important considerations in diagnostics for treatment include consideration of the environment, for example whether paintings will be shown in situ, in uncontrolled environmental conditions or in an air-conditioned gallery, transported for exhibitions or remain in storage. These considerations may have a significant influence relative to other factors, and may favour preservation of the object over aesthetics. Equally challenging and inconsistent are notions of minimal intervention and reversibility that requires contextual interpretation. For example, a question may be whether to display an unvarnished expressionist painting unglazed, as intended, to exhibit the work in a Perspex box to prevent it from dirt or damage, or to apply a thin, stable, almost imperceptible varnish for the same purpose. The box may be seen as less interventive as the work can be is easily reversed, while removing a varnish may present a greater risk to the paint surface. On the other hand, viewing a painting in a Perspex box radically alters the appreciation of a work of art, while a well-chosen and applied coating may alter the surface aesthetic at a less than perceptible level. While the first option, to view the

ser determinados por un comité de expertos internacionales. Esta es la realidad de la profesión, y aprender sobre la consulta y la colaboración en la toma de decisiones es importante en la formación. El tiempo y el coste de un proyecto también pueden influir en el plan de tratamiento, y aunque es importante en la práctica profesional, es vital que la formación de postgrado proporcione el tiempo necesario para explorar las cuestiones clave de la práctica de taller, incluyendo la toma de decisiones y la realización del trabajo práctico con los más altos estándares.

Diagnósticos para la conservación y exposición

Otras consideraciones importantes en el diagnóstico para el tratamiento incluyen la consideración del entorno, por ejemplo, si las pinturas se expondrán *in situ*, en condiciones ambientales no controladas o en una galería con aire acondicionado, si se transportarán para ser expuestas o si permanecerán almacenadas. Estas consideraciones pueden tener una influencia significativa en relación con otros factores, y pueden favorecer la conservación del objeto por encima de la estética. Igualmente, desafiantes e incoherentes son las nociones de intervención mínima y reversibilidad que requieren una interpretación contextual. Por ejemplo, se puede plantear la cuestión de exponer un cuadro expresionista sin barnizar, tal y como estaba previsto, exponer la obra en una caja de metacrilato para evitar que se ensucie o se dañe, o aplicar un barniz fino, estable y casi imperceptible con el mismo fin. La caja puede considerarse menos intervencionista, ya que la obra puede revertirse fácilmente, mientras que retirar un barniz puede suponer un mayor riesgo para la superficie de la pintura. Por otra parte, ver un cuadro en una caja de metacrilato altera radicalmente la apreciación de una obra de arte, mientras que un barniz bien elegido y aplicado puede alterar la estética de la superficie a un nivel menos que perceptible. Mientras que la primera opción, ver la obra sin recubrimiento ni protección, favorece la opción de apreciar la obra tal y como está concebida, sin

work uncoated and unprotected, favours the option to appreciate the work as intended, with no intervention, there are consequences as the works ages and accumulates dirt that may be difficult or impossible to remove from the painting surface. Thus this choice favours appreciation of the work over its preservation for the future. The removal of a soluble coating and superficial surface dirt may be a more straightforward option that has better chance of retaining some elements of the original surface. If this can be achieved in practice (and significant research and testing is needed to establish whether this is possible), that option offers a compromise between offering a more authentic interpretation to the viewer and the preservation of the surface from irreversible change from dirt imbibement might be seen as the lesser intervention. The possibility of framing using of non-reflective glazing as an alternative to Perspex or ordinary glass strengthens the argument for displaying unvarnished works in a less aesthetically compromised way, although the cost and size of the work may preclude this choice.

Another example of diagnostic criteria based on understanding of the casual agents of deterioration and preventive conservation is the decision to limit the exposure of works that are composed of light-sensitive materials such as organic lake pigments or natural resin varnish coatings, by designing special display vitrines with removable covers, limiting UV-light exposure in museums using filters or low UV-output illumination. These issues and choices are relevant to any conservation project and should be part of the students' portfolio of experience as a component of a postgraduate education. The awareness that decisions are taken with consideration of wider context of the history, current conditions and future preservation of the works is also important part of education, and that these decisions are the result of consultation between experts and stakeholders.

intervención, tiene consecuencias a medida que la obra envejece y acumula suciedad que puede ser difícil o imposible de eliminar de la superficie del cuadro. Por lo tanto, esta opción favorece la apreciación de la obra frente a su conservación para el futuro. La eliminación de un recubrimiento soluble y de la suciedad superficial puede ser una opción más sencilla que tiene más posibilidades de conservar algunos elementos de la superficie original. Si esto puede lograrse en la práctica (y es necesario realizar importantes investigaciones y pruebas para establecer si es posible), esa opción ofrece un compromiso entre ofrecer una interpretación más auténtica al espectador y la preservación de la superficie del cambio irreversible de la imbibición de la suciedad podría considerarse como la intervención menor. La posibilidad de enmarcar utilizando un acristalamiento antirreflectante como alternativa al plexiglás o al vidrio ordinario refuerza el argumento de exponer las obras sin barnizar de una forma menos comprometida desde el punto de vista estético, aunque el coste y el tamaño de la obra pueden impedir esta elección.

Otro ejemplo de criterios de diagnóstico basados en la comprensión de los eventuales agentes de deterioro y la conservación preventiva es la decisión de limitar la exposición de las obras compuestas por materiales sensibles a la luz, como los pigmentos orgánicos de laca o los recubrimientos de barniz de resina natural, mediante el diseño de vitrinas especiales con cubiertas extraíbles, la limitación de la exposición a la luz ultravioleta en los museos mediante el uso de filtros o la iluminación de baja potencia ultravioleta. Estas cuestiones y elecciones son relevantes para cualquier proyecto de conservación y deberían formar parte de la cartera de experiencias de los estudiantes como componente de una formación de postgrado. La conciencia de que las decisiones se toman teniendo en cuenta el contexto más amplio de la historia, las condiciones actuales y la futura conservación de las obras es también parte importante de la educación, y que estas decisiones son el resultado de la consulta entre expertos y partes interesadas.

Conclusion

Critical thinking as part of the diagnostics in conservation education must include a projection of the life of the work in the future, in an environment that is not known; therefore, in common with conservators of previous generations, we do the best we can for now. This includes the application of new technologies that may yield more information about the work and its physical and material history, and making sure that documentation of the current evaluation and treatment is maintained and available for the next generation of conservators. The preservation and access to digital reports is a subject of much wider concern. This also involves a recognition of the current values that have been weighed and evaluated in treatment decisions, together with the specifics of intervention and preventive measures, compromises and aesthetic judgments that are implicit in the choices.

This introduction has not addressed the issues that follow diagnostics, including the practical interventions that are applied to reach the goals for treatment. The example of the conservation of the Ghent Altarpiece is appreciated by students and professional conservators who recognize that it may be desirable or necessary to modify methods or re-assess the goals for treatment, in the light of limitations or new discoveries. This may include ethics, reversibility and different methods and means for compensating for material changes; this is an important subject for another essay.

Acknowledgements

Many thanks to Jørgen Wadum for helpful discussion of relative values, in particular the example given by Henrich Bjerre.

Conclusión

El pensamiento crítico como parte del diagnóstico en la enseñanza de conservación debe incluir una proyección de la vida de la obra en el futuro, en un entorno desconocido; por tanto, al igual que los conservadores de generaciones anteriores, hacemos lo mejor que podemos por ahora. Esto incluye la aplicación de nuevas tecnologías que puedan aportar más información sobre la obra y su historia física y material, y asegurarse de que la documentación de la evaluación y el tratamiento actuales se mantenga y esté disponible para la próxima generación de conservadores. La conservación y el acceso a los informes digitales es un tema de amplio interés. Esto también implica un reconocimiento de los valores actuales que se han sopesado y evaluado en la toma de decisiones para el tratamiento, junto con los detalles de la intervención y las medidas preventivas, los compromisos y los juicios estéticos que están implícitos en las elecciones.

En esta introducción no se han abordado las cuestiones que siguen al diagnóstico, incluidas las intervenciones prácticas que se aplican para alcanzar los objetivos del tratamiento. El ejemplo de conservación del Retablo de Gante es apreciado por los estudiantes y los conservadores profesionales que reconocen que puede ser deseable o necesario modificar los métodos propuestos o reevaluar los objetivos del tratamiento, a la luz de las limitaciones o los nuevos descubrimientos. Esto puede incluir la ética, la reversibilidad y diferentes métodos y medios para compensar los cambios materiales; este es un tema importante para otro ensayo.

Agradecimientos

Muchas gracias a Jørgen Wadum por las valiosas discusiones sobre valores relativos, en especial por el ejemplo de Henrich Bjerre.

References | Bibliografía

Augustyniak, A.S., Fransen, B., & Stroo, C. (Eds.). (2020). *The Ghent altarpiece: research and conservation of the exterior* (p. 430). Brepols.

Bjerre, H. (1984). Herman Saftleven II, Vintage on the Rhine, inv. KMSsp421. In *Restaureringsbilleder: en udstilling om bevaring og undersøgelse af ældre kunst: 1. september-18. november 1984: maleri* (pp. 111-112). Statens Museum for Kunst.

Deneffe, D., & Reyniers, J. (2020). *The Ghent Altarpiece. A Bibliography* (Vol. 15, pp.96). Royal Institute for Cultural Heritage.

Dubois, H. (2020, January 31). *Conservation, Restoration, Research: The Unexpected Revelations of the Brothers' Van Eyck Ghent Altarpiece* [Conference presentation]. BAPCR Conference 2020: "Tales of the Unexpected" in conservation, London.

Hedley, G. (1985). *On humanism, aesthetics, and the cleaning of paintings*. Canadian Conservation Institute.

Van Grevenstein, A. (2015, June). The ongoing conservation of the Ghent Altarpiece 2012-2015. *Cero ART*. https://doi. org/10.4000/ceroart.4625

Walden, S. (1985). *The Ravished Image: Or How to Ruin Masterpieces by Restoration*. St Martin's press.

Detail, raking light, St Olav, polychrome wooden sculpture from the Skjervøy altarpiece (C3000), Museum of Cultural History, University of Oslo. Photo: Helene Skoglund-Johnsen for the After the Black Death project.

Detalle, luz rasante, San Olav, escultura de madera policromada del retablo de Skjervøy (C3000), Museo de Historia Cultural, Universidad de Oslo. Foto: Helene Skoglund-Johnsen para el proyecto After the Black Death

CONSERVATORS AT THE INTERFACE WITH HISTORY OF ART: TECHNICAL ART HISTORY, MULTI-DISCIPLINARITY AND MATERIAL CULTURE

LOS CONSERVADORES-RESTAURADORES EN LA INTERFAZ CON LA HISTORIA DEL ARTE: HISTORIA DE LA TECNOLOGÍA ARTÍSTICA, MULTIDISCIPLINARIEDAD Y CULTURA MATERIAL

Noëlle L.W. Streeton
Department of Archaeology, Conservation and History, University of Oslo, Norway
n.l.w.streeton@iakh.uio.no

Introduction

The field that is commonly identified as 'technical art history' is situated at a multi-disciplinary crossroads, which presents both rich possibilities and challenging obstacles for conservators. Because technical studies often emerge from analytical investigations, and after problems within objects have been diagnosed, it is important to recognise that contextualisation of data and historical information requires argumentation that is inductive, rather than deductive. Conservators engaged in technical studies might therefore look to theoretical models for research in material culture, a field that offers appropriate guidance for shaping arguments around the making, meaning and the changing physical form of works of art.

Introducción

El campo comúnmente identificado como "historia técnica del arte" se encuentra en una encrucijada multidisciplinar, que presenta tanto ricas posibilidades como obstáculos desafiantes para los conservadores-restauradores. Dado que los estudios técnicos suelen surgir a partir de investigaciones analíticas y después de que se hayan diagnosticado los problemas de los objetos, es importante reconocer que la contextualización de los datos y la información histórica requiere un punto de partida y una argumentación que sean inductivos, más que deductivos. Por lo tanto, los conservadores que se dedican a estudios técnicos podrían buscar modelos teóricos para la investigación en cultura material, un campo que ofrece una guía adecuada para dar forma a los argumentos sobre la creación, el significado y la forma física cambiante de las obras de arte.

Technical art history has developed since the 1950s at the interface between conservation, conservation science and history of art.[1] Driven largely by those working with paintings and polychrome sculpture,[2] investigations have drawn on a variety of disciplinary norms, with the general aim to describe why works of art look the way that they do. Technical art historians probe physical objects to develop a thorough understanding of how they were made, whether by painters, sculptors, weavers, metal workers or other craftsmen. In coordination with research in contemporary documentary sources,[3] such studies offer windows onto original form, colour and working methods (choices of materials, tools and techniques). This in turn shines a light on the historical moment in which a workshop existed, as well as the consequences of influences found outside the workshop. Studies that encompass these concerns can transform opinions on the myriad ways that an object has changed over time, changes that have an impact of the values and investments of individuals and institutions. This kind of object-based research has become a multi-disciplinary maze, with an impressive array of opportunities for conservators (see footnote 1 in Jørgen Wadum's preface to this volume), scientists and historians alike. However, multi-disciplinarity also presents a number of challenges for conservators working at the interface with history of art.

La "historia de la tecnología artística" se ha desarrollado desde los años 1950 en la intersección entre la conservación, la ciencia de la conservación y la historia del arte.[1] Impulsadas en gran medida por quienes trabajan con pinturas y esculturas policromadas,[2] las investigaciones se han basado en una variedad de normas disciplinarias, con el objetivo general de describir por qué las obras de arte tienen el aspecto que tienen. Los historiadores de la tecnología artística indagan en los objetos físicos para comprender a fondo cómo fueron realizados, ya sea por pintores, escultores, tejedores, trabajadores del metal u otros artesanos. En coordinación con la investigación de fuentes documentales contemporáneas,[3] estos estudios ofrecen una ventana a la forma, el color y los métodos de trabajo originales (elección de materiales, herramientas y técnicas). Esto, a su vez, arroja luz sobre el momento histórico en el que existió un taller, así como sobre las consecuencias de las influencias encontradas fuera del taller. Los estudios que abarcan estas cuestiones pueden transformar las opiniones sobre las innumerables formas en que un objeto ha cambiado a lo largo del tiempo, cambios que repercuten en los valores y las inversiones de los individuos y las instituciones. Este tipo de investigación basada en los objetos se ha convertido en un entramado multidisciplinar, con un impresionante abanico de oportunidades para conservadores (ver nota al pie 1, en la introducción de Jørgen Wadum a este volumen), científicos e historiadores por igual. Sin embargo, la multidisciplinariedad también presenta una serie de retos

1 David Bomford was one of the first to coin the title 'technical art history', which since has found a level of acceptance among Anglophone conservators. This title is thus adopted here. However, 'historian of painting technology' still has some currency and, among other issues, the prefix 'technical' does not translate well to other languages. It can imply that practitioners (e.g., conservators) offer technical services rather than scholarship.

2 Pioneers include Paul Coremans, John Gettens, Jean Thissen, Unn [Simonsen] Plahter, Leif Einar Plahter, Martin Wyld, Joyce Plesters, David Bomford, Jo Kirby and Ernst van de Wetering. See Coremans et al., 1952, 1953; Coremans, 1954; Simonsen & Plahter 1967; National Gallery Technical Bulletin Volume 1, 1977; Wetering 1982, 1997.

3 See, for example, Veliz, 1986; Schießl, 1989; Carlyle, 2001; Kirby et al., 2010; Nadolny et al., 2012, pp. 3–32; Wadum et al., 2016; Haack Christensen & Jager, 2019; and publications of the ICOM-CC Art Technological Source Research Working Group, 2005, 2008, 2009 and 2012.

1 David Bomford fue uno de los primeros en acuñar el término 'historia de la tecnología artística ', que desde entonces ha encontrado un nivel de aceptación entre los conservadores-restauradores anglófonos. Este término es por lo tanto adoptado aquí. Aunque, 'historiador de la tecnología de la pintura' todavía tiene cierta vigencia y, entre otros problemas, el prefijo "técnico" no se traduce bien a otras lenguas. Puede dar a entender que los profesionales (por ejemplo, los conservadores-restauradores) ofrecen servicios técnicos y no académicos.

2 Como pioneros se incluyen a Paul Coremans, John Gettens, Jean Thissen, Unn [Simonsen] Plahter, Leif Einar Plahter, Martin Wyld, Joyce Plesters, David Bomford, Jo Kirby and Ernst van de Wetering. Véase Coremans *et al.*, 1952, 1953; Coremans, 1954; Simonsen & Plahter 1967; National Gallery Technical Bulletin Volume 1, 1977; Wetering 1982, 1997.

3 Véase, por ejemplo, Veliz, 1986; Schießl, 1989; Carlyle, 2001; Kirby *et al.*, 2010; Nadolny *et al.*, 2012, pp. 3–32; Wadum *et al.*, 2016; Haack Christensen & Jager, 2019; y las publicaciones de ICOM-CC Art Technological Source Research Working Group, 2005, 2008, 2009 y 2012.

This chapter commences with an outline of common approaches in the field.[4] It then moves to a discussion of the nature of challenges, which include disciplinary incompatibilities between history of art, conservation and heritage science (all of which also support a variety of opinions in relation to the term 'diagnosis' itself). The aim of this contribution is to highlight potential solutions, which have implications for the ongoing development of multi-disciplinary studies that focus on original materials and appearances, as well as on inevitable material change and the subjectivities tied to cultural meanings over time.[5]

Conservation and its Methods

The links between conservation and a positivist tradition in the natural sciences have their foundations in careful looking and measurements of physical substances, whereby interpretations of resulting data might offer a foundation for objective conclusions.[6] Examinations commonly start with documentation and interrogation of surfaces and structures, diagnostic processes that are supported by multi-spectral imaging in visible and non-visible light sources. Once underway or complete, other non-invasive analytical techniques might offer data on structural materials (e.g., dendrochronology or thread counting) or chemical information from paint and underlayers, metal components, varnishes and coatings. Non-invasive techniques, such as portable Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy, have evolved from instruments that previously required sample material, and

[4] Chapters 1–22 in Conservation of Easel Paintings (Stoner & Rushfield, 2021) offer in-depth and relevant discussions of analytical methods and historical research. See also de Jongh et al., 2019.

[5] A starting point for this chapter was an article published in *Studies in Conservation* (Streeton, 2017a). The main themes have since been adapted for teaching conservation students at University of Oslo, which has led to broader perspectives and further developments, some of which are presented here.

[6] See Streeton, 2017a, p. 424 for discussion

para los conservadores-restauradores que trabajan en la interfaz con la historia del arte.

Este capítulo comienza con un resumen de las formas en las que habitualmente se ha enfocado la disciplina.[4] A continuación, se pasa a debatir la naturaleza de los retos, entre los que se incluyen las incompatibilidades disciplinarias entre la historia del arte, la conservación-restauración y la ciencia del patrimonio (que a su vez sustentan también una variedad de opiniones en relación con el propio término "diagnóstico"). El objetivo de esta contribución es poner de relieve las posibles soluciones, que tienen implicaciones para el desarrollo actual de los estudios multidisciplinares que se centran en los materiales y las apariencias originales, así como en el inevitable cambio en el material y las subjetividades vinculadas a los significados culturales a lo largo del tiempo.[5]

La conservación-restauración y sus métodos

Los vínculos entre la conservación-restauración y la tradición positivista de las ciencias naturales se basan en la observación minuciosa y las mediciones de las sustancias físicas, por lo que las interpretaciones de los datos resultantes pueden ofrecer una base para las conclusiones objetivas.[6] Los exámenes suelen comenzar con la documentación y el interrogatorio de superficies y estructuras, procesos de diagnóstico que se apoyan en imágenes multiespectrales realizadas con fuentes de luz visible y no visible. Una vez en marcha o completadas, otras técnicas analíticas no invasivas podrían ofrecer datos sobre materiales estructurales

[4] Los capítulos 1–22 de *Conservation of Easel Paintings* (Stoner & Rushfield, 2021) ofrecen una discusión profunda y relevante de los métodos analíticos y las investigaciones históricas. Véase también de Jongh *et al*., 2019.

[5] Un punto de partida para este capítulo fue un artículo publicado en *Studies in Conservation* (Streeton, 2017a). Los temas centrales han sido adaptados desde entonces para la docencia a estudiantes de conservación en la Universidad de Oslo, lo que ha llevado a perspectivas más amplias y un desarrollo más extenso, algunas de las cuales se presentan aquí ahora.

[6] Véase Streeton, 2017a, p. 424 para el debate.

are increasingly accurate for identifications of inorganics and many organic materials. Nevertheless, sampling and investigations of cross-sections remain, in some cases, the only possibility to respond to questions about layer structure and the order in which an object was produced, revised or repaired.

This is a familiar hierarchy for diagnostic data gathering. Yet, new instrumental methods develop so rapidly that it is difficult to pinpoint the state of the art today, as by tomorrow, these will have evolved yet further. This was a distinct challenge for the publication *Conservation of Easel Paintings*, as by the time the first edition was published in 2012, parts were already out of date.[7] Handbooks can offer an up-to-date overview, such as *Technical Art History: A Handbook of Scientific Techniques for the Examination of Works of Art*, which describes 50 of the most common techniques in the field. This one has already been re-issued in a new edition since its first publication in 2018 (de Jongh et al., 2019; Mass, 2020).

From these publications it is clear that the field of technical art history has matured considerably since 2009, when Peter Parshall, in his review of Gunnar Heydenreich's book *Lucas Cranach the Elder*, questioned the influence of technical analysis on connoisseurship (Parshall, 2009, pp. 236–238; Heydenreich, 2007). Parshall was concerned with the 'drift' of historical interpretation that was arguably caused by the introduction of technical studies into art-historical research without clearer structures and parameters for interpreting results. Today these parameters are defined (and re-defined) within training programmes across Europe and in North America, to the extent that there seems to be consensus about what a technical art historian does. Furthermore, today's parameters have been

(por ejemplo, la dendrocronología o el recuento de hilos) o información química de pinturas y capas subyacentes, componentes metálicos, barnices y recubrimientos. Las técnicas no invasivas, como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopia Raman portátiles, han evolucionado a partir de instrumentos que anteriormente requerían muestra material, y son cada vez más precisas para las identificaciones de materiales inorgánicos y muchos materiales orgánicos. No obstante, el muestreo y la investigación de secciones transversales sigue siendo, en algunos casos, la única posibilidad de responder a las preguntas sobre la estructura de las capas y el orden en que se elaboró, revisó o reparó un objeto.

Esta es una jerarquía conocida para la recopilación de datos de diagnóstico. Sin embargo, los nuevos métodos instrumentales se desarrollan con tanta rapidez que es difícil determinar el estado actual de la técnica, ya que mañana habrán evolucionado aún más. Esto supuso un claro reto para la publicación *Conservation of Easel Paintings*, ya que para cuando se publicó la primera edición en 2012, algunas partes ya estaban desfasadas.[7] Los manuales pueden ofrecer una visión general actualizada, como *Technical Art History: A Handbook of Scientific Techniques for the Examination of Works of Art*, que describe 50 de las técnicas más comunes en este campo. Este ya ha sido reeditado en una nueva edición desde su primera publicación en 2018 (de Jongh *et al*., 2019; Mass, 2020).

De estas publicaciones se desprende que el campo de la historia de la tecnología artística ha madurado considerablemente desde 2009, cuando Peter Parshall, en su reseña del libro de Gunnar Heydenreich *Lucas Cranach el Viejo*, cuestionó la influencia del análisis técnico en el conocimiento del arte (Parshall, 2009, pp. 236-238; Heydenreich, 2007). A Parshall le preocupaba la "deriva" de la interpretación histórica que podría haber provocado la introducción de los estudios técnicos en la investigación histórico-artística sin estructuras y parámetros más claros para interpretar

7 A second, updated edition was published 2021.

7 En 2021 se publicó una segunda edición actualizada.

shaped immeasurably by models, such as publications tied to the Rembrandt Research Project and the *Art in the Making* series (Wetering, 1982, 1997; Bomford & Kirby, 1989). Nevertheless, the issue that concerned Parshall remains, which is that considerable weight continues to be placed on ostensibly objective, scientific analyses and resulting technical information without firm explanations for the onward trajectory. The September 2014 issue of *Studies in Conservation* devoted to technical art history (IIC, 2014), could be similarly criticised. In this special issue, none of the authors clarified their guiding principles for contextualising their data. Instead, a scientific approach was afforded high, or even the highest priority, despite the near impossibility that this approach on its own could guide the research process from beginning to end.

Subjectivity and Values

The sticking point inevitably rests with the subjectivity that is inherent to interpreting data from unique objects, which have been assigned meanings in the past as well as in the present. As stated in the ICOM-CC Definition of the Profession:

> An intervention on an historic or artistic object must follow the sequence common to all scientific methodology: investigation of source, analysis, interpretation and synthesis. Only then can the completed treatment preserve the physical integrity of the object, and make its significance accessible. Most importantly, this approach enhances our ability to decipher the object's scientific message and thereby contribute new knowledge (ICOM-CC, 1984).

Naturally this statement focuses on diagnostic issues and treatment, but the point to be made here is that an object's significance lies in part in the conservator's ability to interpret the visual

los resultados. Hoy en día, estos parámetros están definidos (y redefinidos) en los programas de formación de toda Europa y Norteamérica, hasta el punto de que parece haber consenso sobre lo que hace un historiador de la tecnología artística. Además, los parámetros actuales han sido moldeados de forma inconmensurable por modelos, como las publicaciones vinculadas al *Rembrandt Research Project* y la serie *Art in the Making* (Wetering, 1982, 1997; Bomford & Kirby, 1989). No obstante, la cuestión que preocupaba a Parshall sigue vigente, y es que se sigue dando un peso considerable a los análisis científicos, aparentemente objetivos, y a la información técnica resultante, sin explicaciones firmes sobre la trayectoria seguida. El número de septiembre de 2014 de *Studies in Conservation* dedicado a la historia de la tecnología artística (IIC, 2014), podría ser criticado de forma similar. En este número especial, ninguno de los autores aclaró los principios rectores para contextualizar sus datos. En su lugar, se concedió una alta prioridad, o incluso la más alta, a un enfoque científico, a pesar de la casi imposibilidad de que este enfoque por sí solo pudiera guiar el proceso de investigación de principio a fin.

Subjetividad y valores

El punto de fricción reside inevitablemente en la subjetividad inherente a la interpretación de datos procedentes de objetos únicos, a los que se ha asignado un significado tanto en el pasado como en el presente. Como se indica en la definición de la profesión del ICOM-CC:

> Una intervención en un objeto histórico o artístico debe seguir la secuencia común a toda metodología científica: investigación de la fuente, análisis, interpretación y síntesis. Sólo entonces el tratamiento completado puede preservar la integridad física del objeto y hacer accesible su significado. Y lo que es más importante, este enfoque aumenta nuestra capacidad para descifrar el mensaje científico del objeto y aportar así nuevos conocimientos (ICOM-CC, 1984).

Naturalmente, esta afirmación se centra en las cuestiones de diagnóstico y en el tratamiento, pero lo que hay

and analytical data (Wetering, 1982), and thereby contribute new knowledge via a written account. Furthermore, if scientific methods should underpin every aspect of conservation practice, is it acceptable for the (art) historical process, which commences thereafter, to proceed empirically, haphazardly, or without reference to an appropriate theoretical framework for historical writing? The answer to this question is arguably 'no'.

David Bomford wrote about some the challenges faced by practitioners in 1994, within a short piece in the IIC Bulletin (Bomford, 1994). His article was designed to address criticisms directed at conservators hot on the heels of the publication of James Beck's first polemic against restorers, and while Bomford's (as always eloquent) defence was interesting in itself, it had an extra dimension that is relevant here (Bomford, 1994; Beck, 1993). At the same time as he scolded conservators for holding onto 'empirical positivism' as an intellectual framework for their work, he simultaneously advised against 'blundering around in the dark', or straying too far from familiar disciplinary practices, which additionally have changed since this time.

The balancing act, as Bomford called it, was one familiar to conservators, then as now. The challenge is not to lean too far to one side or the other. Yet, conservators must stray to gain 'a basic appreciation of the historical or aesthetic context they are dealing with and appreciate the range of related questions that scholars, curators, owners and the general public might ask' (Bomford, 1994, pp. 3-4). In fact, they must stray quite far from scientific methods to shed light on the making, meaning and dynamic nature of the object under consideration. Bomford's description of a conservator's pragmatism, as opposed to anything more ideal, squares well with the fluid approach taken in the highly successful *Art in the Making* series (Italian painting

que señalar aquí es que la importancia de un objeto radica en parte en la capacidad del conservador para interpretar los datos visuales y analíticos (Wetering, 1982) y, por tanto, para aportar nuevos conocimientos a través de un relato escrito. Además, si los métodos científicos deben sustentar todos los aspectos de la práctica de la conservación, ¿es aceptable que el proceso histórico (del arte), que comienza a continuación, se desarrolle de forma empírica, al azar o sin referencia a un marco teórico apropiado para la escritura histórica? La respuesta a esta pregunta es discutiblemente "no".

David Bomford escribió sobre algunos de los retos a los que se enfrentaron los profesionales en 1994, en un breve artículo publicado en el Boletín del IIC (Bomford, 1994). Su artículo estaba destinado a responder a las críticas dirigidas a los conservadores-restauradores tras la publicación de la primera polémica de James Beck contra los restauradores, y aunque la defensa de Bomford (como siempre elocuente) era interesante en sí misma, tenía una dimensión adicional que es relevante aquí (Bomford, 1994; Beck, 1993). Al mismo tiempo que reprendía a los restauradores por aferrarse al "positivismo empírico" como marco intelectual para su trabajo, les aconsejaba que no dieran "bandazos en la oscuridad" ni se alejaran demasiado de las prácticas disciplinarias conocidas, que además han cambiado desde entonces.

El acto de equilibrio, como lo llamaba Bomford, era algo familiar para los conservadores-restauaradores, de entonces y de ahora. El reto consiste en no inclinarse demasiado ni hacia un lado ni hacia el otro. Sin embargo, los conservadores-restauradores deben desviarse para obtener "una apreciación básica del contexto histórico o estético que están tratando y apreciar la gama de preguntas relacionadas que los estudiosos, los conservadores-restauradores, los propietarios y el público en general podrían hacer" (Bomford, 1994, pp. 3-4). De hecho, deben alejarse bastante de los métodos científicos para arrojar luz sobre la fabricación, el significado y la naturaleza dinámica del objeto en cuestión. La descripción que hace Bomford del

before 1400, Rembrandt, Impressionism, Degas). These quickly became models for technical studies (Bomford, 2008; Hermens, 2012).

There has, of course, been huge scope for development within this multi-disciplinary middle ground between C.P. Snow's 'two cultures' of the Physical Sciences and the Humanities (Snow, 1961). Furthermore, conservation itself has also changed dramatically with ever-greater emphasis on values in heritage conservation (Avrami et al., 2000; de la Torre, 2002; Clavir, 2002; Wintle, 2013). Renewed discussions of 'historical value', 'age value' and 'use value', among other themes drawn from Alois Riegl's *Der modern Denkmalkultus* (1903), have encouraged new appreciations for the multi-dimensionality of values applied to 'monuments' and the ways that these values usually conflict (Riegl, 1996, pp. 69-83). In *Contemporary Theory of Conservation* (2005), Salvador Muñoz Viñas beaconed conservators to recognise the 'web of meanings' tied up in the objects that they treat, so requiring a shift in conservation's traditional focus from objectivity to inter-subjectivity – or agreement among stakeholders about an object's meaning (Muñoz Viñas, 2005, pp. 49, 147-153; Matero, 2013). Around the same time, Barbara Appelbaum took theory into practice with significance assessments to evaluate social value (Appelbaum, 2007, chapter 7). She pointed to how and where contextual information should be recorded, but she nevertheless held firmly to a theory-of-science agenda. Perhaps for this reason Appelbaum stopped short of explaining her own expectations for how one might responsibly build up arguments around transformations over time: beyond the intentions of the artist or the object's initial reception and all the cultural and theoretical complications that this entails.

The problem is that enquiries in the natural sciences and those related to historical argumentation

pragmatismo de un conservador-restaurador, en contraposición a algo más ideal, encaja bien con el enfoque fluido adoptado en la serie de gran éxito *Art in the Making* (Pintura italiana antes de 1400, Rembrandt, Impresionismo, Degas). Éstas se convirtieron rápidamente en modelos de estudios técnicos (Bomford, 2008; Hermens, 2012).

Por supuesto, ha habido un enorme margen de desarrollo dentro de este terreno intermedio multidisciplinar entre las "dos culturas" de las Ciencias Físicas y las Humanidades de C.P. Snow (Snow, 1961). Además, la propia conservación también ha cambiado drásticamente con un énfasis cada vez mayor en los valores en la conservación del patrimonio (Avrami *et al*., 2000; de la Torre, 2002; Clavir, 2002; Wintle, 2013). Los renovados debates sobre el "valor histórico", el "valor de antigüedad" y el "valor de uso", entre otros temas extraídos de *Der modern Denkmalkultus* (1903) de Alois Riegl, han fomentado nuevas apreciaciones sobre la multidimensionalidad de los valores aplicados a los "monumentos" y las formas en que estos valores suelen entrar en conflicto (Riegl, 1996, pp. 69-83). En *Teoría Contemporánea de la Conservación* (2005), Salvador Muñoz Viñas instó a los conservadores-restauradores a reconocer el "entramado de significados" que encierran los objetos que tratan, lo que exige un cambio en el enfoque tradicional de la conservación, que pasa de la objetividad a la intersubjetividad, o el acuerdo entre las partes interesadas sobre el significado de un objeto (Muñoz Viñas, 2005, pp. 49, 147-153; Matero, 2013). Alrededor de la misma época, Barbara Appelbaum llevó la teoría a la práctica con las evaluaciones de significado para evaluar el valor social (Appelbaum, 2007, capítulo 7). Señaló cómo y dónde debía registrarse la información contextual, pero, no obstante, se mantuvo firme en un programa de teoría de la ciencia. Tal vez por esta razón, Appelbaum no llegó a explicar sus propias expectativas sobre cómo se pueden construir responsablemente los argumentos en torno a las transformaciones a lo largo del tiempo: más allá de las intenciones del artista o de la recepción inicial del objeto y de todas las complicaciones culturales y teóricas que ello conlleva.

proceed very differently. Exploring the nature of these differences was an important topic to address during recent project research in Oslo (Streeton, 2017a, 2017b, 2019), and in relation to this work it was essential to examine the links, disjunctures and tensions between disciplinary norms, with the aim to find productive onward trajectories.

History of Art and Objects

To this end the author reviewed developments within the discipline of History of Art. Among other observations, it became clear that the perceived link between art historians and conservators is far from direct. This is not least because possible links are complicated by the long-standing agenda within History of Art for transcending or by-passing the material aspects of art objects. In some (but certainly not all) art-historical circles, this agenda is intact and contributes to potentially unresolvable tensions between two quite different disciplines.[8] Moreover, research that is aligned with technical art history and situated within history of art departments has in the past led some to set aside themes that are central to conservation itself: specifically the inevitablility of material change and the subjectivities tied to cultural meanings over time.

Differences in attitudes to the material object run quite deep, which becomes apparent when looking back to ideas linked to objects that shaped the development of history of art as a field of study (Hayes, 2013; Miller, 2017). In *Geschichte der Kunst des Alterthums* (*The History of Art in Antiquity*, 1764), Johann Joachim Winckelmann proposed methods for evaluating physical works of art (e.g., sculpture, paintings, medals, etc.)

El problema es que las investigaciones en las ciencias naturales y las relacionadas con la argumentación histórica proceden de manera muy diferente. Explorar la naturaleza de estas diferencias fue un tema importante a tratar durante la reciente investigación del proyecto en Oslo (Streeton, 2017a, 2017b, 2019), y en relación con este trabajo fue esencial examinar los vínculos, las disyuntivas y las tensiones entre las normas disciplinarias, con el objetivo de encontrar trayectorias productivas.

Historia del arte y objetos

Para ello, la autora revisó la evolución de la disciplina de la historia del arte. Entre otras observaciones, quedó claro que el vínculo que se percibe entre los historiadores del arte y los conservadores-restauradores dista mucho de ser directo. Ello se debe, entre otras cosas, a que los posibles vínculos se complican por el hecho de que, desde hace tiempo, la historia del arte pretende trascender o pasar por alto los aspectos materiales de los objetos de arte. En algunos círculos de historiadores del arte (aunque no en todos), esta agenda está intacta y contribuye a crear tensiones potencialmente irresolubles entre dos disciplinas muy diferentes.[8] Además, la investigación alineada con la historia de la tecnología artística y situada en los departamentos de historia del arte ha llevado en el pasado a algunos a dejar de lado temas que son fundamentales para la propia conservación-restauración: concretamente la inevitabilidad del cambio material y las subjetividades vinculadas a los significados culturales a lo largo del tiempo.

Las diferencias en las actitudes hacia el objeto material son bastante profundas, algo que queda manifiesto cuando se echa un vistazo a las ideas vinculadas a los objetos que dieron forma al desarrollo de la historia del arte como área de estudio (Hayes, 2013; Miller, 2017). En Geschichte *der*

[8] NB: The author has changed position since the publication of Streeton, 2013. A very different stance was taken in 'Chapter 7: Problems and strategies for a technical history for the paintings of van Eyck' (Streeton, 2013, p. 236).

[8] NB: el autor ha cambiado de opinión desde la publicación de Streeton, 2013. Se presenta una postura muy diferente en el capítulo 7: Problemas y estrategias para una historia técnica de las pinturas de van Eyck' (Streeton, 2013, p. 236).

according to Classical standards. Although his systematic, encyclopaedic surveys of objects types included information, where possible, on restorations, Winkelmann's descriptions of physical phenomena were problematized by his contemporaries and successors (Buchli, 2002, p. 12; Jones, 2013, p. 17). For example, for Immanuel Kant, it was insufficient to engage with the material of a sculpture or painting itself. Instead, Kant considered that engagement with form or colour had to move beyond the mundane or natural (so beyond physical phenomena) to confirm universal, transcendent values of beauty (Jones, 2013, p. 17; Kant, 1952, sections 6-8). This position fed emergent ideas about aesthetics found in the writings of Johan Wolfgang von Goethe, Georg Wilhelm Friedrich Hegel and Arthur Schopenhauer, who lauded transcendental values but simultaneously reduced the idea of the object to no more than the surface (its essence) (Hayes, 2013, pp. 46-47; Hayes, 2017). Matthew Hayes called attention to this philosophical perspective, and the reality that this essentially opened the door for the acceptance of transfers from panel to canvas, among other destructive interventions, because the surface was valued, while the integrity of the object was not.

Objects and Museums

This theme and others like it are commonly introduced to conservation students during courses on the history and theory of conservation.[9] However, what might be emphasised more in conservation teaching and might help to explain the continued perception of disciplinary barriers is that attitudes to aesthetics prevailed in academia, while those related to physicality found a locus in museums. From the early part of the twentieth century, object-centred studies fell out of favour in Humanities-based

Kunst des Alterthums (*La historia del arte en la Antigüedad*, 1764), Johann Joachim Winckelmann propuso métodos para evaluar las obras de arte físicas (por ejemplo, esculturas, pinturas, medallas, etc.) de acuerdo con los estándares clásicos. Aunque sus estudios sistemáticos y enciclopédicos de los tipos de objetos incluían información, cuando era posible, sobre las restauraciones, las descripciones de Winkelmann de los fenómenos físicos fueron problematizadas por sus contemporáneos y sucesores (Buchli, 2002, p. 12; Jones, 2013, p. 17). Por ejemplo, para Immanuel Kant, no era suficiente comprometerse con el material de una escultura o pintura en sí. En cambio, Kant consideraba que el compromiso con la forma o el color tenía que ir más allá de lo mundano o natural (es decir, más allá de los fenómenos físicos) para confirmar los valores universales y trascendentes de la belleza (Jones, 2013, p. 17; Kant, 1952, secciones 6-8). Esta posición alimentó las ideas emergentes sobre la estética que se encuentran en los escritos de Johan Wolfgang von Goethe, Georg Wilhelm Friedrich Hegel y Arthur Schopenhauer, quienes alabaron los valores trascendentales, pero simultáneamente redujeron la idea del objeto a no más que la superficie (su esencia) (Hayes, 2013, pp. 46-47; Hayes, 2017). Matthew Hayes llamó la atención sobre esta perspectiva filosófica, y sobre la realidad de que esto abrió esencialmente la puerta a la aceptación de las transferencias de tabla a lienzo, entre otras intervenciones destructivas, porque se valoraba la superficie, y no la integridad del objeto.

Objetos y museos

Este tema y otros similares se presentan habitualmente a los estudiantes de conservación-restauración durante los cursos de historia y teoría de la conservación.[9] Sin embargo, lo que podría enfatizarse más en la enseñanza de la conservación-retsauración y podría ayudar a explicar la continua percepción de barreras disciplinarias es que las actitudes hacia la estética prevalecieron en el mundo académico, mientras que las

[9] The course syllabus for University of Oslo students is available at https://www.uio.no/studier/emner/hf/iakh/KONS2010/v20/pensumliste/index.html.

[9] La programación del curso para los estudiantes de la Universidad de Oslo está disponible en https://www.uio.no/studier/emner/hf/iakh/KONS2010/v20/pensumliste/index.html.

academic disciplines (Anthropology, Archaeology and History of Art), which created a division between transcendental and object-centred enquiries (Tilley, 2006, pp. 2-6). Up to this time, objects had provided a basis for evaluating schemes of social evolution, diffusion, acculturation and change, to the extent that objects were measures of technological progress, examples of authoritative knowledge, or proof of an event. The measurement and comparison of artefacts from Western and non-Western cultures furthermore allowed a Western museum to demonstrate comparative refinement over a colonised culture (Tilley, 2006, pp. 2-6).

It is true that emergent understandings of, for example, medieval wooden sculpture were founded in this era through modes of classification and registration of form and colour (Liepe, 2011), which additionally made use of black-and-white images and growing photo libraries. However, by the 1920s, the academic study of physical objects could supposedly no longer inform studies of culture, in that they should be used neither to gauge technical and social sophistication, nor to justify European dominance and emergent understandings of historical, social and technical progress (Buchli, 2002, pp. 3-10; Tilley, 2006, p. 2; Paine, 2013, p. 5; Wintle, 2013). Thereafter, the academic study of objects and physical artefacts either retreated from, or never entered university departments. Instead object-based studies became entrenched in museums. However, a significant and well-known exception to this trend was driven by Edward Waldo Forbes, George Stout and R.J. Gettens at Harvard. Their work within the Fogg Museum, some of which was published in *Technical Studies in the Field of Fine Arts* (1932–42), fed their teaching. This included their famous 'Egg and Plaster' courses (Bewer, 2010), which were designed by Forbes and Stout

relacionadas con lo físico encontraron un lugar en los museos. Desde principios del siglo XX, los estudios centrados en el objeto cayeron en desgracia en las disciplinas académicas basadas en las Humanidades (Antropología, Arqueología e Historia del Arte), lo que creó una división entre las investigaciones trascendentales y las centradas en el objeto (Tilley, 2006, pp. 2-6). Hasta ese momento, los objetos habían servido de base para evaluar los esquemas de evolución social, difusión, aculturación y cambio, en la medida en que los objetos eran medidas del progreso tecnológico, ejemplos de conocimiento autorizado o pruebas de un acontecimiento. La medición y comparación de objetos de culturas occidentales y no occidentales permitía además a un museo occidental demostrar el refinamiento comparativo respecto a una cultura colonizada (Tilley, 2006, pp. 2-6).

Es cierto que la comprensión emergente de, por ejemplo, la escultura de madera medieval se fundó en esta época a través de modos de clasificación y registro de la forma y el color (Liepe, 2011), que además hicieron uso de imágenes en blanco y negro y de las crecientes fototecas. Sin embargo, en la década de 1920, el estudio académico de los objetos físicos ya no podía, supuestamente, informar a los estudios de la cultura, en el sentido de que no debían utilizarse ni para medir la sofisticación técnica y social, ni para justificar el dominio europeo y la comprensión emergente del progreso histórico, social y técnico (Buchli, 2002, pp. 3-10; Tilley, 2006, p. 2; Paine, 2013, p. 5; Wintle, 2013). A partir de entonces, el estudio académico de los objetos y artefactos físicos se retiró de los departamentos universitarios o nunca entró en ellos. En cambio, los estudios basados en los objetos se afianzaron en los museos. Sin embargo, una importante y conocida excepción a esta tendencia fue la impulsada por Edward Waldo Forbes, George Stout y R.J. Gettens en Harvard. Sus trabajos en el Museo Fogg, algunos de los cuales se publicaron en *Technical Studies in the Field of Fine Arts* (1932-42), alimentaron su enseñanza. Esto incluía sus famosos cursos de "Huevo y Yeso" (Bewer, 2010), que fueron diseñados por Forbes y

to teach history of art students, among them. D.V. Thompson, about painting materials.

Transcendental over Material

Even though technical art history has taken shape in parallel with history of art, conceptual frameworks, especially in the Anglo-American tradition, have until very recently continued to favour the transcendental over the material. These might include studies of iconography, iconology, semiotics and the ways that paintings transmit information about social authority, wealth, identity, religion or gender. Such studies tend to draw on abstract concepts of form or that which it represents, as opposed to focussing on the object itself as a source for critical enquiry. In these ways, the impact of the influential art critic Clement Greenberg continues to be felt (Jones, 2013). In addtion, 'materialist art history' might be considered by some to be an appropriate frame for technical studies, because of its focus on modes of production, the labour that produces art, organisation of that labour and complex interactions between artists and patrons (Baxandall, 1972, 1980; D'Alleva, 2005, pp. 54-55). In the footsteps of Michael Baxandall, materialist art historians tend to ask questions about the economic and social conditions of production, and reception. Who was the patron? What was the social status of the artist? What is the significance of scale? What were the conditions of a commission, and how did these shape the making and reception of the image? A good portion of technical art historians identify strongly with this group and while their agenda is undoubtedly object-based, responses to such questions are narrow, predicated on the idea of a new or static object, with a continued focus on issues of representation, which also tend to be static (Pollard, 2004, p. 47).[10] This is problematic

Stout para enseñar a los estudiantes de historia del arte, entre ellos. D.V. Thompson, sobre materiales pictóricos

Lo trascendental sobre lo material

Aunque la historia de la tecnología artística ha tomado forma en paralelo a la historia del arte, los marcos conceptuales, especialmente en la tradición angloamericana, han seguido favoreciendo hasta hace muy poco lo trascendental sobre lo material. Entre ellos se encuentran los estudios de iconografía, iconología, semiótica y las formas en que las pinturas transmiten información sobre la autoridad social, la riqueza, la identidad, la religión o el género. Estos estudios tienden a basarse en conceptos abstractos de la forma o de lo que representa, en lugar de centrarse en el propio objeto como fuente de investigación crítica. En este sentido, el impacto del influyente crítico de arte Clement Greenberg se sigue sintiendo (Jones, 2013). Además, algunos podrían considerar que la "historia material del arte" es un marco apropiado para los estudios técnicos, debido a su enfoque en los modos de producción, el trabajo que produce el arte, la organización de ese trabajo y las complejas interacciones entre artistas y mecenas (Baxandall, 1972, 1980; D'Alleva, 2005, pp. 54-55). Siguiendo los pasos de Michael Baxandall, los historiadores de la materia del arte tienden a plantear preguntas sobre las condiciones económicas y sociales de la producción y la recepción. ¿Quién era el mecenas? ¿cuál era el estatus social del artista? ¿qué importancia tiene la escala? ¿cuáles fueron las condiciones de un encargo y cómo influyeron en la creación y recepción de la imagen?. Una buena parte de los historiadores de la tecnología artística se identifican fuertemente con este grupo y, aunque su agenda está indudablemente basada en el objeto, las respuestas a estas preguntas son estrechas, basadas en la idea de un objeto nuevo o estático, con un enfoque continuo en cuestiones de representación, que también tienden a ser estáticas (Pollard, 2004, p. 47).[10] Esto es problemático porque los objetos cambian, y los cambios de estado alteran el significado.

[10] Discussed stability as an important prerequisite for retaining a sense of fixity in meaning or value.

[10] Se habló de la estabilidad como un requisito importante para conservar el sentido de la fijación del significado o del valor.

because objects change, and changes in state alter meaning.

The 'Material Turn'

The idea of the 'material turn' has also gained traction among technical art historians because the so-called 'return to the object' has encouraged scholars to let forms and materials 'speak' (Schaefer & von Baum, 2015, pp. 13–16). Beyond the immediate concerns of conservators, this movement is more broadly considered as a democratisation of the discipline because this nominal turn has most often focussed on non-Western works of art and mundane objects.

It is interesting that medievalists are divided on this topic. On the one hand, Liz James considered that all medievalists rely on first-hand experience of objects, given the paucity of surviving documentation. On the other hand, Lena Liepe described this material turn as one that has continued to focus strongly on intangible concerns that require little if any actual contact with objects.[11] Tim Ingold wrote much the same about certain branches of material culture studies (Ingold, 2007). For Liepe and Ingold, both maintained that the material turn in their disciplines was highly theoretical, so not based on descriptions of surface, tactility, solidity or changes, and, by and large, not grounded in knowledge and data on materials. This situation seems to be changing as technical art history gains a greater foothold within academia.

Material Culture

To address issues that are equally central to conservators and technical art historians, strategies

[11] Leipe, 2014, referring to the heavy focus on this theme during the 49th International Congress on Medieval Studies, May 8–11, 2014, Kalamazoo, Michigan USA. See https://scholarworks.wmich.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1051&context=medieval_cong_archive.

El "giro material"

La idea del "giro material" también ha ganado adeptos entre los historiadores de la tecnología artística porque el llamado "retorno al objeto" ha animado a los académicos a dejar que las formas y los materiales "hablen" (Schaefer y von Baum, 2015, pp. 13-16). Más allá de las preocupaciones inmediatas de los conservadores-restauradores, este movimiento se considera más ampliamente como una democratización de la disciplina porque este giro nominal se ha centrado con mayor frecuencia en las obras de arte no occidentales y en los objetos mundanos.

Es interesante que los medievalistas estén divididos sobre este tema. Por un lado, Liz James consideraba que todos los medievalistas se basan en la experiencia de primera mano con los objetos, dada la escasa documentación conservada. Por otro lado, Lena Liepe describió este giro material como uno que ha seguido centrándose fuertemente en las preocupaciones intangibles que requerían poco o ningún contacto real con los objetos.[11] Tim Ingold escribió algo parecido sobre ciertas ramas de los estudios de la cultura material (Ingold, 2007). Tanto Liepe como Ingold sostenían que el giro material en sus disciplinas era muy teórico, por lo que no se basaba en descripciones de la superficie, la tactilidad, la solidez o los cambios, y, en general, no se basaba en conocimientos y datos sobre los materiales. Esta situación parece estar cambiando a medida que la historia de la tecnología artística va ganando terreno en el mundo académico.

Cultura material

Para abordar cuestiones que son igualmente fundamentales para los conservadores-restauradores y los historiadores de la tecnología artística, las estrategias desarrolladas por los arqueólogos para sus estudios de

[11] Leipe, 2014, se refiere al pesado foco sobre este tema durante la 49th International Congress on Medieval Studies, Mayo 8–11, 2014, Kalamazoo, Michigan USA. véase https://scholarworks.wmich.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1051&context=medieval_cong_archive.

developed by archaeologists for their studies of material culture have proven a useful way to address relationships between material objects that change over time and the values that people invest in objects. Such strategies are arguably suitable for determining the 'significance' of an object referred to in the ICOM-CC definition of the profession of conservation.[12]

For those working within archaeology and anthropology, the values that people attach to cultural heritage have been explored with reference to the writings of Karl Marx, Émile Durkheim, Max Weber, Marcel Mauss, Jean-Paul Sartre, Pierre Bourdieu and Jacques Derrida (Tilley, 2006, pp. 7-11; Hicks, 2010, p. 26). The themes addressed by these authors are incredibly diverse and, as a result, diverse definitions for material culture studies have also emerged. However, a definition offered by Ian Hodder is easily applicable to concerns within technical art history. According to Hodder, material-culture research is:

> that which explores man-made objects, structures or landscapes, with the aim to understand their cultural context; to discover the belief systems of the producer(s); and to clarify the communities or societies that have changed with the material culture over time (Hodder, 1986, 2012; Hodder & Hutson, 2003).

Hodder pioneered what is now identified with a post-processualist agenda, which entails mining a range of data (scientific and contextual) for multiple meanings through investigations designed to help to explain the past in terms of when, how and why. This agenda is therefore distinct from scientific method (associated with processualism in archaeology) and entails moving back and forth from data

la cultura material han demostrado ser una forma útil de abordar las relaciones entre los objetos materiales que cambian con el tiempo y los valores que las personas invierten en los objetos. Podría decirse que estas estrategias son discutiblemente adecuadas para determinar el "significado" de un objeto al que se refiere la definición del ICOM-CC de la profesión de la conservación-restauración.[12]

Para quienes trabajan en arqueología y antropología, los valores que la gente atribuye al patrimonio cultural se han explorado con referencia a los escritos de Karl Marx, Émile Durkheim, Max Weber, Marcel Mauss, Jean-Paul Sartre, Pierre Bourdieu y Jacques Derrida (Tilley, 2006, pp. 7-11; Hicks, 2010, p. 26). Los temas abordados por estos autores son increíblemente diversos y, en consecuencia, también han surgido diversas definiciones para los estudios de la cultura material. Sin embargo, una definición ofrecida por Ian Hodder es fácilmente aplicable a las preocupaciones dentro de la historia de la tecnología artística. Según Hodder, la investigación de cultura material es:

> aquella que explora objetos, estructuras o paisajes creados por el hombre, con el objetivo de comprender su contexto cultural; descubrir los sistemas de creencias del productor(es); y aclarar las comunidades o sociedades que han cambiado con la cultura material a lo largo del tiempo (Hodder, 1986, 2012; Hodder & Hutson, 2003).

Hodder fue pionero en lo que ahora se identifica con una agenda postprocesualista, que implica la búsqueda de múltiples significados en una serie de datos (científicos y contextuales) a través de investigaciones diseñadas para ayudar a explicar el pasado en términos de cuándo, cómo y por qué. Esta agenda se distingue, por tanto, del método científico (asociado al procesualismo en arqueología) y supone un movimiento de ida y vuelta de los datos al contexto histórico, lo que a su vez genera

[12] See quotation on page 63.

[12] Ver cita en página 63.

to historical context, which in turn generates new hybridized meanings that are contingent on the observer's experience.[13]

This theoretical framework has been formalised to offer guidance to those, like conservators, who embrace an object's often long physical history (its biography), its traces of use, changing forms and changing meanings as it has passed into different periods, to different owners, and to different cultures (Wadum, 2012; Streeton, 2017a). Such a framework has the potential to guide the technical art historian as they contemplate new meanings that could never have been anticipated by the creator, artist or sculptor.

Object Biographies and Agency

The idea that objects have 'life histories' was first discussed in detail in Arjun Appadurai's seminal anthology *The Social Life of Things* (1986), where Igor Kopytoff extended the concept of 'biography' to objects (Kopytoff, 1986). Kopytoff argued that objects could be afforded a metaphorical 'life' or 'career', and he called for the construction of cultural biographies to describe the ways in which objects have changed through age, adaptation or renewal, and the social interactions associated with each. This approach has been broadly applied and developed ever since, with a particular emphasis on social value (Meskell, 2004, p. 3; Gilchrist, 2012, p. 11). To demonstrate this point to students on a course devoted to *Advanced Painting Technology* at the University of Oslo,[14] students are asked whether an object is the sum of its parts (Fig. 1). Clearly

[13] Hodder & Hutson, 2003, pp. 195-235. Hodder has been active over many years and naturally his approaches have developed and changed. Whereas his initial position was associated with structuralism (Hicks, 2010, p. 58), elements of his more recent agenda are tied to critical hermeneutics. For more on theories and practices of interpretation see Heidegger, 1927; and Gadamer, 1989, p. 477. See Kohl, 1993 for criticisms of post-processualism.

[14] University of Oslo, https://www.uio.no/studier/emner/hf/iakh/KONS3040/.

nuevos significados hibridados que dependen de la experiencia del observador.[13]

Este marco teórico se ha formalizado para ofrecer orientación a quienes, como los conservadores-restauradores, abarcan la a menudo larga historia física de un objeto (su biografía), sus huellas de uso, sus formas cambiantes y sus significados cambiantes a medida que ha pasado por diferentes períodos, por diferentes propietarios y por diferentes culturas (Wadum, 2012; Streeton, 2017a). Este marco tiene el potencial de guiar al historiador de la tecnología artística al contemplar nuevos significados que nunca podrían haber sido anticipados por el creador, artista o escultor.

Biografías de objetos y agencia

La idea de que los objetos tienen "historias de vida" se trató por primera vez en detalle en la antología seminal de Arjun Appadurai *The Social Life of Things* (1986), donde Igor Kopytoff amplió el concepto de "biografía" a los objetos (Kopytoff, 1986). Kopytoff sostenía que los objetos podían tener una "vida" o "carrera" metafórica, y pedía que se construyeran biografías culturales para describir las formas en que los objetos han cambiado a través de los años, la adaptación o la renovación, y las interacciones sociales asociadas a cada una de ellas. Este enfoque se ha aplicado y desarrollado ampliamente desde entonces, haciendo especial hincapié en el valor social (Meskell, 2004, p. 3; Gilchrist, 2012, p. 11). Para demostrar este punto a los alumnos de un curso dedicado a la *tecnología avanzada de la pintura* en la Universidad de Oslo,[14] se les pregunta si un objeto es la suma de sus partes (Fig. 1). Está claro que la respuesta es "no", porque los objetos mostrados en la diapositiva, ya sea una

[13] Hodder & Hutson, 2003, pp. 195-235. Hodder ha estado activo durante muchos años y naturalmente sus planteamientos han evolucionado y cambiado. Mientras que su postura inicial se asociaba con el estructuralismo (Hicks, 2010, p. 58), aspectos de su programa más reciente están ligados a la hermenéutica crítica. Para más información sobre las teorías y prácticas de la interpretación véase Heidegger, 1927; y Gadamer, 1989, p. 477. Véase Kohl, 1993 para la crítica del postprocesualismo.

[14] Universidad de Oslo, https://www.uio.no/studier/emner/hf/iakh/KONS3040/.

Figure 1 | Slide to encourage thinking around values and intagible associations within material culture. (Images clockwise: *The Sun* (1911), Edvard Munch, University of Oslo, photo: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:%22The_Sun%22_by_Edvard_Munch,_canvas_mounted_on_wall,_at_the_hall_of_ceremonies_at_University_of_Oslo.jpg; Detail, raking light, St Olav, polychrome wooden sculpture from the Skjervøy altarpiece (C3000), Museum of Cultural History, University of Oslo, photo: Helene Skoglund-Johnsen for the After the Black Death project; Full-length negatives of the Shroud of Turin, photo: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Full_length_negatives_of_the_shroud_of_Turin.jpg).

Figura 1 | Diapositiva para fomentar el pensamiento sobre valores y asociaciones intangibles dentro de la cultura material. (Imágenes en sentido horario: *The Sun* (1911), Edvard Munch, Universidad de Oslo, foto: https://commons.wikimedia.org/wiki/Archivo:%22The_Sun%22_by_Edvard_Munch,_canvas_mounted_on_wall,_at_the_hall_of_ceremonies_at_University_of_Oslo.jpg; Detalle, luz rasante, San Olav, escultura de madera policromada del retablo de Skjervøy (C3000), Museo de Historia Cultural, Universidad de Oslo, foto: Helene Skoglund-Johnsen para el proyecto After the Black Death; Negativos de cuerpo entero de la Sábana Santa de Turín, foto: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Full_length_negatives_of the_shroud_of_Turin.jpg).

the answer is 'no' because the objects shown on the slide, whether an X-ray of the *Shroud of Turin*, a detail of a polychrome sculpture of St Olav, or *The Sun* by Edvard Munch, have meanings that extend far beyond their physical materials and surface qualities. In each case, 'x' represents a complex web of intangible associations, which include age value, historical value, art value, 'pastness', patina, authenticity, community value, damages, repairs and, not least, anchors for memories, whether joy, tradition, trauma or injury. The tangible and intangible have become part of the object's biography.

Within the construction of biographies are theories of agency,[15] which can offer keys to understanding certain themes, particularly when thinking about

radiografía de la *Sábana Santa*, un detalle de una escultura policromada de San Olav o *El Sol* de Edvard Munch, tienen significados que van mucho más allá de sus materiales físicos y cualidades superficiales. En cada caso, "x" representa una compleja red de asociaciones intangibles, que incluyen el valor de la edad, el valor histórico, el valor del arte, el "pasado", la pátina, la autenticidad, el valor de la comunidad, los daños, las reparaciones y, no menos importante, los anclajes de los recuerdos, ya sea la alegría, la tradición, el trauma o la herida. Lo tangible y lo intangible han pasado a formar parte de la biografía del objeto.

Dentro de la construcción de las biografías se encuentran las teorías de la agencia,[15] que pueden ofrecer claves para entender ciertos temas, particularmente

[15] In the field of philosophy and sociology, agency is the capacity of an agent (a person or another identity) to act in a world.

[15] En el ámbito de la filosofía y la sociología, se denomina agencia a la capacidad que posee un agente (una persona u otra identidad) para actuar en un mundo.

how objects were used, viewed, touched, and possibly even tested for a physical response (Streeton, 2017b). Alfred Gell's *Art and Agency* (1998) was a watershed for discussions of such 'relational' perspectives, which acknowledge the capability of objects to serve as social agents (Gell, 1998, p. 129; Gilchrist, 2012, pp. 216-217; Morphy, 2009). This premise can be confusing, and it does not presuppose that objects possess volition or free will. Rather it recognises that objects affect people, who form links with them as part of social networks (Gilchrist, 2012, p. 217).

Ideas about agency have evolved since Gell, and within medieval research (the author's field) there have been important contributions from Caroline Walker Bynum (2011) and Roberta Gilchrist (2012), among others. For example, Bynum proposed how a person could come to believe in the spiritual power of relics and Christian cult sculpture, while Gilchrist argued for the ways in which medieval rationality attributed agency to objects (Bynum, 2011; Gilchrist, 2012). Although their approaches were different, both were concerned with the ways that people activated objects, attributing causal forces to the physical qualities of materials during encounters with relics, cult sculptures and other devotional objects. Some appeared to produce a miraculous effect, while others 'acted' more subtly, creating emotional impact through close association with a particular idea: whether a miracle, the intercession of a saint, or intervention of demons or the occult (Kieckhefer, 1994, pp. 821-823, 832-836). In short, people attributed causation and intentionality to these objects, which is precisely what post-Reformation iconoclasts were attempting to obliterate (Streeton, 2022).

cuando se piensa en cómo los objetos fueron utilizados, vistos, tocados y posiblemente incluso probados para obtener una respuesta física (Streeton, 2017b). El libro *Art and Agency* (1998) de Alfred Gell marcó un punto de inflexión en los debates sobre estas perspectivas "relacionales", que reconocen la capacidad de los objetos para servir como agentes sociales (Gell, 1998, p. 129; Gilchrist, 2012, pp. 216-217; Morphy, 2009). Esta premisa puede resultar confusa y no presupone que los objetos posean volición o libre albedrío. Más bien reconoce que los objetos afectan a las personas, que forman vínculos con ellos como parte de las redes sociales (Gilchrist, 2012, p. 217).

Las ideas sobre la agencia han evolucionado desde Gell, y dentro de la investigación medieval (el área de la autora) ha habido importantes contribuciones de Caroline Walker Bynum (2011) y Roberta Gilchrist (2012), entre otras. Por ejemplo, Bynum propuso cómo una persona podía llegar a creer en el poder espiritual de las reliquias y la escultura de culto cristiano, mientras que Gilchrist argumentó las formas en que la racionalidad medieval atribuía agencia a los objetos (Bynum, 2011; Gilchrist, 2012). Aunque sus enfoques eran diferentes, ambos se preocupaban por las formas en que las personas activaban los objetos, atribuyendo fuerzas causales a las cualidades físicas de los materiales durante los encuentros con las reliquias, las esculturas de culto y otros objetos devocionales. Algunos parecían producir un efecto milagroso, mientras que otros "actuaban" de forma más sutil, creando un impacto emocional a través de una asociación estrecha con una idea particular: ya fuera un milagro, la intercesión de un santo o la intervención de demonios o lo oculto (Kieckhefer, 1994, pp. 821-823, 832-836). En resumen, la gente atribuía causalidad e intencionalidad a estos objetos, que es precisamente lo que los iconoclastas posteriores a la Reforma intentaban anular (Streeton, 2022).

Revising the Research Process

For researchers entering the field of technical art history today, it is therefore not enough to develop understandings of physical material and diagnostic methods, whether grounded in the chemistry of constituents, or structural elements, tensions and damages. Because the majority of studies require a second phase, it is imperative to acknowledge the significance of working beyond the analytical data, and to be able to identify, justify and describe appropriate theoretical frameworks for contextualising analytical data. To rationalise this, the research process might be divided in two, as shown in Tables 1 and 2.

Table 1 might be considered as representing a first 'phase', whereby scientific method proceeds from an observation and an open-ended question, to hypothesis or hypotheses, experimentation and discussion of the results in their entirety. Recent work led by Francesco Caruso on the characterisation of 57 tube paints used by the Norwegian painter Harriet Backer (1845–1932) is a case and point (Caruso et al., 2019). Here, Caruso and colleagues, including the author, examined micro-samples from tubes known to have been used by Backer between 1904 and 1908, with results that not only validated the use of inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP–OES), but also offered quantitative analysis of 17 elements found in the microsamples. This work on Harriet Backer has yet to proceed to a next phase, which will include examining the paintings produced during the period when this selection of tubes are purported to have been in her portable paint box.

When a study commences according to the aforementioned model, and goes on to examine the historical contextualisation of the data, the direction of enquiry must, quite logically, shift away from

Revisión del proceso de investigación

Para los investigadores que se adentran hoy en día en el campo de la historia de la tecnología artística, no basta con desarrollar la comprensión de los materiales físicos y los métodos de diagnóstico, ya sean basados en la química de los materiales constituyentes, o en los elementos estructurales, las tensiones y los daños. Dado que la mayoría de los estudios requieren una segunda fase, es imperativo reconocer la importancia de trabajar más allá de los datos analíticos, y ser capaz de identificar, justificar y describir los marcos teóricos adecuados para contextualizar los datos analíticos. Para racionalizar esto, el proceso de investigación podría dividirse en dos, como se muestra en las Tablas 1 y 2.

Podría considerarse que la Tabla 1 representa una primera "fase", en la que el método científico procede de una observación y una pregunta abierta, a la hipótesis o las hipótesis, la experimentación y la discusión de los resultados en su totalidad. El reciente trabajo dirigido por Francesco Caruso sobre la caracterización de 57 tubos de pintura utilizados por la pintora noruega Harriet Backer (1845-1932) es un ejemplo de ello (Caruso *et al*., 2019). Aquí, Caruso y sus colegas, incluido el autor, examinaron micromuestras de tubos que se sabe que fueron utilizados por Backer entre 1904 y 1908, con resultados que no solo validaron el uso de la espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), sino que también ofrecieron el análisis cuantitativo de 17 elementos encontrados en las micromuestras. Este trabajo sobre Harriet Backer aún debe pasar a una siguiente fase, que incluirá el examen de las pinturas producidas durante el periodo en el que se supone que esta selección de tubos estuvo en su caja de pinturas portátil.

Cuando un estudio comienza según el modelo mencionado y pasa a examinar la contextualización histórica de los datos, la dirección de la investigación debe, lógicamente,

Table 1 | Methodological framework for 'Unveiling Harriet Backer', using ICP-OES for the characterisation of the colour tubes from her original paint box (Caruso et al., 2019).

Analysis of materials
What can ICP–OES (with support from multivariate analysis) reveal about paints used by the Norwegian painter, Harriet Backer?
Observations, hypotheses, analysis and experiment to establish the validity of the hypotheses (deductive reasoning)

Tabla 1 | Marco de trabajo metodológico para 'Descubriendo Harriet Backer', utilizando ICP-OES para la caracterización de los colores de tubos de su caja original de pinturas (Caruso *et al*., 2019).

Análisis de materiales
¿Qué puede ICP–OES (con el apoyo de análisis multivariante) revelar sobre las pinturas usadas por la pintora noruega, Harriet Backer?
Observaciones, hipótesis, análisis y experimentación para establecer la validez de las hipótesis (razonamiento deductivo)

Table 2 | Two-part methodological framework for 'Non-invasive dendrochronology of late-medieval objects in Oslo: refinement of a technique and discoveries' (Daly & Streeton, 2017).

Analysis of materials	Making meaning
Can tree rings measured non-invasively via two imaging techniques offer accurate results?	Because the non-invasive approach has the potential to be holistic, what does the body of data reveal about age and a place of production?
Observations, hypotheses, analysis and experiment to establish the validity of the hypotheses (deductive reasoning)	Observations of materials, their structure and condition, historical value, ownership, restorations, conservation treatments, anchors for memory, etc. (inductive reasoning)

Tabla 2 | Marco de trabajo de dos partes para 'dendrocronología no invasiva de objetos del tardío medievo en Oslo: refinamiento de una técnica y descubrimientos' (Daly & Streeton, 2017).

Análisis de materiales	*Sentido*
¿Pueden los anillos de los árboles medidos de forma no invasiva mediante dos técnicas de imagen ofrecer resultados precisos?	*Dado que el acercamiento no invasivo tiene el potencial holístico, ¿qué revela el conjunto de datos sobre la edad y el lugar de producción?*
Observaciones, hipótesis, análisis y experimento para establecer la validez de las hipótesis (razonamiento deductivo)	*Observaciones de materiales, su estructura y condición, valor histórico, propiedad, restauraciones, tratamientos de conservación, anclajes para la memoria, etc. (razonamiento inductivo)*

scientific methods (Table 2).[16] This is especially important when there is neither the possibility nor intention to account for all data gathered during the first phase. Such was the case during research led by Aoife Daly to test non-invasive methods for dendrochronology, which included macro-imaging coupled with CT scanning (Daly & Streeton, 2017). The resulting body of data could support (much more strongly than other results gathered from paint, gilding and archival sources) arguments for dates of specific late-medieval panel paintings and corpus boxes.

alejarse de los métodos científicos (Tabla 2).[16] Esto es especialmente importante cuando no existe la posibilidad ni la intención de dar cuenta de todos los datos recogidos durante la primera fase. Tal fue el caso de la investigación dirigida por Aoife Daly para poner a prueba métodos no invasivos para la dendrocronología, que incluían macro imágenes unidas a un escáner CT (Daly & Streeton, 2017). El conjunto de datos resultante pudo respaldar (con mucha más fuerza que otros resultados recogidos de la pintura, el dorado y las fuentes de archivo) los argumentos para las fechas de determinadas pinturas sobre tabla de finales de la

16 This agenda was inspired by Hodder & Hutson, 2003, p. 14. See also Streeton, 2017a, p. 428.

16 Este procedimiento fue inspirado por Hodder & Hutson, 2003, p. 14. Véase también Streeton, 2017a, p. 428.

Not only were the dates quite different from those proposed previously by art historians, but the data also offered foundations upon which to speculate about when and where the objects were produced, although speculations stopped short of conjecture and proposals for authorship. Thus, while the first phase of the research examined the validity and efficacy of macro-imaging (with and without support from a CT scan), and the likelihood that images could be measured, the second phase focussed on select data to determine why these data are meaningful.

In this case, the objects in question have transformed over centuries, and it would be unreasonable to expect a museum audience today (the majority with limited experience of medieval painting and polychrome sculpture) to make the sensory leap in the absence of lustre, intact colour and candlelight, and without understandings of ritual and belief (Streeton, 2017b; Streeton et al., 2018, pp. 30–43). The data therefore allowed the multi-disciplinary team to form relationships between original materials, uses of these objects over hundreds of years, and historical damages, which includes the activities of restorers and conservators to minimise the marks of iconoclasts and more recent (yet still old) overpaints.

For the sake of argument, one might also consider a project led by Erma Hermens, then based at the Rijksmuseum and University of Amsterdam (Hermens, 2020a). The project centred on a seventeenth-century portrait of the Dutch Prince Frederick Henry, painted on a turtle carapace. Once examinations of the turtle shell and painting materials were underway, they could determine (among other issues) how its condition reflects its age, and its potential uses as a shield, symbolic or otherwise (Hermens, 2020b). Importantly for this object, though, with data in hand, Hermens and her students (the 'Turtle Team') mined archival sources and through these, their research became spectacularly multi-dimensional. They have, for

Edad Media y cajas de corpus. No solo las fechas eran bastante diferentes de las propuestas anteriormente por los historiadores del arte, sino que los datos también ofrecían bases sobre las que especular acerca de cuándo y dónde se produjeron los objetos, aunque las especulaciones se quedaban cortas en cuanto a conjeturas y propuestas de autoría. Así, mientras que en la primera fase de la investigación se examinó la validez y la eficacia de las macro imágenes (con y sin el apoyo de un TAC), y la probabilidad de que las imágenes pudieran medirse, la segunda fase se centró en los datos seleccionados para determinar por qué estos datos son significativos.

En este caso, los objetos en cuestión se han transformado a lo largo de los siglos, y no sería razonable esperar que el público actual de un museo (en su mayoría con una experiencia limitada sobre pintura medieval y escultura polícroma) diese el salto sensorial en ausencia de lustre, color intacto y luz de velas, y sin comprensión de rituales y creencias (Streeton, 2017b; Streeton *et al*., 2018, pp. 30-43). Por lo tanto, los datos permitieron al equipo multidisciplinar establecer relaciones entre los materiales originales, los usos de estos objetos a lo largo de cientos de años y los daños históricos, lo que incluye las actividades de los restauradores y conservadores para minimizar las marcas de los iconoclastas y los repintes más recientes (aunque antiguos).

Por el bien de la discusión, también se podría considerar un proyecto dirigido por Erma Hermens, entonces con sede en el Rijksmuseum y la Universidad de Ámsterdam (Hermens, 2020a). El proyecto se centró en un retrato del siglo XVII del príncipe holandés Frederick Henry, pintado sobre un caparazón de tortuga. Una vez examinados el caparazón de tortuga y los materiales de la pintura pudieron determinar (entre otras cuestiones) cómo su estado refleja su edad, y sus posibles usos como escudo, simbólico o de otro tipo (Hermens, 2020b). Sin embargo, lo más importante para este objeto es que, con los datos en la mano, Hermens y sus estudiantes (el "equipo de la tortuga") ahondaron en fuentes de archivo y, a través de ellas, su investigación se volvió espectacularmente multidimensional. Por

example, considered links and disjunctures between princes, traders, pirates and contemporary scientific enquiry (Hermens, 2020c). They have also examined the impact of this shield on those living during the time of the Dutch Republic. However, it might also have been fruitful for them to explore its impact on current Rijksmuseum audiences given that issues of colonisation are being strongly debated and challenged. The point to be made here is that their paths of enquiry allowed for their claims and opinions, well beyond scientific methods, and allowed for the multi-disciplinary interrogation of this object, with wide scope for publishing the collaborative results.

Concluding Thoughts

To date, the majority of conservators have had too little formal guidance for coping with cultural meanings and the subjectivities inherent to historical writing. Yet, conservators are ideally placed to examine the relationships between changing physical form and shifting circumstances of location, ownership and values over time. Structured explorations of these relationships can be particularly valuable for those working with objects that are, in themselves, the most significant surviving primary resource for understanding issues of making, meaning and later transformations.

A step forward involves pairing descriptions of analytical and instrumental methods with those that relate to approaches to historical and archival sources, something that was absent in the 2014 special issue of *Studies in Conservation* devoted to technical art history. Naturally, too, theoretical models developed within material culture are not the only option. For some, systems theory might offer promising structures for collaborative work.

ejemplo, han considerado los vínculos y las disyuntivas entre príncipes, comerciantes, piratas y la investigación científica contemporánea (Hermens, 2020c). También examinaron el impacto de este escudo en quienes vivían en la época de la República Holandesa. Sin embargo, también podría haber sido fructífero para ellos explorar su impacto en el público actual del Rijksmuseum, dado que las cuestiones de la colonización están siendo fuertemente debatidas y cuestionadas. La cuestión que se plantea aquí es que sus vías de investigación permitieron sus reivindicaciones y opiniones, más allá de los métodos científicos, y permitieron el interrogatorio multidisciplinar de este objeto, con un amplio margen para publicar los resultados de la colaboración.

Reflexiones finales

Hasta la fecha, la mayoría de los conservadores han tenido muy poca orientación formal para hacer frente a los significados culturales y a las subjetividades inherentes a la escritura histórica. Sin embargo, los conservadores-restauradores se encuentran en una posición ideal para examinar las relaciones entre la forma física cambiante y las circunstancias cambiantes de ubicación, propiedad y valores a lo largo del tiempo. Las exploraciones estructuradas de estas relaciones pueden ser especialmente valiosas para quienes trabajan con objetos que son, en sí mismos, el recurso primario superviviente más importante para comprender las cuestiones de fabricación, significado y transformaciones posteriores.

Un paso adelante consiste en emparejar las descripciones de los métodos analíticos e instrumentales con las que se corresponden con la aproximación a las fuentes históricas y archivísticas, algo que estuvo ausente en el número especial de 2014 de *Studies in Conservation* dedicado a la historia de la tecnología artística. Naturalmente, también, los modelos teóricos desarrollados dentro de la cultura material no son la única opción. Para algunos, la teoría de sistemas podría ofrecer estructuras prometedoras para el trabajo colaborativo.

To close, the ways of thinking outlined in this chapter can help to advance those tasked with contextualising data from physical objects, which extends far beyond understandings of the process of making and the function of an object at the time it was produced and initially received. The ultimate goal is to write meaningful historical narratives based on significant moments in the lives of individual objects, coming closer to understanding roughly how and where they were produced, while clarifying the circumstances of purchase, transport, installation and, in some instances, modification, reconfiguration, defacement, displacement, and, for many, their more recent status as museum objects.

Acknowledgements

Special thanks to Tine Frøysaker and Lena Liepe for discussions on these topics over many years; to the PhD research fellows with the international training network, CHANGE (Cultural Heritage Analysis for New Generations) for whom some of this material was prepared and presented in February 2020; and to BA students at University of Oslo (2014–2020), whose probing questions have led to stronger and clearer lines of thinking about the relationships between Conservation, Chemistry, Archaeology and History of Art.

Para terminar, las formas de pensar esbozadas en este capítulo pueden ayudar a avanzar a quienes se encargan de contextualizar los datos de los objetos físicos, algo que va mucho más allá de la comprensión del proceso de fabricación y la función de un objeto en el momento en que se produjo y se recibió inicialmente. El objetivo final es escribir relatos históricos significativos basados en momentos importantes de la vida de los objetos individuales, acercándose a la comprensión aproximada de cómo y dónde se produjeron, al tiempo que se aclaran las circunstancias de la compra, el transporte, la instalación y, en algunos casos, la modificación, la reconfiguración, la desfiguración, el desplazamiento y, para muchos, su condición más reciente como objetos de museo.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a Tine Frøysaker y Lena Liepe por las discusiones sobre estos temas a lo largo de muchos años; a los becarios de investigación de doctorado con la red internacional de formación, CHANGE (Cultural Heritage Analysis for New Generations) para los que se preparó parte de este material que fue presentado en febrero 2020; y a los estudiantes de Grado de la University of Oslo (2014–2020), cuyos interrogantes han conducido a líneas de pensamiento más sólidas y claras sobre las relaciones entre la Conservación, la Química, la Arqueología y la Historia del Arte.

References | Bibliografía

Appadurai, A. (Ed.) (1986). *The Social Life of Things: Commodities in Cultural Perspective*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511819582

Appelbaum, B. (2007). *Conservation Treatment Methodology*. Butterworth-Heinemann.

Avrami, E., Mason, R., & de la Torre, M. (Eds.). (2000). *Values and Heritage Conservation*. The Getty Conservation Institute.

Baxandall, M. (1972). *Painting and Experience in Fifteenth Century Italy: A Primer in the Social History of Pictorial Style*. Clarendon Press.

Baxandall, M. (1980). *The Limewood Sculptors of Renaissance Germany*. Yale University Press.

Beck, J., & Daley, M. (1993). *Art Restoration: the Culture, the Business and the Scandal*. Norton.

Bewer, F.G. (2010). *A Laboratory for Art: Harvard's Fogg Museum and the Emergence of Conservation in America, 1900-1950*. Harvard Art Museum.

Bomford, D., & Kirby, J. (1989). *Italian Painting before 1400. Art in the Making*. National Gallery.

Bomford, D. (1994). Conservation and controversy. *[IIC] Bulletin, 2*, 3-4.

Bomford, D. (2008). Forbes Prize lecture. *Studies in Conservation, 53*, 198-203.

Buchli, V. (2002). Introduction. In V. Buchli (Ed.), *The Material Culture Reader* (pp. 1-22). Berg.

Bynum, C.W. (2011). *Christian Materiality: An Essayon Religion in Late Medieval Europe*. Zone Books.

Carlyle, L. (2001). *The Artist's Assistant. Oil Painting Instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800–1900, with Reference to Selected Eighteenth-Century Sources*. Archetype Publications.

Caruso, F., Mantellato, S., Streeton, N.L.W., & Frøysaker, T. (2019). Unveiling Harriet Backer – ICP-OES study for the characterisation of the colour tubes from her original paint box. *Heritage Science, 7*, 1-23. https://doi.org/10.1186/s40494-018-0244-8

Christensen, A.H., & Jager, A. (Eds). (2019). Trading Paintings and Painters' Materials 1550–1800. *CATS Proceedings, IV, 2018*. Archetype Publications and Centre for Art Technological Studies and Conservation.

Clavir, M. (2002). *Preserving What is Valued: Museums, Conservation, and First Nations*. UBC Press.

Coremans, P., Gettens, R.J., & Thissen, J. (1952) La technique des "Primitifs flamands". Étude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale. I. Introduction; II. Th. Bouts: Le Retable du Saint Sacrement (Louvain: Église Saint-Pierre). *Studies in Conservation, 1*(1), 1–29. https://doi.org/10.1179/sic.1952.002

Coremans, P., de Schryver, A., Hauman, L., Lefeve, R., Loose, L., Marijnissen, R., Philippot, A., Philippot, P., Sneyers, R., & Thissen, J. (1953). *Les Primitifs flamands, III. Contributions à l'étude des Primitifs flamands, 2. L'Agneau mystique au laboratoire: Examen et traitement*. De Sikkel.

Coremans, P. (1954). La technique des "Primitifs flamands". Étude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale. III. Van Eyck: L'Adoration de l'agneau mystique (Gand: Cathédrale Saint-Bavon). *Studies in Conservation, 1*(4), 145–61. https://doi.org/10.1179/sic.1954.024

Daly, A., & Streeton, N.L.W. (2017). Non-invasive dendrochronology of late-medieval objects in Oslo: refinement of a technique and discoveries. *Applied Physics A, 123*(6), 431. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1019-x

D'Alleva, A. (2005). *Methods and Theories of Art History*. Laurence King Publishing.

de Jongh, I., den Leeuw, M., Maas, J., Pinna, D., Shindell, L., & Spapens, O. (2019). *Technical Art History. A Handbook of Scientific Techniques for the Examination of Works of Art* (New Edition). The Hague: Authentication in Art Foundation.

de la Torre, M. (Ed.). (2002). *Assessing the Values of Cultural Heritage*. The Getty Conservation Institute.

Gadamer, H-G. (1989). *Truth and Method* (translation J. Weinsheimer & D. Marshall). Crossroad.

Gell, A. (1998). *Art and Agency: An Anthropological Theory*. Oxford University Press.

Gilchrist, R. (2012). *Medieval Life: Archaeology and the Life Course*. Boydell Press.

Hayes, M. (2013). A higher reality, born of the mind: notes for a philosophy of transfer. In I. Brajer (Ed.), *Conservation in the Nineteenth Century* (pp. 45-53). Archetype.

Hayes, M. (2017). *What Burckhardt Saw: Restoration and the Invention of the Renaissance, c.1840–1904*. [Doctoral disservation, New York University, Institute of Fine Arts].

Heidegger, M. (1996). *Being and Time* [*Sein und Zeit*] (translation by J. Stambaugh). State University of New York Press.

Hermens, E. (2012). Technical Art History: the synergy of art, conservation and science. In M. Rampley (Ed.), *Art History and Visual Studies in Europe: Transnational Discourses and National Frameworks* (pp. 151–165). Leiden. https://doi.org/10.1163/9789004231702_012

Hermens, E. (2020a). A technical art historian at the Rijksmuseum. *Looking Through Art*. https://lookingthroughartblog.wordpress.com/blog/

Hermens, E. (2020b, July 7). The turtle's carapace: a curious painting support of a battle shield? *Looking Through Art*. https://lookingthroughartblog.wordpress.com/2020/07/07/the-turtles-carapace-a-curious-painting-support-or-a-battle-shield/

Hermens, E. (2020c, July 21). The Pirates of the Caribbean: from spoil to sea turtle. *Looking Through Art*. https://lookingthroughartblog.wordpress.com/2020/07/21/the-pirates-of-the-caribbean-from-spoil-to-sea-turtle/

Heydenreich, G. (2007). *Lucas Cranach the Elder. Painting Materials, Techniques and Workshop Practice*. Amsterdam University Press.

Hicks, D. (2010). The material-cultural turn: event and effect. In *The Oxford Handbook of Material Culture Studies* (pp. 25-98). Oxford University Press.

Hodder, I. (1986). *Reading the Past: Current Approaches to Interpretation in Archaeology*. Cambridge University Press.

Hodder, I., & Hutson, S. (2003). *Reading the Past: Current Approaches to Interpretation in Archaeology* (3rd ed.). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511814211

Hodder, I. (2012). *Entangled: An Archaeology of the Relationships between Humans and Things*. Wiley-Blackwell. https://doi.org/10.1002/9781118241912

Ingold, T. (2007). Materials against materiality. *Archaeological Dialogues*, *14* (1), 1-16. https://doi.org/10.1017/S1380203807002127

ICOM-CC. (1984). *The Conservator-Restorer: a Definition of the Profession*. ICOM International Council of Museums–Committee for Conservation. http://www.icom-cc.org/47/about-icom-cc/definition-of-profession/.

International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC). (2014). *Studies in Conservation*, *59*(5).

James, L. (2015, December 4). *Keynote 1. Matters of Materiality in Byzantium. The Archangel Gabriel in Hagia Sophia, Constantinople* [Seminar presentation]. Matter and Materiality in the Study of Medieval Art, Department of Philosophy, Classics, History of Art and Ideas, University of Oslo.

Jones, A. (2013). Notes from the field: materiality. *Art Bulletin*, *94*(1), 17-18.

Kant, I. (1952). Second moment. Of the judgment of taste: moment of quantity. In *The Critique of Judgment, Part I: Critique of Aesthetic Judgement* (translation by J.C. Meredith, Sections 6-8). University of Adelaide.

Kieckhefer, R. (1994). The specific rationality of medieval magic. *The American Historical Review*, *99*(3): 813-836.

Kirby, J., Nash, S., & Cannon, J. (Eds.). (2010). *Trade in Artists' Materials: Markets and Commerce in Europe to 1700*. Archetype Publications.

Kohl, P.L. (1993). Limits to a post-processual archaeology (Or, the dangers of a new scholasticism). In N. Yoffee & A. Sherratt (Eds.), *Archaeological Theory: Who Sets the Agenda?* (pp. 11-19). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511720277.002

Kopytoff, I. (1986). The cultural biography of things: commoditization as process. In A. Appadurai (Ed.), *The Social Life of Things: Commodities in Cultural Perspective* (pp. 64-91). Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511819582.004

Liepe, L. (2011, October). *The significance of form and colour for the understanding of medieval wooden sculpture*. Unpublished presentation to the Objects and Beliefs research group. University of Oslo.

Liepe, L. (2014, October 16). *The material turn. A dispatch from the frontlines of medievalist art history*. Unpublished presentation to the symposium, Archaeology of the Object: Conservation, Material Culture and the Creation of Historical Knowledge for Pre-Reformation Church Inventories. University of Oslo.

Mass, J. (2020). Scientific examination and provenance research: using science to resolve questions of provenance, identity and false attribution. In A. Tompkins (Ed.), *Provenance Research Today: Principles, Practice, Problems* (pp. 68-84). Lund Humphries and International Foundation for Art Research.

Matero, F. (2013). On time and modalities of conservation. In P. Hatchfield (Ed.), *Ethics and Critical Thinking in Conservation* (pp. 91-110). AIC.

Meskell, L. (2004). *Object Worlds in Ancient Egypt: Material Biographies in Past and Present*. Berg.

Miller, P.N. (2017). *History and Its Objects. Antiquarianism and Material Culture since 1500*. Cornell University Press. https://doi.org/10.7591/cornell/9780801453700.001.0001

Morphy, H. (2009). Art as a mode of action: some problems with Gell's art and agency. *Journal of Material Culture*, *14*(1), 5-27. https://doi.org/10.1177/1359183508100006

Muñoz Viñas, S. (2005). *Contemporary Theory of Conservation*. Elsevier Butterworth-Heinemann.

Nadolny, J., Clarke, M., Hermens, E., Massing, A., & Carlyle, L. (2012). Chapter 1. Art technological source research: documentary sources on European painting to the twentieth century, with appendices I-VII. In J.H. Stoner & R. Rushfield (Eds.), *Conservation of Easel Paintings* (pp. 3–32). Routledge.

National Gallery Technical Bulletin, Volume 1 (1977).

Paine, C. (2013). *Religious Objects in Museums: Private Lives and Public Duties*. Bloomsbury.

Parshall, P. (2009). Reviews: Parshall on Cranach. *Art Bulletin XCI*(2), 235–243.

Pollard, J. (2004). The art of decay and the transformation of substance. In C. Renfrew, C. Gosden, & E. DeMarrais (Eds.), *Substance, Memory, Display: Archaeology and Art* (pp. 268-274). Oxbow and University of Cambridge.

Riegl, A. (1996). The modern cult of monuments: its essence and its development. In N. Stanley Price, M. K. Talley Jr., & A. Melucco Vaccaro (Eds.), *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage* (pp. 69-83). The Getty Conservation Institute.

Schaefer, I., & von Baum, K. (2015). Introduction. In Wallraf-Richartz-Museum, Fondation Cordboud, Doerner Institut & Bayerische Staatsgemäldesammlungen (Eds.), *Let the Materials Talk: Technology of Late-Medieval Cologne Panel Painting* (pp. 13–16). Archetype Publications.

Schießl, U. (1989). *Die deutschsprachige Literatur zu Werkstoffen und Techniken der Malerei von 1530 bis ca. 1950*. Worms: Wernersche Verlagsgesellschaft.

Simonsen, U., & Plahter, L.E. (1967). The Virgin from Hovland stave church in Eggdal: examination and conservation. In *Universitets Oldsaksamling: Årbok 1963-1964* (pp. 79–97). Universitets Oldsaksamling.

Snow, C.P. (1961). *The Two Cultures and the Scientific Revolution. The Rede Lecture 1959*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1063/1.3057748

Stoner, J.H., & Rushfield, R. (Eds.) (2012). *Conservation of Easel Paintings*. Routledge. https://doi.org/10.4324/9780080941691

Streeton, N.L.W. (2013). *Perspectives on the Painting Technique of Jan van Eyck: Beyond the Ghent Altarpiece*. Archetype Publications.

Streeton, N.L.W. (2017a). Writing histories for late-medieval objects: The engagement of conservation with theoretical perspectives on material culture. *Studies in Conservation*, *62*(7), 419-431. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1210752

Streeton, N.L.W. (2017b). Decoding damages to late-medieval cult sculpture from Norwegian churches. In J. Bridgland (Ed.), *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017, Linking Past and Future*, Paris. International Council of Museums, Committee for Conservation. https://www.icom-cc-publications-online.org/1784/Decoding-damages-to-late-medieval-cult-sculpture-from-Norwegian-churches

Streeton, N.L.W., Daly, A., Platania, E., Vila, A., & Buti, D. (2018). Tapte relasjoner? / Long-Lost Relations?. In P. Bjerregaard (Ed.), *Forvandling: Tro og hellige gjenstander i middelalderen / Transformation: Faith and Sacred Objects in the Middle Ages* (pp. 30–43). Museumsforlaget. https://www.khm.uio.no/besok-oss/historisk-museum/utstillinger/faste/forvandling/dokumenter/forvandling-katalog.pdf

Streeton, N.L.W. (2019). *After the Black Death: Painting and Polychrome Sculpture in Norway, 1350–1550* (Project period: 01.08.2014–31.12.2018). University of Oslo. https://www.hf.uio.no/iakh/english/research/projects/medieval-painting/index.html

Streeton, N.L.W. (2022). An afterlife for cult sculpture from Norwegian churches: Tradition, continuity and partial mutilation after the Reformation. In R.M. Bø, & J.V. Sigurðsson (Eds.), *The Cult of Saints in Nidaros Archdiocese. Manuscripts, Miracles, Objects* (pp. 273–307). Brepols..

Tilley, C. (2006). Introduction, and Theoretical perspectives. In C. Tilley, W. Keane, S. Küchler, M. Rowlands, & P. Spyer (Eds.), *Handbook of Material Culture* (pp. 1-11). Sage.

Veliz, Z. (1986). *Artist's Techniques in Golden Age Spain, Six Treatises in Translation*. Cambridge University Press.

Wadum, J. (2012). Discoursing Objects – The Multiple Faces of Conservation Documentation. *Kermes* (85), 33–38.

Wadum, J., Curry, C., Streeton, N., Glatigny, J-A., & Goetghebeur, N. (Eds.). (2016). *Wooden Supports in 12th–16th Century European Paintings. A New English Commented Translation of Jacqueline Marette's Connaissance des Primitifs par l'étude du bois du XIIe au XVIe siècle*. Archetype Publications with CATS, Centre for Art Technological Studies & Conservation (Getty Panel Paintings Initiative). ISBN 9781909492301. http://www.wooden-supports-marette.com/

Wetering, E. van de. (1982). Die Oberfläche der Dinge und der museale Stil. In *Maltechnik Restauro II* (pp. 98–102).

Wetering, E. van de. (1997). *Rembrandt: The Painter at Work*. Amsterdam University Press. https://www.aup.nl/en/book/9789089640338/rembrandt-the-painter-at-work

Winckelmann, J.J. (2006). *The History of Art in Antiquity*. Getty Research Institute. https://archive.org/details/historyofartofan0000winc/page/n7/mode/2up

Wintle, C. (2013). Decolonising the Museum: The Case of the Imperial and Commonwealth Institutes. *Museum and Society, 11*(2), 185 – 201.

Mat, Piero Gilardi, 1968, painted polyurethane foam, prototype produced by Gufram, Balangero (Italy), 73×71×85 cm (approx.), accession number 2007.421, Montreal Museum of Fine Arts, gift of Joseph Menosky in memory of his wife Diane. Photo: Montreal Museum of Fine Arts, Christine Guest.

Esterilla, *Piero Gilardi, 1968, espuma de poliuretano pintada, prototipo producido por Gufram, Balangero (Italia), 73×71×85 cm (aprox.), Número de registro 2007.421, Montreal Museum of Fine Arts, donación de Joseph Menosky en memoria de su esposa Diane. Foto: Montreal Museum of Fine Arts, Christine Guest.*

PERSPECTIVES FROM A CONSERVATION INSTITUTE: A MULTI-INSTRUMENTAL APPROACH TO SAMPLE ANALYSIS

PERSPECTIVAS DESDE UN INSTITUTO DE CONSERVACIÓN: UN ENFOQUE MULTI-INSTRUMENTAL PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS

Kate Helwig *, Kamila Bladek
Canadian Conservation Institute, Canada

* *kate.helwig@canada.ca*

Introduction

The Canadian Conservation Institute (CCI) is a federal organization with a mandate to advance and promote the conservation of Canada's heritage collections (CCI, 2020). CCI is not associated with a specific museum; clients include any cultural institutions in Canada with collections that are accessible to the public. This means that CCI staff members collaborate with heritage experts with many different perspectives from across Canada.

CCI specializes in conservation science, treatment, and preventive conservation. Within the scope of conservation science are activities such as testing of conservation treatments and materials, deterioration studies and object-based

Introducción

El Canadian Conservation Institute (CCI) es una organización federal cuya misión es proponer y promover la conservación de las colecciones patrimoniales de Canadá (CCI, 2020). El CCI no está asociado a un museo específico; los clientes son cualquier institución cultural en Canadá con colecciones accesibles al público. Esto significa que el personal del CCI colabora con expertos en patrimonio de Canadá procedentes de diferentes disciplinas.

El CCI está especializado en ciencia de la conservación, en tratamientos y en conservación preventiva. Dentro del área de la ciencia de la conservación realizamos la evaluación de tratamientos y materiales de conservación, estudios de deterioro e investigaciones

investigations. This paper focuses specifically on object-based scientific studies. The results of these studies are used in a variety of ways: to inform decision-making for conservation treatments; to choose appropriate storage and display conditions; to assist in dating and attribution; or to elucidate the composition of materials and their history of use. These outcomes all fall within the overall goal of any conservation science activity at CCI, which is to have a positive impact on preservation, accessibility and understanding of heritage collections in Canada (CCI, 2020).

For scientific investigations of cultural heritage objects, non-invasive techniques are always the preferred first step. However, although there have been significant developments in non-invasive techniques in recent years, removal and analysis of micro-samples is still required in some circumstances. This article focuses on situations where a decision is made to remove micro-samples from an object for materials analysis. In some cases, removal of samples may be necessary because the research question cannot be answered with a non-invasive method. In other cases, non-invasive analysis may not be possible for logistical reasons. At CCI, for example, approximately 80 to 100 object-based analysis projects, ranging from simple to complex, are undertaken annually for institutions across the country. The geographical distribution of cultural institutions in Canada, combined with the fact that some projects only require analysis of a single material, means that it is often not feasible or cost-effective to transport non-invasive instrumentation to the client site or to ship objects to CCI for non-invasive analysis.

CCI scientists involved in object-based investigations specialize in a multi-analytical approach to analysis, that is, correlating the results from multiple techniques to answer a wide range of questions. This paper will first provide an overview of sampling

basadas en objetos. Este artículo se centra específicamente en el estudio científico de objetos. Los resultados de estos estudios se utilizan de diversas formas: para proveer información en la toma de decisiones en los tratamientos de conservación; para elegir las condiciones adecuadas de almacenamiento y exposición; para ayudar en la datación y atribución; o para dilucidar la composición de los materiales y su historial de uso. Todos estos resultados se enmarcan dentro del objetivo general que persigue cualquier actividad desarrollada en el área de ciencia de la conservación en el CCI, que es tener un impacto positivo en la preservación, accesibilidad y conocimiento de las colecciones patrimoniales en Canadá (CCI, 2020).

En las investigaciones científicas de objetos culturales, las técnicas no invasivas son las que suelen realizarse en primer lugar. Sin embargo, aunque ha habido avances significativos en técnicas no invasivas en los últimos años, en algunas circunstancias todavía se requiere la extracción y análisis de micro-muestras. Este artículo se centra en situaciones en las que se toma la decisión de tomar micro-muestras de un objeto para el análisis de materiales. En algunos casos, la extracción de muestras puede ser necesaria para dar respuesta a una pregunta de investigación ya que no se puede responder con un método no invasivo. En otros casos, el análisis no invasivo no es posible por razones de logística. En el CCI, por ejemplo, anualmente se llevan a cabo de 80 a 100 proyectos basados en el análisis de objetos para instituciones de todo el país, que van desde estudios sencillos a proyectos más complejos. La distribución geográfica de las instituciones culturales en Canadá, combinada con el hecho de que algunos proyectos solo requieren el análisis de un solo material, significa que a menudo no es factible o rentable transportar instrumentación no invasiva al lugar del cliente o enviar objetos al CCI para análisis no invasivo.

Los científicos del CCI involucrados en investigaciones basadas en objetos se especializan en un enfoque de análisis multianalítico, es decir, correlacionar los

cultural heritage objects and will then briefly describe the most common instrumental techniques used at CCI for the analysis of micro-samples from objects. Practical aspects of the application of these analytical methods along with advantages and disadvantages of each will be discussed. The factors involved in developing the best multi-analytical approach will also be addressed; this includes the choice of methods as well as the order of application of these methods to maximize the information obtained from a single, microscopic sample. Finally, several case studies of object-based investigations that illustrate the application of multiple instrumental methods to the analysis of micro-samples will be presented.

Sampling

Preliminary Considerations

Samples are only removed from a cultural heritage object if the information to be gained through scientific investigation outweighs the damage, however small, caused by sampling (American Institute for Conservation (AIC), 2008; European Committee for Standardization (CEN), 2012). Since each situation and object is unique, there is no set rule to determine if sampling is both possible and justified. The decision-making process begins with a dialog between the person responsible for the object (the owner or custodian) and the researchers removing and studying the samples (often a team of conservators and scientists) (Institute of Conservation (ICON), 2019). Developing a clearly articulated research question that explains the goals of the analysis forms part of these preliminary discussions. Based on the research question, the partners can first determine whether sampling is essential, or whether the required information could be obtained by other means. If a decision is made to sample the object, the research question

resultados de múltiples técnicas para responder una amplia gama de preguntas. El presente texto proporcionará primero una descripción general del muestreo de objetos pertenecientes al patrimonio cultural y luego describirá brevemente las técnicas instrumentales más comunes utilizadas en el CCI para el análisis de micro-muestras de objetos. Además se comentarán los diferentes aspectos prácticos relacionados con la aplicación de estos métodos analíticos junto con las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. También se abordarán los factores que intervienen en el desarrollo de un mejor enfoque multi-analítico; esto incluye la elección de los métodos, así como el orden de aplicación de estos métodos para maximizar la información obtenida de una sola muestra microscópica. Finalmente, se presentarán varios casos de estudio de investigaciones basadas en objetos que ilustran la aplicación de múltiples métodos instrumentales en el análisis de micro-muestras.

Muestreo

Consideraciones preliminares

Las muestras solo se extraen de un objeto perteneciente al patrimonio cultural si la información que se obtendrá mediante la investigación científica supera el daño, por pequeño que sea, causado por el muestreo (Instituto Americano de Conservación (AIC), 2008; Comité Europeo de Normalización (CEN), 2012). Dado que cada situación y objeto es único, no existe una regla establecida para determinar si el muestreo es posible y está justificado. El proceso de toma de decisiones comienza con un diálogo entre la persona responsable del objeto (el propietario o custodio) y los investigadores que extraen y estudian las muestras (a menudo un equipo de conservadores y científicos) (Institute of Conservation (ICON), 2019). Desarrollar una hipótesis de investigación claramente articulada que explique los objetivos del análisis forma parte de las discusiones preliminares. Basándose en la hipótesis de investigación, las partes pueden determinar primero si el muestreo es

informs the choice of sample locations, the number of samples and the methods of analysis used. In a conservation institution like CCI, where staff work with colleagues across the country, these conversations regularly take place at a distance. Samples are often removed on-site at a heritage institution and are subsequently sent to CCI for analysis. The fact that the scientist undertaking the analysis may not have seen the object or taken the sample makes good communication and documentation especially important.

Choice of Sample Locations

The number of samples that can be ethically removed from an object is limited and, as a result, achieving a statistically representative sample group is not generally possible. Most samples from cultural heritage objects are "intentional", that is, they are representative by virtue of being taken from a few areas that best exemplify a specific material or problem (Reedy & Reedy, 1988). If well-chosen and interpreted in the context of the object's history and composition, the results obtained from these "intentional" samples can be extrapolated to the object as a whole.

Choosing appropriate sample locations is complicated by the fact that most cultural heritage objects are heterogeneous; close examination of the object with a stereomicroscope is essential to determine areas that best exemplify the phenomenon or material to be studied. When available, specialized photography and preliminary non-invasive analysis are extremely helpful in pinpointing potential sample locations. For example, UV luminescence photography will often indicate areas of restoration to avoid when sampling original materials. Non-invasive analysis methods, such as X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) or external reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ER-FTIR) can be used to survey an

esencial o si la información requerida podría obtenerse por otros medios. Si se toma la decisión de muestrear el objeto, la pregunta de investigación informa la elección de la ubicación de la muestra, el número de muestras y los métodos de análisis utilizados. En un instituto de conservación como el CCI, donde el personal trabaja con colegas de todo el país, estas conversaciones se llevan a cabo regularmente a distancia. Las muestras a menudo se retiran *in situ* en una institución de patrimonio y posteriormente se envían al CCI para su análisis. El hecho de que el científico que realiza el análisis no haya visto el objeto ni tomado la muestra hace que sea especialmente importante una buena comunicación y documentación.

Elección de la ubicación de las muestras

El número de muestras que se pueden tomar éticamente de un objeto es limitado y, como resultado, generalmente no es posible lograr un grupo de muestra estadísticamente representativo. La mayoría de las muestras de objetos culturales son "intencionales", es decir, son representativas en virtud de haber sido tomadas de unas pocas áreas que ejemplifican mejor un material o problema específico (Reedy y Reedy, 1988). Si se eligen bien y se interpretan en el contexto de la historia y la composición del objeto, los resultados obtenidos de estas muestras "intencionales" pueden extrapolarse al objeto en su conjunto.

Elegir adecuadamente la ubicación de la muestra se complica por el hecho de que la mayoría de los objetos de patrimonio cultural son heterogéneos; el examen minucioso del objeto con un estereomicroscopio es esencial para determinar las áreas que mejor ejemplifican el fenómeno o material que se va a estudiar. De estar disponibles, la fotografía especializada y el análisis preliminar no invasivo son extremadamente útiles para identificar posibles ubicaciones de muestra. Por ejemplo, la fotografía de luminiscencia ultravioleta a menudo indicará áreas de restauración que se deben evitar cuando se intenta muestrear materiales originales. Los métodos de análisis no invasivos, como la espectrometría de fluorescencia de

object and to determine sampling areas where a material of interest is present.

As well as being representative, samples must be taken from areas where material can be removed safely and unobtrusively. Unobtrusive areas of an object include the verso, the edges, and existing damages such as cracks and losses. When sampling original material from a damaged area or an edge, however, it is essential to ensure that the area has not been restored. It is also important that the sampling does not weaken an unstable area, causing the potential for further damage. Another factor to consider is that the removal of sample material should not affect the understanding of how an object was created. For example, on an archaeological fragment, a more conspicuous sampling area may be preferred over one from a carved crevice or a drilled hole. Although a crevice or hole is an unobtrusive location, removal of material could affect the interpretation of original tool marks.

Sample Size

Samples removed from cultural heritage objects should be as small as possible to minimize any visible change to the object. On the other hand, it is also necessary to obtain enough sample material to fulfill the goals of the analysis. To address these competing requirements, instrumentation at conservation institutions such as CCI is optimized for the analysis of extremely small samples. For a single material, such as paint, varnish, corrosion, or accretion, a 20-µg fragment is sufficient to allow a multi-analytical examination. If only a single technique is used, a much smaller sample size is needed. It is possible to analyze sub-microgram particles with some instruments, however, the difficulty in sample manipulation leads to a practical lower limit for sample size of about 1 µg. Typical samples, in the 1-20 µg range, are composed of a few tiny

rayos X (XRF) o la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia externa (ER-FTIR), se pueden utilizar para estudiar un objeto y determinar áreas de muestreo donde hay un material de interés.

Además de ser representativas, las muestras deben tomarse de áreas donde el material se pueda retirar de manera segura y discreta. Las áreas discretas de un objeto incluyen el reverso, los bordes y los daños existentes, como grietas y pérdidas. Sin embargo, al tomar muestras de material original de un área dañada o de un borde, es esencial asegurarse de que el área no haya sido restaurada. También es importante que el muestreo no debilite un área inestable, que puede acabar causando daños mayores. Otro factor a tener en cuenta es que la toma de una muestra de material no debería afectar la comprensión de cómo se creó el objeto. Por ejemplo, en un fragmento arqueológico, se puede preferir un área de muestreo más visible a una de una hendidura tallada o un agujero perforado. Aunque una hendidura o un agujero es una ubicación discreta, la remoción de material podría afectar la interpretación de las marcas originales de la herramienta utilizada.

Tamaño de la muestra

Las muestras extraídas de los objetos culturales deben ser lo más pequeñas posible para minimizar cualquier cambio visible en el objeto. Por otro lado, es necesario obtener suficiente material de muestra para cumplir con los objetivos del análisis. Para abordar estos requisitos opuestos, la instrumentación en instituciones de conservación como el CCI está optimizada para el análisis de muestras extremadamente pequeñas. Para un solo material, como pintura, barniz, corrosión o acumulación, un fragmento de 20 µg es suficiente para permitir un examen multianalítico. Si solo se utiliza una técnica, se necesita un tamaño de muestra mucho menor. Es posible analizar partículas de submicrogramos con algunos instrumentos, sin embargo, la dificultad en la manipulación de la muestra conduce a un límite práctico inferior para muestras de un tamaño de aproximadamente 1 µg. Las muestras

fragments, each less than 0.1 mm in diameter and barely visible without magnification.

If the material to be sampled is heterogeneous on the micro-scale, a larger sample may be required to obtain all the different phases present. Examples could include: iron corrosion exhibiting red, black and yellow areas; mortar comprised of coarse aggregate particles in a fine-grained matrix; or a multi-layered sample of paint for cross-section preparation. Cross-section samples are generally on the order of 0.1 to 1.0 mm in length and thick enough to include all the layers of interest. For large or damaged objects, it may be possible to remove fragments that are several millimeters in length; this larger size facilitates sample manipulation and may allow additional types of analysis to be undertaken.

Sampling Tools and Methods

Sampling is undertaken with magnification, ideally a stereomicroscope set at an enlargement of about 20 to 40 times. Tiny fragments or scrapings are removed using a variety of micro-sampling tools including surgical blades, tungsten needles, fine tweezers, and micro-chisels (Derrick et al., 1999). Tools are cleaned prior to use and are re-cleaned between each sample to avoid cross-contamination. For cross-section samples, a scalpel with a narrow, tapered blade can be inserted at a low angle into a crack or at the edge of a loss to lift a tiny multilayer fragment. The desired break edge on the object can be scored with the blade prior to sampling to ensure that an appropriately sized flake is removed. For samples in the 1-20 µg range, the preferred receptacles are concavity slides. These glass microscope slides have one or two shallow depressions where, after sealing under a coverslip, samples can be stored safely and retrieved easily.

Specialized sampling methods have been developed for specific types of objects. For instance,

típicas, en el rango de 1-20 µg, se componen de unos pocos fragmentos diminutos, cada uno de menos de 0,1 mm de diámetro y apenas visibles sin aumento.

Si el material que se va a muestrear es heterogéneo a micro- escala, se puede necesitar una muestra más grande para obtener todas las diferentes fases presentes. Algunos ejemplos podrían incluir: corrosión del hierro que exhibe áreas rojas, negras y amarillas; mortero compuesto por partículas de agregado grueso en una matriz de grano fino; o una muestra de pintura de varias capas para preparación de una sección transversal. Las muestras de sección transversal son generalmente del orden de 0,1 a 1,0 mm de longitud y lo suficientemente gruesas para incluir todas las capas de interés. En el caso de objetos grandes o dañados, es posible eliminar fragmentos de varios milímetros de longitud; este tamaño más grande facilita la manipulación de la muestra y puede permitir que se lleven a cabo análisis adicionales.

Herramientas y métodos de muestreo

El muestreo se lleva a cabo con un aumento, idealmente un microscopio estereoscópico ajustado a un aumento de aproximadamente 20 a 40 veces. Los pequeños fragmentos o raspaduras se eliminan utilizando una variedad de herramientas de micro-muestreo que incluyen hojas quirúrgicas, agujas de tungsteno, pinzas finas y micro-cinceles (Derrick *et al*., 1999). Las herramientas se limpian antes de su uso y se vuelven a limpiar entre cada muestra para evitar la contaminación cruzada. Para muestras de sección transversal, se puede insertar una hoja de bisturí estrecha y cónica utilizando un ángulo bajo en una grieta o en el borde de una pérdida para levantar un pequeño fragmento de varias capas. El borde deseado de la rotura en el objeto se puede marcar con la cuchilla antes de tomar la muestra para asegurar que se elimine una escama del tamaño adecuado. Para muestras en el rango de 1-20 µg, los receptáculos preferidos son portaobjetos con concavidad. Estos portaobjetos de vidrio para microscopio tienen una o dos depresiones poco profundas donde, después de sellarlas bajo un

a technique to obtain microscopic core samples using a sharpened syringe was devised to obtain cross-sections from finish layers on wooden furniture. The tiny damage left on the object after the syringe removal is inconspicuous and resembles a flight hole (Carr, 2002; Moffatt et al., 2015). Sampling for residues of pesticides on natural history specimens is often undertaken by wiping or swabbing a given surface area in a regular, repeatable manner rather than by extracting micro-samples. As well as minimizing the removal of material, a wipe sample provides a better estimate of the surface contamination that may be transferred during handling (United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2007; Charlton et al., 2014; Strekopytov et al., 2017).

Documentation and Sample Retention

Careful documentation during sampling is important as it will inform the subsequent analysis and interpretation of the results. Sample locations are marked on a photograph of the object and recorded as x-y coordinates where possible. Sample descriptions include information about the appearance of the exposed surface of the object after sample removal, whether the sample appears homogeneous or contains multiple phases, and information to clarify the orientation of the sample in relation to the object. Identifying documentation for the object, such as title and accession number, should also be noted, as well as relevant aspects of its conservation history. The European standard that describes methodology for sampling from cultural property provides an example of a sampling data sheet that can serve as a checklist for information that should be recorded (CEN, 2012).

Once analysis is complete, any remaining sample is retained to allow for future investigations (Canadian Association for Conservation (CAC), 2000; AIC, 2008); at CCI, scientists regularly revisit

cubreobjetos, las muestras se pueden almacenar de forma segura y recuperar fácilmente.

Se han desarrollado métodos de muestreo especializados para tipos específicos de objetos. Por ejemplo, se ideó una técnica para obtener muestras microscópicas internas utilizando una jeringa afilada para obtener secciones transversales de capas de acabado en muebles de madera. El pequeño daño que queda en el objeto después de retirar la jeringa pasa desapercibido y se asemeja a una perforación (Carr, 2002; Moffatt *et al*., 2015). El muestreo de residuos de plaguicidas en especímenes de historia natural a menudo se realiza limpiando o frotando un área de superficie determinada de manera regular y repetible en lugar de extraer micro-muestras. Además de minimizar la eliminación de material, una muestra de frotis proporciona una mejor estimación de la contaminación de la superficie que puede transferirse durante la manipulación (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA de los Estados Unidos), 2007; Charlton *et al*., 2014; Strekopytov *et al*., 2017).

Documentación y retención de muestras

Es importante documentar cuidadosamente el muestreo, ya que proporcionará información en el posterior análisis e interpretación de resultados. Las ubicaciones de las muestras se marcan en una fotografía del objeto y se registran como coordenadas x-y donde sea posible. Las descripciones de las muestras incluyen información sobre la apariencia de la superficie expuesta del objeto después de la extracción de la muestra, si la muestra parece homogénea o contiene múltiples fases, e información para aclarar la orientación de la muestra en relación con el objeto. También debe tenerse en cuenta la documentación que identifica el objeto, como el título y el número de acceso, así como los aspectos relevantes de su historial de conservación. La norma europea que describe la metodología para el muestreo de bienes culturales proporciona un ejemplo de una hoja de datos de muestreo que puede servir como lista de verificación para la información que debe registrarse (CEN, 2012).

archived samples to test out new instruments and improved methodologies. These archived samples are well-labelled for storage so that the links among the sample, the analysis results and the object remain intact.

Sample Preparation

Most aspects of sample preparation are instrument-specific and are presented in the sections describing the analytical methods. The preparation and manipulation of multilayer or multiphase samples, however, is applicable to many types of instrumentation. Multilayer samples are often prepared as cross-sections by embedding them in a block of resin and, with one of several possible techniques, exposing the layer structure perpendicular to the sample surface. There are various types of resin that can be used to encapsulate the sample and there are also different methods to expose the multilayer face. The choice of resin and preparation method depends on a number of factors: the type of sample material; whether impregnation of the sample with resin is desirable; whether the sample is water sensitive; and whether a thick (opaque) or thin (transparent) section is required for subsequent analysis. In many cases, a suitable thick section can be produced by mounting a sample in polyester resin and subsequently wet grinding and polishing it using standard petrographic techniques (Plesters, 1956). Several overview articles discuss various other techniques for cross-section preparation and can be consulted when more specialized methods are required (Derrick et al., 1999; Prati et al., 2016; Berrie & Thoury, 2020).

For multilayer and multiphase samples, it may be necessary to remove a layer or phase of interest for analysis that cannot be undertaken directly on a mounted cross-section. Examples could include separating a thin varnish from the paint beneath for gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

Una vez que se completa el análisis, cualquier muestra restante se reserva para permitir futuras investigaciones (Asociación Canadiense para la Conservación (CAC), 2000; AIC, 2008); En el CCI, los científicos revisan periódicamente las muestras archivadas para probar nuevos instrumentos y metodologías optimizadas. Estas muestras archivadas están bien etiquetadas para su almacenamiento, de modo que los vínculos entre la muestra, los resultados del análisis y el objeto permanecen intactos.

Preparación de la muestra

La mayoría de los aspectos relativos a la preparación de muestras son específicos del instrumento y se presentan en las secciones que describen cada uno de los métodos analíticos. La preparación y manipulación de muestras multicapa o multifase, sin embargo, es aplicable a muchos tipos de instrumentación. Las muestras multicapa a menudo se preparan como secciones transversales incrustándolas en un bloque de resina y, con una de las varias técnicas posibles, exponiendo la estructura de capas perpendicular a la superficie de la muestra. Existen varios tipos de resina que se pueden utilizar para encapsular la muestra y también existen diferentes métodos para exponer la cara multicapa. La elección de la resina y el método de preparación depende de varios factores: el tipo de material de la muestra; si es deseable la impregnación de la muestra con resina; si la muestra es sensible al agua; y si se requiere una sección gruesa (opaca) o delgada (transparente) para el análisis posterior. En muchos casos, se puede producir una sección gruesa adecuada montando la muestra en resina de poliéster para posteriormente pulirla en húmedo y pulirla utilizando técnicas petrográficas estándar (Plesters, 1956). Son varios los artículos dan una panorámica de otras técnicas posibles para la preparación de cortes transversales cuando se requieren métodos más especializados (Derrick *et al*., 1999; Prati *et al*., 2016; Berrie y Thoury, 2020).

En muestras multicapa y multifase, a veces es necesario tener que tomar una muestra de una capa o fase de

or removing a particle of aggregate from the matrix of a historic mortar for X-ray diffraction (XRD). The micromanipulation of unmounted fragments to separate layers or phases is done under magnification using micro-sampling tools. Ideally, layer separation is undertaken after a cross-section has already been prepared on a separate fragment; the stratigraphy of the cross-section is an indispensable reference for layer discrimination. With patience and practice, layers as thin as a 1-5 µm can be separated without contamination from adjacent material. If the fragment is large enough, it can be held in place with a drop of quick-setting adhesive, such as Krazy glue™, which allows easier excavation of the material of interest. A methodology has been developed to separate thin, visually similar layers of lacquer, which includes UV illumination during excavation to allow visual differentiation of the layers (Heginbotham & Schilling, 2011).

Methods of Analysis

The primary instrumental methods used at CCI for the analysis of micro-samples from cultural heritage objects are: incident light and fluorescence microscopy (LM/FM), polarized light microscopy (PLM), scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and X-ray diffraction (XRD). All these methods have the benefit of being well-established in the conservation field, they can be optimized for the identification of small amounts of material, they are versatile, and they are relatively rapid and easy to use. These techniques provide complementary information about a sample and are generally used in combination. A brief account of the practical aspects and applications of each of the methods is given below. Although detailed

interés para análisis que no se pueden realizar directamente con la muestra montada en una sección transversal. Algunos ejemplos podrían incluir separar un barniz delgado de la capa de pintura para análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) o eliminar una partícula de agregado de la matriz de un mortero histórico para difracción de rayos X (XRD). La micro-manipulación de fragmentos sueltos para separar capas o fases se realiza bajo un aumento utilizando herramientas de micro-muestreo. Idealmente, la separación de capas se realiza después de que ya se haya preparado una sección transversal de un fragmento de muestra previamente separado; la estratigrafía de la sección transversal es una referencia indispensable para la discriminación de capas. Con paciencia y práctica, se pueden separar capas delgadas como de 1 a 5 µm sin contaminación del material adyacente. Si el fragmento de muestra es lo suficientemente grande, puede mantenerse en su lugar con una gota de adhesivo de fraguado rápido, como Krazy Glue™, que permite una extracción más fácil del material de interés. Se ha desarrollado una metodología para separar capas de laca delgadas y visualmente similares, que incluye iluminación ultravioleta (UV) durante la extracción para permitir la diferenciación visual de las capas (Heginbotham y Schilling, 2011).

Métodos de análisis

Los principales métodos instrumentales utilizados en el CCI para el análisis de micro-muestras de objetos culturales son: microscopía de luz incidente y fluorescencia (LM / FM), microscopía de luz polarizada (PLM), microscopía electrónica de barrido combinada con espectrometría de dispersión de energía (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y difracción de rayos X (XRD). Todos estos métodos tienen la ventaja de estar bien asentados en el campo de la conservación, y se pueden optimizar para la identificación de pequeñas

theoretical and technical information is not included, references to more comprehensive explanations are provided. In addition to the methods described here, there are many other types of analysis that are used at CCI when required. These include other instrumentation available at the institute as well as more specialized techniques available through collaboration with other laboratories, for example, radiocarbon dating, dendrochronology, and synchrotron-based methods.

Light Microscopy (LM/FM, PLM)

For mounted cross-section samples, the first step in examination is incident light and fluorescence microscopy (LM/FM). Incident light imaging, using either dark field objectives or standard objectives with appropriate illumination, provides a preliminary determination of the number of layers in a cross-section, along with their color, thickness, and appearance. Supplementary information is obtained by illuminating the cross-section with blue or UV light and recording the fluorescence, either as autofluorescence or after the application of stains. Fluorescence microscopy is valuable to elucidate the presence of thin oil or resin layers in a cross-section due to the characteristic strong autofluorescence of these materials (Fig. 1a and 1b). This technique also sometimes allows visually similar layers to be distinguished based on differences in their fluorescence. More specialized techniques for fluorescence microscopy of cross-sections have been summarized by Berrie and Thoury (2020).

In addition to the examination of cross-sections, the other main application of light microscopy for cultural heritage samples is material identification using a polarizing light microscope (PLM). For this technique, a small amount of sample is dispersed in a mounting medium of known refractive index (usually n=1.66 for pigments and n=1.54 for fibres) and is observed using transmitted, reflected,

cantidades de material, son versátiles y relativamente rápidos y fáciles de usar. Estas técnicas proporcionan información complementaria sobre una muestra y generalmente se usan combinada. A continuación, se ofrece una breve descripción de los aspectos prácticos y las aplicaciones de cada uno de estos métodos. Aunque no se incluye información teórica y técnica detallada, se proporcionan referencias a textos más completos. Además de los métodos descritos aquí, hay muchos otros tipos de análisis que se utilizan en el CCI cuando es necesario. Estos incluyen otra instrumentación disponible en el instituto, así como técnicas más especializadas disponibles a través de la colaboración con otros laboratorios, por ejemplo, datación por radiocarbono, dendrocronología y métodos basados en sincrotrón.

Microscopía óptica (LM / FM, PLM)

En el caso de muestras estartigráficas, el primer paso en el proceso de examen es la microscopía de fluorescencia y luz incidente (LM / FM). Las imágenes obtenidas con luz incidente, utilizando objetivos de campo oscuro u objetivos estándar con la iluminación adecuada, permiten una determinación preliminar del número de capas en una sección transversal, junto con su color, grosor y apariencia. Iluminando la sección transversal con luz azul o UV y registrando la fluorescencia, ya sea como auto-fluorescencia o después de la aplicación de tinciones se obtiene información complementaria. La microscopía de fluorescencia es valiosa para dilucidar la presencia de capas delgadas de aceite o resina en una sección transversal debido a la fuerte auto-fluorescencia característica en estos materiales (Fig. 1a y 1b). Esta técnica a veces también permite distinguir capas visualmente similares basándose en diferencias en su fluorescencia. Berrie y Thoury (2020) resumen técnicas de microscopía de fluorescencia más especializadas para el análisis de secciones transversales.

Además del examen de secciones transversales, la otra aplicación principal de la microscopía óptica en muestras del patrimonio cultural es la identificación de materiales

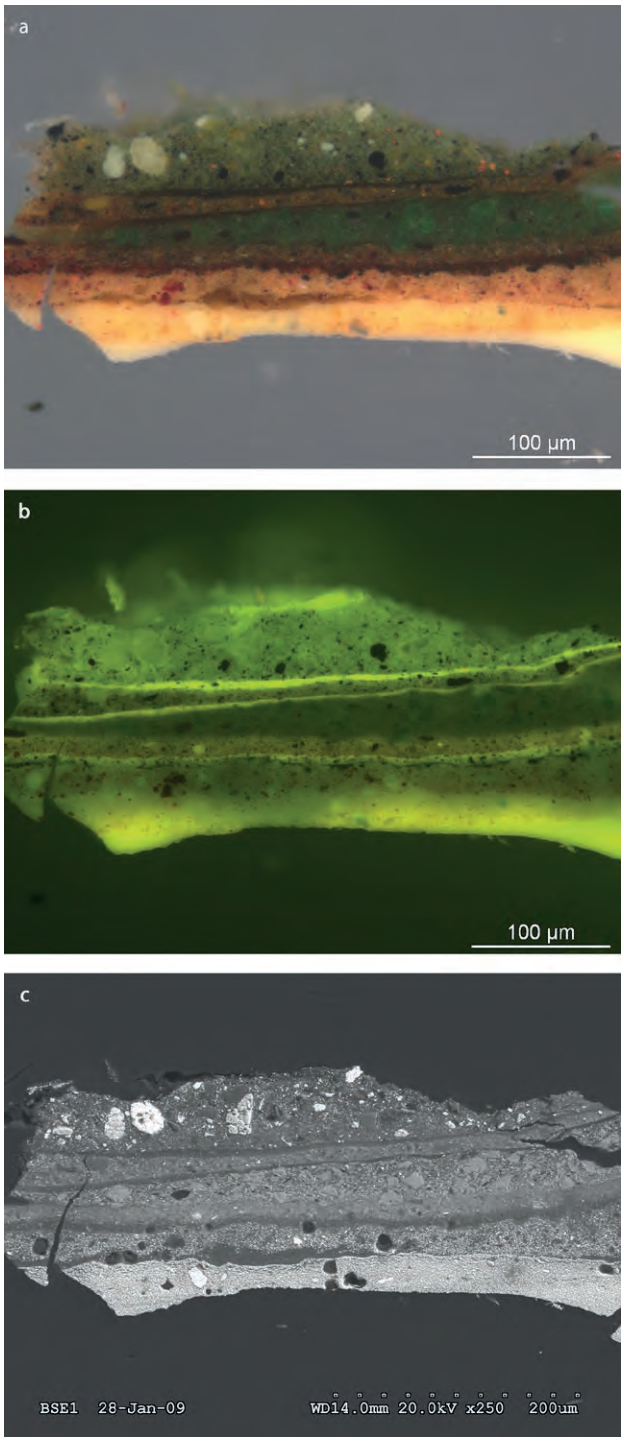


Figure 1 | Cross-section from a nineteenth-century painting. The sample is from an area that has been overpainted several times. **a**. incident light image; **b**. autofluorescence image (blue excitation filter) **c**. backscattered electron image. The intermediate varnish layers are most evident in the autofluorescence image. The ground layer and agglomerates in the upper green overpaint are based on lead white; they appear light in the backscattered electron image because of the high atomic number of lead (Pb=82).

Figura 1 | Corte transversal de una pintura del siglo XIX. La muestra es de un área que se ha repintado varias veces. **a**. imagen de luz incidente; **b**. imagen de autofluorescencia (filtro de excitación azul) **c**. imagen de electrones retrodispersados. Las capas intermedias de barniz son más evidentes en la imagen de autofluorescencia. La capa de preparación y los aglomerados en la pintura de repinte verde son a base de blanco de plomo; aparecen claros en la imagen de electrones retrodispersados debido al alto número atómico del plomo (Pb = 82).

plane-polarized and cross-polarized illumination. The component materials are identified based on their optical and morphological properties; these include color, shape, size, the refractive index relative to the mounting medium, pleochroism and birefringence, among others (McCrone, 1982; Feller & Bayard, 1986; Petraco & Kubic, 2004; Eastaugh et al., 2004; Wilding, 2009; Particle Atlas, 2020). Although applicable to many material classes, the primary use of polarized light microscopy at CCI is for the identification of pigments and fibres. For these materials, PLM provides important information that is not easily obtained using other instrumental methods.

Polarized light microscopy is extremely sensitive; only a few particles or fibres are required for conclusive identification. For this reason, it is often the method of choice for the characterization of minor to trace quantities of pigments in paint samples (Fig. 2). PLM also provides information about the origin of a pigment, that is, whether it is natural or synthetic and sometimes clues about the manufacturing method. For example, while mineral azurite and the synthetic analogue blue verditer cannot be distinguished by XRD because they have the same crystal structure, their morphological differences allow them to be easily distinguished with PLM (Eastaugh et al., 2004). In the case of fibre samples, while it is challenging to distinguish different cellulosic fibres using FTIR spectroscopy, PLM allows a straightforward differentiation of cotton, rayon, and bast fibres like linen or jute (Petraco & Kubic, 2004).

Although PLM allows for the rapid identification of many materials, the results are not always conclusive. There are “look-alike” pigments and fibres that are difficult to distinguish without the use of additional techniques; for example, finely divided vermilion has similar microscopic properties to

mediante un microscopio de luz polarizada (PLM). Para esta técnica, se dispersa una pequeña cantidad de muestra en un medio de montaje con índice de refracción conocido (normalmente n = 1,66 para pigmentos y n = 1,54 para fibras) y se observa utilizando luz transmitida, reflejada, polarizada en un plano y polarización cruzada. Los materiales componentes se identifican en función de sus propiedades ópticas y morfológicas; estas incluyen color, forma, tamaño, índice de refracción relativo al medio de montaje, pleocroísmo y birrefringencia, entre otros (McCrone, 1982; Feller y Bayard, 1986; Petraco y Kubic, 2004; Eastaugh *et al*., 2004; Wilding, 2009; Particle Atlas, 2020). Aunque es aplicable a muchos tipos de materiales, el uso principal de la microscopía de luz polarizada en el CCI es la identificación de pigmentos y fibras. Para estos materiales, PLM proporciona información importante que no se obtiene fácilmente con otros métodos instrumentales.

La microscopía de luz polarizada es extremadamente sensible; sólo se requieren unas pocas partículas o fibras para una identificación concluyente. Por esta razón, a menudo es el método de elección para la caracterización de pigmentos presentes en cantidades menores o trazas en muestras de pintura (Fig. 2). PLM también proporciona información sobre el origen de un pigmento, es decir, si es natural o sintético y, a veces, pistas sobre el método de fabricación. Por ejemplo, mientras que la azurita mineral y el análogo sintético azul verditer no pueden distinguirse por XRD porque tienen la misma estructura cristalina, sus diferencias morfológicas les permiten distinguirse fácilmente con PLM (Eastaugh *et al*., 2004). En el caso de las muestras de fibra, si bien es difícil distinguir diferentes fibras celulósicas mediante espectroscopía FTIR, PLM permite una diferenciación sencilla de fibras de algodón, rayón y líber como el lino o el yute (Petraco y Kubic, 2004).

Aunque la PLM permite la identificación rápida de muchos materiales, los resultados no siempre son concluyentes. Hay pigmentos y fibras “similares” que son difíciles de distinguir sin el uso de técnicas adicionales;

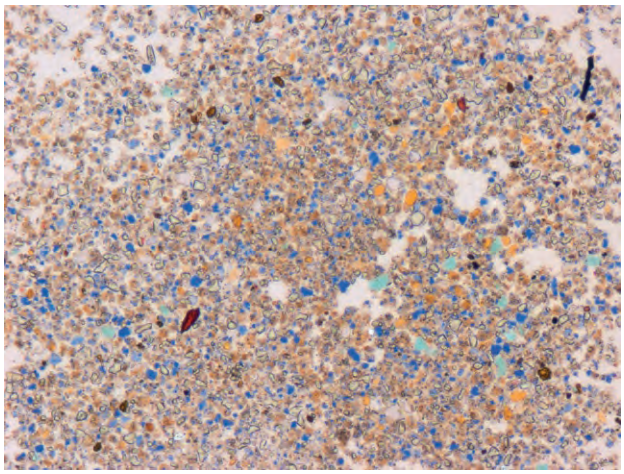


Figure 2 | PLM dispersion of a green paint sample from a 1914 oil sketch by J.E.H. MacDonald. The green colour was created primarily with a mixture of ultramarine blue and a yellow iron oxide pigment. However, examination of the dispersion also shows small amounts of viridian and traces of vermilion, red lake and a black pigment.

Figura 2 | Dispersión PLM de una muestra de pintura verde de un boceto al óleo de 1914 de J.E.H. MacDonald. El color verde se creó principalmente con una mezcla de azul ultramar y un pigmento de óxido de hierro amarillo. Sin embargo, el examen de la dispersión también muestra pequeñas cantidades de viridiana y rastros de bermellón, una laca roja y un pigmento negro.

fine, pure red iron oxide pigment (McCrone, 1982). Furthermore, the identification of finely divided, modern pigments, particularly organic colorants, is often not possible using PLM alone.

Polarizing light microscopes are relatively accessible and technically simple, however, extensive training and experience are needed to develop proficiency in material identification. When observing the optical properties of an unknown material, comparison with dispersions of reference materials is essential. This can be supplemented with atlases and texts that describe and illustrate the microscopic characteristics of materials relevant to cultural heritage (Strelis & Kennedy, 1967; Eastaugh et al., 2004; Petraco & Kubic, 2004; Jakes, 2020; Particle Atlas, 2020).

Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS)

Imaging in a scanning electron microscope (SEM) is based on the interaction between a focused electron beam and a specimen, which leads to the emission of electrons from the sample (secondary electrons, SE) as well as reflected electrons

por ejemplo, el bermellón finamente dividido tiene propiedades microscópicas similares al pigmento de óxido de hierro rojo puro y fino (McCrone, 1982). Además, la identificación de pigmentos modernos finamente divididos, especialmente colorantes orgánicos, a menudo no es posible usando solo la PLM.

Los microscopios de luz polarizada son relativamente accesibles y técnicamente sencillos; sin embargo, se necesita una amplia formación y experiencia para desarrollar competencia en la identificación de materiales. Al observar las propiedades ópticas de un material desconocido, la comparación con dispersiones de materiales de referencia es esencial. Esto se puede complementar con atlas y textos que describen e ilustran las características microscópicas de materiales relevantes para el patrimonio cultural (Strelis y Kennedy, 1967; Eastaugh *et al*., 2004; Petraco y Kubic, 2004; Jakes, 2020; Particle Atlas, 2020).

Microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva (SEM-EDS)

La obtención de imágenes en un microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la interacción entre un haz de electrones y una muestra, lo que conduce a

from the beam (backscattered electrons, BSE). An image is produced by measuring the intensity of the secondary or backscattered electron signal as the beam is scanned over the surface of a sample. The intensity of the backscattered electron signal is stronger for heavier (high atomic number) elements, providing contrast between areas with different compositions; this is useful for distinguishing chemically distinct phases (Fig. 1c). For example, backscattered electron images can be used to elucidate layers in a cross-section that are difficult to distinguish using LM/FM or to determine the phase structure in a metal alloy. Secondary electrons, which originate in the top 10 to 50 nm of the sample, are less sensitive to composition but produce high-resolution, three-dimensional images showing topographic surface detail. Secondary electron images can be obtained at high magnifications, which allows the study of particles in the nanometer size range, much smaller than is possible to observe with a light microscope (Goldstein et al., 1992; Erdman et al., 2019).

By equipping the SEM with an X-ray energy dispersive detector (referred to as SEM-EDS or X-ray microanalysis), the chemical elements present in a sample at a level above about 0.1-1% by weight can be identified (Goldstein et al., 1992). This is achieved by measuring X-rays that are emitted from the sample due to interaction with the SEM electron beam. The pattern of emitted X-rays as a function of energy is unique for each chemical element. As an elemental analysis technique, SEM-EDS is used to determine which chemical elements are present in a sample, but not how these elements are combined to form compounds. For this reason, SEM-EDS is usually used to complement or confirm results obtained with instrumental methods such as FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy or XRD, which provide compositional information.

la emisión de electrones de la muestra (electrones secundarios, SE), así como a los electrones reflejados del haz (electrones retrodispersados, BSE). Se produce una imagen midiendo la intensidad de la señal electrónica secundaria o retrodispersada cuando el haz escanea la superficie de una muestra. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados es más fuerte para elementos más pesados (número atómico alto), proporcionando contraste entre áreas con diferentes composiciones; esto es útil para distinguir fases químicamente distintas (Fig. 1c). Por ejemplo, las imágenes de electrones retrodispersados se pueden usar para dilucidar capas en una sección transversal que son difíciles de distinguir usando LM / FM o para determinar la estructura de las fases en una aleación metálica. Los electrones secundarios, que se originan en los 10 a 50 nm sobre la muestra, son menos sensibles a la composición, pero producen imágenes tridimensionales de alta resolución que muestran detalles de la topografía de la superficie. Las imágenes de electrones secundarios se pueden obtener a grandes aumentos, lo que permite el estudio de partículas en el rango de tamaño nanométrico, mucho más pequeñas de lo que es posible observar con un microscopio óptico (Goldstein *et al*., 1992; Erdman *et al*., 2019).

Al equipar el SEM con un detector de dispersión de energía de rayos X (denominado SEM-EDS o microanálisis de rayos X), se pueden identificar los elementos químicos presentes en una muestra a un nivel superior al aproximadamente 0,1-1% en peso (Goldstein *et al*., 1992). Esto se logra midiendo los rayos X que se emiten desde la muestra debido a la interacción con el haz de electrones del SEM. El patrón de rayos X emitidos en función de la energía es único para cada elemento químico. Como técnica de análisis elemental, SEM-EDS se utiliza para determinar qué elementos químicos están presentes en una muestra, pero no cómo estos elementos se combinan para formar compuestos. Por este motivo, se suele utilizar SEM-EDS para complementar o confirmar resultados obtenidos con métodos instrumentales como la espectroscopía FTIR, la espectroscopía Raman o XRD, que aportan información de la composición.

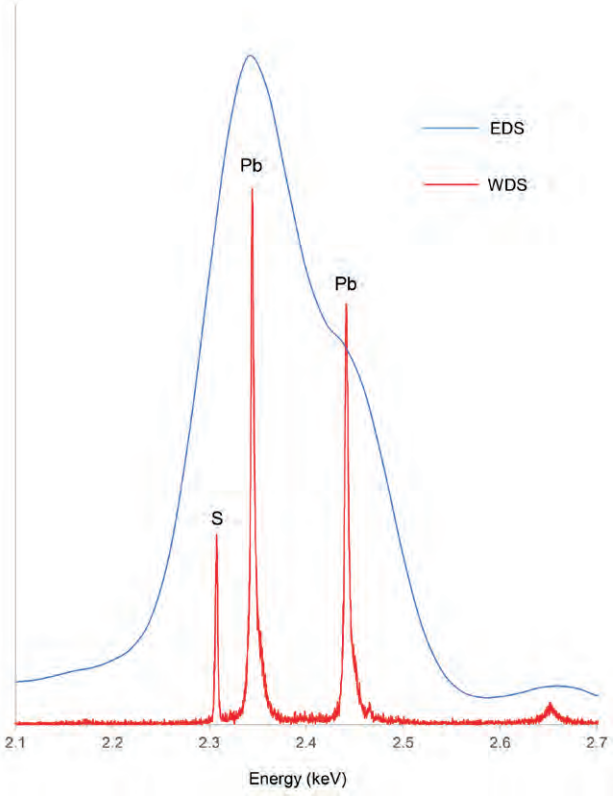


Figure 3 | Overlay of a partial energy dispersive spectrum (EDS) and a wavelength dispersive spectrum (WDS) obtained from a mixture of lead oxide (PbO) and lead sulfate ($PbSO_4$). The y-axes (counts per second) have been scaled for comparison. In the EDS spectrum, the lead M-line peaks overlap with the sulfur K-line peak, producing a single broad feature. The lead and sulfur peaks are clearly resolved in the WDS spectrum, illustrating the superior spectral resolution of wavelength dispersive spectrometry over energy dispersive spectrometry.

Figura 3 | Superposición parcial de un espectro de dispersión de energía (EDS) y un espectro de dispersión de longitud de onda (WDS) obtenidos a partir de una mezcla de óxido de plomo (PbO) y sulfato de plomo ($PbSO_4$). Se ha ajustado la escala de los ejes de y (conteo por segundo) para la comparación. En el espectro EDS, los picos de la línea M de plomo se superponen con el pico de la línea K de azufre, produciendo una única señal amplia característica. Los picos de plomo y azufre se resuelven claramente en el espectro WDS, lo que ilustra la resolución espectral superior de la espectrometría dispersiva de longitud de onda sobre la espectrometría dispersiva de energía.

With a silicon drift detector, elements in the periodic table with atomic number greater than or equal to boron (Z=5) can be detected using SEM-EDS (Erdman et al., 2019). While some chemical elements have overlapping X-ray lines, most can be resolved by deconvolution programs in the peak identification software. A SEM equipped with a wavelength dispersive detector (SEM-WDS) produces results with better spectral resolution and sensitivity (Erdman et al., 2019) and can be used when it is not possible to resolve overlapping X-ray peaks using SEM-EDS (Fig. 3).

SEM-EDS is one of the most valuable types of elemental analysis for micro-samples from cultural heritage objects because it combines chemical

Con un detector de deriva de silicio, pueden detectarse los elementos de la tabla periódica con un número atómico mayor o igual que el boro (Z = 5) utilizando SEM-EDS (Erdman *et al*., 2019). Si bien algunos elementos químicos tienen líneas de rayos X superpuestas, la mayoría puede resolverse mediante deconvolución con el software utilizado para la identificación de picos. Un SEM equipado con un detector de dispersión de longitud de onda (SEM-WDS) produce resultados con mejor resolución espectral y sensibilidad (Erdman *et al*., 2019) y se puede usar cuando no es posible resolver picos de rayos X superpuestos usando SEM-EDS (Fig. 3).

SEM-EDS es una de las técnicas más valiosas para el análisis elemental de micro-muestras de objetos culturales porque combina información química con imágenes.

information with imaging. The location of the chemical elements in a sample can be determined for a spot or an area, and elements can also be mapped over the sample's surface. By changing the magnification in the SEM, areas of a sample smaller than a micrometer or as large as several centimeters can be analyzed.

In many cases, qualitative results are sufficient. However, X-ray microanalysis software usually includes a standardless quantitative analysis option, which, when used appropriately, provides information about the relative amounts of the chemical elements in a sample. A description of the limitations and potential errors associated with standardless quantitative analysis can be found in Newbury and Ritchie (2013). When well-defined calibration reference standards are available, more rigorous quantitative analysis is also possible (Newbury & Ritchie, 2015).

When SEM-EDS is carried out under high vacuum, micro-samples adhered to conductive carbon tape can often be analyzed without further preparation. However, sample types that are less conductive, such as a fragment of a plastic object or a cross-section mounted in a polyester block, need to be coated with a conductive material prior to analysis. This ensures that there is a path for the dissipation of electrons, avoiding charge build-up that negatively affects the image and X-ray microanalysis results. For high magnification imaging, sputter coating with a metal such as gold, gold/palladium or platinum is standard practice. However, carbon coating is often preferred when EDS analysis is required, since the X-ray lines from metal coatings often overlap significantly with X-ray lines of elements in the sample (Goldstein et al., 1992; Erdman et al., 2019). Sample coating has the disadvantage that the strong signal from the coating material may prevent identification of low concentration elements.

Se puede determinar la distribución de los elementos químicos en una muestra en un punto o un área, y también se pueden mapear los elementos en la superficie de la muestra. Al cambiar de aumentos en el SEM, se pueden analizar áreas de una muestra más pequeñas que un micrómetro o tan grandes como varios centímetros.

En muchos casos, los resultados cualitativos son suficientes. Sin embargo, el software de microanálisis de rayos X generalmente incluye una opción de análisis cuantitativo sin estándares que, cuando se usa de manera apropiada, proporciona información sobre las cantidades relativas de los elementos químicos en una muestra. En Newbury y Ritchie (2013) se puede encontrar una descripción de las limitaciones y los errores potenciales asociados con el análisis cuantitativo sin estándares. Cuando se dispone de estándares de referencia de calibración bien definidos, también es posible realizar análisis cuantitativos más rigurosos (Newbury y Ritchie, 2015).

Cuando se lleva a cabo SEM-EDS en alto vacío, a menudo se pueden analizar las micro-muestras adheridas a una cinta conductora de carbono sin más preparación. Sin embargo, en el caso de muestras menos conductoras, como un fragmento de un objeto de plástico o una sección transversal montada en poliéster, deben revestirse con un material conductor antes del análisis. Esto asegura que haya una trayectoria en la disipación de electrones, evitando la acumulación de carga que afecta negativamente la imagen y los resultados del microanálisis por rayos X. Para obtener imágenes de gran aumento, el recubrimiento por pulverización catódica con un metal como oro, oro / paladio o platino es una práctica estándar. Sin embargo, a menudo se prefiere el recubrimiento de carbono cuando se requiere un análisis EDS, ya que las líneas de rayos X de los recubrimientos metálicos a menudo se superponen significativamente con las líneas de rayos X de los elementos de la muestra (Goldstein *et al*., 1992; Erdman *et al*., 2019). El revestimiento de la muestra tiene la desventaja de que la fuerte señal del material de revestimiento puede impedir la

As well, the presence of a coating on the sample may interfere with subsequent analysis using other techniques.

In an environmental SEM (ESEM), also referred to as a variable pressure SEM (VP-SEM), gas can be introduced into the sample chamber; this allows for imaging and analysis of uncoated samples. The lowest pressure possible that eliminates charging is used, since gas pressure in the chamber always causes some degradation of the image, scattering of the beam and lower X-ray signal due to interactions with the gas (Newbury, 2002; Zhang et al., 2020). The scanning electron microscope used at CCI is an ESEM, and samples are often examined uncoated, to allow them to be recovered for subsequent analysis using other techniques.

When choosing parameters for SEM-EDS analysis, it is important to keep in mind that samples can be damaged by the electron beam. This includes damage from heating, electrostatic charging, and ionization, among other mechanisms (Egerton et al., 2004). To minimize damage, long exposure of the sample to high voltages and beam currents should be avoided.

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

When infrared radiation passes through a solid sample (transmission mode) or is reflected from its surface (reflection mode), specific frequencies related to molecular vibrations of the sample are absorbed. Infrared spectroscopy measures the amount of energy absorbed as a function of frequency (in cm^{-1}). The absorption bands in an infrared spectrum are characteristic of the molecular bonding in the sample. Since almost all modern systems are based on Fourier transform rather than dispersion spectrometers, the technique is referred

identificación de elementos presentes en baja concentración. Además, la presencia de un recubrimiento en la muestra puede interferir con el análisis posterior utilizando otras técnicas.

En un SEM ambiental (ESEM), también denominado SEM de presión variable (VP-SEM), se puede introducir gas en la cámara de muestra; esto permite la obtención de imágenes y el análisis de muestras sin recubrimiento. Se utiliza la presión más baja posible para eliminar la carga, ya que la presión del gas en la cámara siempre provoca cierta degradación de la imagen, dispersión del haz y menor señal de rayos X debido a interacciones con el gas (Newbury, 2002; Zhang *et al*., 2020). El microscopio electrónico de barrido que se utiliza en el CCI es un ESEM, y las muestras a menudo se examinan sin recubrir, lo que permite su recuperación para análisis posterior utilizando otras técnicas.

Al elegir los parámetros para el análisis por SEM-EDS, es importante tener en cuenta que el haz de electrones puede dañar las muestras. Esto incluye daños por calentamiento, carga electrostática e ionización, entre otros mecanismos (Egerton *et al*., 2004). Para minimizar el daño, se debe evitar la exposición prolongada de la muestra a altos voltajes y corrientes de haz.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Cuando la radiación infrarroja atraviesa una muestra sólida (modo de transmisión) o se refleja desde su superficie (modo de reflexión), se absorben frecuencias específicas relacionadas con las vibraciones moleculares de la muestra. La espectroscopía infrarroja mide la cantidad de energía absorbida en función de la frecuencia (en cm^{-1}). Las bandas de absorción en un espectro de infrarrojos son características del enlace molecular en la muestra. Dado que casi todos los sistemas modernos se basan en la transformada de Fourier en lugar de espectrómetros de dispersión, la técnica se conoce como

to as Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Derrick et al., 1999).

Interpretation of an infrared spectrum includes an initial diagnostic assessment to identify characteristic bands of common functional groups, such as carbonyl and alkyl groups for organics, or carbonates and sulfates for inorganics. With experience, the spectra of many materials can be quickly identified by sight. For complex spectra, the initial assessment is followed by a comparison with spectra of reference materials, either obtained in the laboratory or from published data. To this end, the IRUG (Infrared and Raman Users Group) database, which is specific to cultural heritage materials, is a valuable addition to commercial spectral libraries (Price et al., 2009).

FTIR spectroscopy is widely applied in the cultural heritage field (Prati, 2016; Rosi et al., 2020). It is an excellent initial survey method because it gives overall compositional information about both organic components of a sample (such as media, varnishes, or adhesives) as well as inorganic components (such as pigments, fillers or corrosion products). Most conservation institutes, including CCI, make use of an infrared microscope, which allows infrared spectra to be obtained from sub-microgram amounts of material. An infrared microscope can be equipped with a sensitive, wide band detector for single point analysis, as well as with a focal plane array (FPA) detector for mapping studies. Spectra can be acquired in transmission mode or using one of several reflectance techniques, which are particularly useful for cross-sections. A common method to mount samples for transmission measurements is to compress a small amount of material in a diamond anvil microsample cell. This mounting accessory has the advantage that the sample can be retrieved for further analysis once the infrared spectrum has been collected.

espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Derrick *et al*., 1999).

La interpretación de un espectro infrarrojo incluye una evaluación de diagnóstico inicial para identificar bandas características de grupos funcionales comunes, tales como grupos carbonilo y alquilo para orgánicos o carbonatos y sulfatos para inorgánicos. Con experiencia, los espectros de muchos materiales se pueden identificar rápidamente a simple vista. Para espectros complejos, la evaluación inicial va seguida de una comparación con espectros de materiales de referencia, ya sea obtenidos en el laboratorio o de datos publicados. Con este fin, la base de datos IRUG (Infrared and Raman Users Group), que es específica de materiales del patrimonio cultural, es una valiosa adición a las bibliotecas espectrales comerciales (Price *et al*., 2009).

La espectroscopía FTIR se aplica ampliamente en el campo del patrimonio cultural (Prati, 2016; Rosi *et al*., 2020). Es un excelente método de estudio inicial porque proporciona información de composición general sobre los componentes orgánicos de una muestra (como medios, barnices o adhesivos) y sobre los componentes inorgánicos (como pigmentos, rellenos o productos de corrosión). La mayoría de los institutos de conservación, incluido el CCI, utilizan un microscopio infrarrojo, que permite obtener espectros infrarrojos a partir de cantidades de material a nivel de submicrogramos. Un microscopio de infrarrojos puede equiparse con un detector de banda ancha sensible para análisis de un solo punto, así como con un detector de matriz de plano focal (FPA) para estudios de mapeo. Los espectros se pueden adquirir en modo de transmisión o utilizando una de las varias técnicas de reflectancia, que son particularmente útiles para secciones transversales. Un método común para montar muestras para mediciones de transmisión es comprimir una pequeña cantidad de material en una celda de compresión de diamante para micro-muestra. Este accesorio de montaje tiene la ventaja de que la muestra se puede recuperar para un análisis posterior una vez que se ha recopilado el espectro infrarrojo.

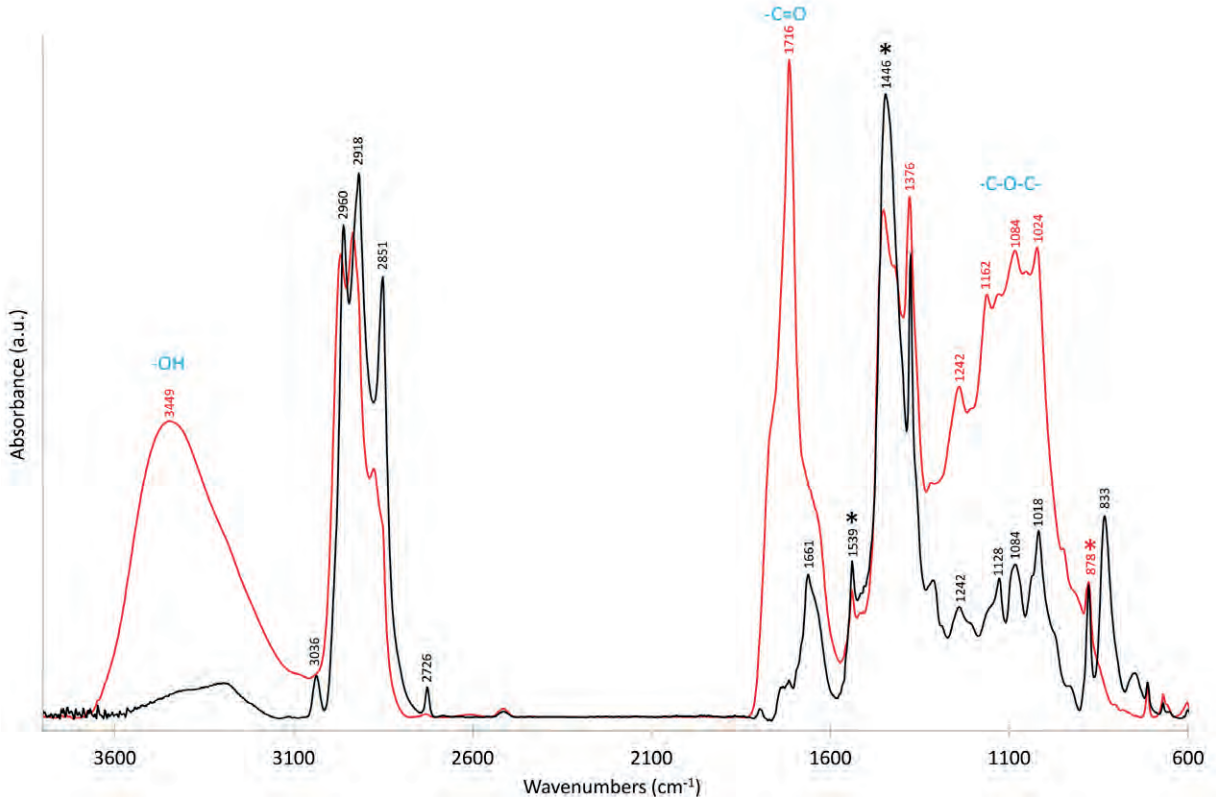


Figure 4 | Infrared spectra of an intact area (black spectrum) and a degraded area (red spectrum) of a rubber band composed of cis-1,4-polyisoprene with calcium carbonate (878 cm^{-1} and broad absorption around 1420 cm^{-1}, shown with asterisks) and probably a zinc carboxylate salt (1539 cm^{-1}, shown with an asterisk). Spectra have been baseline corrected and normalized to the 878 cm^{-1} calcium carbonate band. The spectrum of the degraded area does not show the characteristic bands of the carbon-carbon double bonds of cis-1,4-polyisoprene (at 3036, 1661 and 833 cm^{-1}), which are clearly visible in the spectrum from the undegraded area. Instead, the spectrum from the degraded area shows strong hydroxyl and carbonyl features due to oxidation of the double bonds.

Figura 4 | Espectros infrarrojos de: un área intacta (espectro negro) y un área degradada (espectro rojo) de una goma elástica compuesta de cis-1,4-poliisopreno con carbonato de calcio (878 cm^{-1} y la banda de absorción amplia alrededor de 1420 cm^{-1}, mostrada con asteriscos) y probablemente una sal de carboxilato de zinc (1539 cm^{-1}, mostrada con un asterisco). Los espectros se han corregido y normalizado con la línea base de la banda de carbonato de calcio a 878 cm^{-1}. El espectro del área degradada no muestra las bandas características de los dobles enlaces carbono-carbono del cis-1,4-poliisopreno (a 3036, 1661 y 833 cm^{-1}), que son claramente visibles en el espectro del área no degradada. En cambio, el espectro del área degradada muestra fuertes características de hidroxilo y carbonilo debido a la oxidación de los dobles enlaces.

A limitation of infrared spectroscopy is the fact that all components of a sample are analyzed together; this can lead to complex spectra with overlapping peaks that are challenging to interpret and often do not permit the identification of minor

Una limitación de la espectroscopía infrarroja es el hecho de que todos los componentes de una muestra se analizan juntos; esto puede conducir a espectros complejos con picos superpuestos que son difíciles de interpretar y, a menudo, no permiten la identificación de

constituents. Adding to the difficulty is the fact that aging changes the chemical composition of materials and can lead to the loss of characteristic infrared bands (Fig. 4).

Issues of band overlaps can sometimes be overcome by deconvolution software, by appropriate sample pre-treatment, such as micro-solvent extraction, or by removal of interfering carbonates by dilute acid treatment (Derrick et al., 1999; Prati et al., 2016). Isolation of a phase of interest can also be achieved by appropriate masking of the sample with the adjustable apertures on the infrared microscope.

Raman Spectroscopy

Both FTIR and Raman spectroscopy can be used to measure the absorption of energy due to molecular vibrations. However, while FTIR is based on absorption of infrared radiation, Raman spectroscopy is based on light scattering. A Raman spectrum is produced by focusing a laser on a specimen and measuring the molecular vibrations in the sample as an energy difference between the elastically and inelastically scattered laser light (the Raman shift, measured in cm^{-1}). FTIR and Raman spectroscopy are sensitive to different types of vibrations and, for that reason, provide complementary information about molecular structure (Smith & Clark, 2001; Caggiani & Colomban, 2020). Like infrared spectra, the Raman spectra of many common materials can be identified by sight and spectral libraries are available for more complex cases. The review article by Casadio, Daher, and Bellot-Gurlet (2016) provides a summary of Raman databases for cultural heritage materials.

Using a Raman microscope, individual particles as small as 1 µm in diameter can be analyzed in a cross-section or multiphase sample (Fig. 5). In contrast, for an FTIR transmission measurement

constituyentes menores. A la dificultad se suma el hecho de que el envejecimiento cambia la composición química de los materiales y puede conducir a la pérdida de bandas infrarrojas características (Fig. 4).

Los problemas de superposición de bandas a veces pueden superarse utilizando un software de deconvolución, sometiendo la muestra a un tratamiento previo adecuado, como extracción con micro-disolventes, o mediante la eliminación de carbonatos interferentes utilizando un tratamiento con ácido diluido (Derrick *et al*., 1999; Prati *et al*., 2016). El aislamiento de una fase de interés también se puede lograr mediante el enmascaramiento apropiado de la muestra con las aberturas ajustables en el microscopio infrarrojo.

Espectroscopía Raman

Tanto la espectroscopía FTIR como Raman se pueden utilizar para medir la absorción de energía debido a las vibraciones moleculares. Sin embargo, mientras que FTIR se basa en la absorción de radiación infrarroja, la espectroscopía Raman se basa en la dispersión de la luz. Se produce un espectro Raman enfocando un láser en una muestra y midiendo las vibraciones moleculares en la muestra como una diferencia de energía entre la luz láser dispersa elástica e inelástica (el desplazamiento Raman, medido en cm^{-1}). La espectroscopía FTIR y Raman son sensibles a diferentes tipos de vibraciones y, por ello, brindan información complementaria sobre la estructura molecular (Smith y Clark, 2001; Caggiani y Colomban, 2020). Al igual que los espectros infrarrojos, los espectros Raman de muchos materiales comunes se pueden identificar a simple vista y hay bibliotecas espectrales disponibles para casos más complejos. El artículo de revisión de Casadio, Daher y Bellot-Gurlet (2016) proporciona un resumen de bases de datos Raman para materiales de patrimonio cultural.

Utilizando un microscopio Raman, se pueden analizar partículas individuales tan pequeñas como 1 µm de diámetro en una muestra de sección transversal o

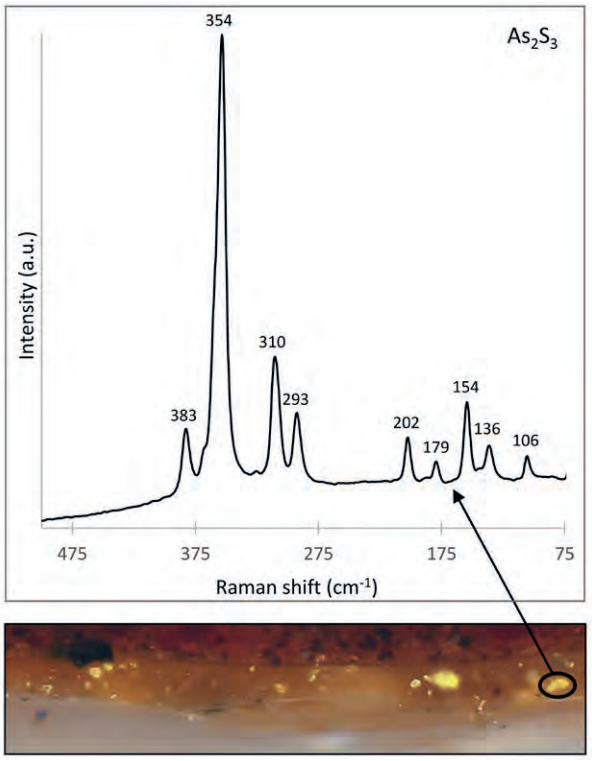


Figure 5 | Raman spectrum obtained from a yellow particle in an isolating shellac layer on the support for a 1922 oil sketch by J.E.H. MacDonald. The Raman spectrum matches that of orpiment (As_2S_3), a common additive during traditional shellac processing (Gibson, 1938).

Figura 5 | Espectro Raman obtenido para una partícula amarilla en una capa aislante de goma laca sobre el soporte en un boceto al óleo de 1922 de J.E.H. MacDonald. El espectro Raman coincide con el del oropimente (As_2S_3), un aditivo común durante el procesamiento tradicional de goma laca (Gibson, 1938).

using an infrared microscope, the spatial resolution is limited to about 10-20 µm in diameter (Prati et al., 2016) and about 5 µm with ATR-FTIR (Rosi et al., 2020). It is possible to measure vibrational bands at lower frequencies with Raman spectroscopy as compared to the commonly used mid-infrared FTIR systems. This means that the identification of compounds with low frequency vibrational bands, such as sulfides like vermilion or cadmium yellow for example, can be identified using Raman spectroscopy but not using mid-infrared FTIR spectroscopy.

Because Raman spectroscopy is non-contact, it is very adaptable in terms of sample presentation. Samples can be analyzed on many platforms, including on dispersions produced for PLM, through the

multifase (Fig. 5). Por el contrario, en una medición de transmisión FTIR utilizando un microscopio infrarrojo, la resolución espacial está limitada a aproximadamente 10-20 µm de diámetro (Prati *et al*., 2016) y aproximadamente 5 µm con ATR-FTIR (Rosi *et al*., 2020). Es posible medir bandas vibratorias a frecuencias más bajas con espectroscopía Raman en comparación con los sistemas comúnmente utilizados de FTIR en infrarrojo medio. Esto significa que la identificación de compuestos con bandas vibratorias de baja frecuencia, como sulfuros como el bermellón o el amarillo de cadmio, por ejemplo, se puede identificar mediante espectroscopía Raman pero no mediante espectroscopía FTIR de infrarrojo medio.

Debido a que la espectroscopía Raman es sin contacto, es muy adaptable en términos de preparación de

coverslip and mounting medium. This allows Raman spectroscopy to be undertaken directly on a single particle to confirm identification when PLM is inconclusive.

Raman spectroscopy is particularly suitable for the identification of inorganic materials, such as pigments, minerals or corrosion. Synthetic organic pigments and polymers also often produce good quality Raman spectra. However, natural organic materials, such as oils, resins or gums for example, are challenging to identify using the most commonly employed dispersive Raman spectrometers. This is due to the strong laser-induced fluorescence combined with weak Raman scattering observed for natural organic materials, which are often more easily analyzed using FTIR spectroscopy or GC-MS. Raman spectroscopy of organic materials is greatly improved by using an Fourier transform (FT)-Raman system with a longer wavelength excitation laser, most commonly a 1064 cm^{-1} Nd:YAG laser (Bersani et al., 2016; Casadio et al., 2016).

In addition to fluorescence effects, laser-induced thermal damage or photodegradation can also interfere with the collection and interpretation of Raman spectra (Vandenabeele, 2013). While severe thermal damage leaves a burnt spot on the sample, it is also possible that thermal- or photo-induced degradation will alter the Raman spectrum without leaving visible damage. Sample damage can be minimized by previewing the Raman signal at the lowest laser power and slowly increasing it just to the point that an acceptable signal is obtained (Analytical Methods Committee (AMC), 2015).

Most Raman instruments used in cultural heritage are dispersive Raman microscopes equipped with multiple visible and near infrared lasers.

la muestra. Las muestras se pueden analizar en muchas plataformas, incluidas las dispersiones producidas para PLM, a través del cubreobjetos y el medio de montaje. Esto permite que la espectroscopía Raman se lleve a cabo directamente en una sola partícula para confirmar la identificación cuando PLM no es concluyente.

La espectroscopía Raman es especialmente adecuada para la identificación de materiales inorgánicos, como pigmentos, minerales o corrosión. Los pigmentos y polímeros orgánicos sintéticos también suelen producir espectros Raman de buena calidad. Sin embargo, los materiales orgánicos naturales, tales como aceites, resinas o gomas, por ejemplo, son difíciles de identificar utilizando los espectrómetros dispersivos Raman más comúnmente empleados. Esto se debe a la fuerte fluorescencia inducida por láser combinada con una débil dispersión Raman observada para materiales orgánicos naturales, que a menudo se analizan más fácilmente usando espectroscopía FTIR o GC-MS. La espectroscopía Raman de materiales orgánicos se mejora enormemente mediante el uso de un sistema de transformada de Fourier (FT)- Raman con un láser de excitación de longitud de onda más larga, más comúnmente un láser Nd: YAG de 1064 cm^{-1} (Bersani *et al*., 2016; Casadio *et al*., 2016).

Además de los efectos de fluorescencia, el daño térmico o la fotodegradación inducidos por láser también pueden interferir con la recopilación e interpretación de los espectros Raman (Vandenabeele, 2013). Si bien el daño térmico severo deja un punto quemado en la muestra, también es posible que la degradación térmica o fotoinducida altere el espectro Raman sin dejar daño visible. El daño de la muestra se puede minimizar al obtener una vista previa de la señal Raman a la potencia láser más baja y aumentarla lentamente hasta el punto en que se obtenga una señal aceptable (Comité de Métodos Analíticos (AMC), 2015).

La mayoría de los instrumentos Raman utilizados en el patrimonio cultural son microscopios Raman

Common laser wavelengths used for cultural heritage samples are 532, 633 and 785 nm. A near infrared laser (785 nm) is most often used for samples with an organic matrix since fluorescence decreases at longer laser wavelengths. Although the choice of the best laser wavelength is very sample dependent, in general, it is advantageous to use a wavelength that matches the color of the sample. By doing this, absorption of the laser radiation by the sample will be decreased, leading to improved Raman scattering and, at the same time, decreasing sample heating (AMC, 2015).

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Gas chromatography-mass spectrometry combines a gas chromatograph (GC), which separates the components of an organic mixture, with a mass spectrometer (MS), which allows these individual components to be identified. After appropriate pre-treatment, the sample to be analyzed is volatilized and introduced into the GC, where its component molecules are separated as they travel the length of a coated capillary column. Under identical conditions, the time it takes for a given molecule to elute from the column (the "retention time") is constant. Once separated in the GC by their retention times, an electron beam in the mass spectrometer breaks each molecule into ionized fragments and sorts them according to their mass to charge ratio (m/z). The resulting mass spectrum is a plot of the abundance of ions at each m/z value; this fragmentation pattern, combined with the GC retention time, is diagnostic for a molecule (Sutherland, 2020).

Molecules are identified from their mass spectra using spectral library searches and by comparison to reference materials and published literature. It is also possible to elucidate the molecular structure of an unknown based on its fragmentation pattern;

dispersivos equipados con múltiples láseres visibles e infrarrojo cercano. Las longitudes de onda de láser que se utilizan comúnmente para las muestras de patrimonio cultural son 532, 633 y 785 nm. Se usa con mayor frecuencia un láser en el infrarrojo cercano (785 nm) para muestras con una matriz orgánica, ya que la fluorescencia disminuye con longitudes de onda de láser más largas. Aunque la elección de la mejor longitud de onda láser depende en gran medida de la muestra, en general, es ventajoso utilizar una longitud de onda que coincida con el color de la muestra. Al hacer esto, la absorción de la radiación láser por la muestra disminuirá, lo que conducirá a una mejor dispersión Raman y, al mismo tiempo, a una disminución del calentamiento de la muestra (AMC, 2015).

Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía de gases-espectrometría de masas combina un cromatógrafo de gases (GC), que separa los componentes de una mezcla orgánica, con un espectrómetro de masas (MS), que permite identificar los componentes individuales. Después del pretratamiento apropiado, la muestra a analizar se volatiliza y se introduce en el GC, donde las moléculas que lo componen se separan a medida que viajan a lo largo de una columna capilar revestida. En condiciones idénticas, el tiempo que tarda una molécula determinada en eluir de la columna (el "tiempo de retención") es constante. Una vez separados en el GC por sus tiempos de retención, un haz de electrones en el espectrómetro de masas rompe cada molécula en fragmentos ionizados y los clasifica según su relación masa / carga (m/z). El espectro de masas resultante es un gráfico de la abundancia de iones en cada valor m/z; este patrón de fragmentación, combinado con el tiempo de retención de GC, es diagnóstico para una molécula (Sutherland, 2020).

Las moléculas se identifican a partir de sus espectros de masas realizando búsquedas en bibliotecas espectrales y por comparación con materiales de referencia

this may be necessary for compounds such as degradation products that are not found in mass spectral libraries.

The series of molecules identified by GC-MS is characteristic of the compounds making up a sample and is used to reconstruct its composition. For instance, GC-MS analysis of beeswax will produce a chromatogram with a series of peaks at specific retention times, each with a mass spectrum characteristic of one of its constituent molecules, including fatty acids, alcohols and hydrocarbons (Fig. 6). In the case of beeswax, and many other substances, the relative amounts of the compounds, measured from the peak areas in the chromatogram, is also diagnostic. Oils, for example, are characterized by both the type and relative amounts of their constituent fatty acids (Mills & White, 1994).

GC-MS is applicable to many classes of organic materials in cultural heritage objects, including oils, resins, waxes, carbohydrates, proteins, and synthetic polymers, among others. Because it is a separation technique, GC-MS is extremely effective for the characterization of complex mixtures of these materials. The key advantages of GC-MS are its specificity and its sensitivity (Sutherland, 2020). For example, while the FTIR spectrum of a sample from an archaeological residue may simply indicate the presence of oil, the results of GC-MS can specify the type of oil (fish, vegetable or other) and whether minor or trace components such as waxes or carbohydrates are present. Depending on the instrumentation and pre-treatment method, samples as small as a few micrograms can be successfully analyzed, and within such a sample, trace components at the picogram level can be identified (Bergmann et al., 2018).

y literatura publicada. También es posible dilucidar la estructura molecular de una incógnita basándose en su patrón de fragmentación; esto puede ser necesario para compuestos tales como productos de degradación que no se encuentran en bibliotecas espectrales de masas.

La serie de moléculas identificadas por GC-MS es característica de los compuestos que componen una muestra y se utiliza para reconstruir su composición. Por ejemplo, el análisis GC-MS de cera de abejas producirá un cromatograma con una serie de picos en tiempos de retención específicos, cada uno con un espectro de masas característico de una de sus moléculas constituyentes, incluidos ácidos grasos, alcoholes e hidrocarburos (Fig. 6). En el caso de la cera de abejas y muchas otras sustancias, las cantidades relativas de los compuestos, medidas a partir de las áreas de los picos en el cromatograma, también son diagnósticas. Los aceites, por ejemplo, se caracterizan tanto por el tipo como por las cantidades relativas de los ácidos grasos que los constituyen (Mills y White, 1994).

La GC-MS es aplicable a muchas clases de materiales orgánicos en culturales, incluidos aceites, resinas, ceras, carbohidratos, proteínas y polímeros sintéticos, entre otros. Debido a que es una técnica de separación, GC-MS es extremadamente eficaz para la caracterización de mezclas complejas de estos materiales. Las ventajas clave del GC-MS son su especificidad y su sensibilidad (Sutherland, 2020). Por ejemplo, mientras que el espectro FTIR de una muestra de un residuo arqueológico puede indicar simplemente la presencia de aceite, los resultados de GC-MS pueden especificar el tipo de aceite (pescado, vegetal u otro) y si están presentes, componentes menores o trazas de ceras o carbohidratos. Dependiendo de la instrumentación y el método de pretratamiento, se pueden analizar con éxito muestras tan pequeñas como de unos pocos microgramos y, dentro de dicha muestra, se pueden identificar trazas de componentes a nivel de picogramos (Bergmann *et al.*, 2018).

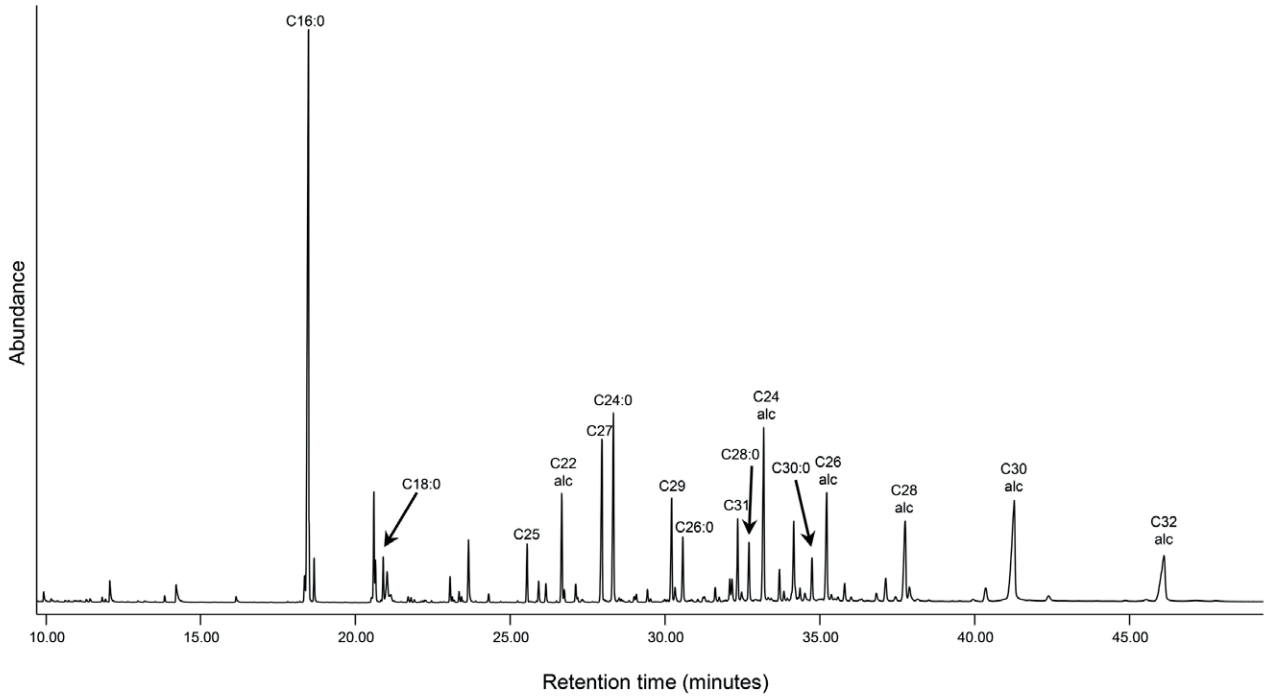


Figure 6 | Total ion chromatogram (TIC) of beeswax after reaction with *m*-(trifluoromethyl)phenyltrimethylammonium hydroxide (TMTFTH) derivatizing reagent. Compounds are labelled by carbon chain length: hydrocarbons (C25, C27, C29, C31), methylated monocarboxylic acids acids (C16:0, C18:0, C20:0, C22:0, C24:0, C26:0, C28:0, C30:0), and trifluoromethylphenylated alcohols (C22 alc, C24 alc, C26 alc, C28, alc, C30 alc, C32 alc).

Figura 6 | Cromatograma de iones totales (TIC) de cera de abeja después de la reacción con el reactivo derivatizante de hidróxido de m-(trifluorometil) feniltrimetilamonio (TMTFTH). Los compuestos están etiquetados según la longitud de la cadena de carbono: hidrocarburos (C25, C27, C29, C31), ácidos ácidos monocarboxílicos metilados (C16: 0, C18: 0, C20: 0, C22: 0, C24: 0, C26: 0, C28: 0, C30: 0) y alcoholes trifluorometilfenilados (C22 alc, C24 alc, C26 alc, C28, alc, C30 alc, C32 alc).

While GC-MS provides invaluable information about specific organic components, it does not give a complete picture of the sample composition. GC-MS is also a destructive technique and the sample cannot be recovered for further analysis. For these reasons, it is not generally the first analytical technique that would be performed on an unknown sample. Also, GC-MS requires specialized sample pre-treatment, the choice of which is highly dependent on the material type. This means that it is advantageous to analyze an unknown sample using an

Aunque la GC-MS proporciona información valiosísima sobre componentes orgánicos específicos, no da una imagen completa de la composición de la muestra. La GC-MS también es una técnica destructiva y la muestra no se puede recuperar para un análisis posterior. Por estas razones, generalmente no es la primera técnica analítica que se realizaría a una muestra desconocida. Además, GC-MS requiere un pre-tratamiento de muestras especializado, cuya elección depende en gran medida del tipo de material. Esto significa que es ventajoso analizar una muestra desconocida utilizando un método de análisis

overall survey method such as FTIR spectroscopy prior to GC-MS to ensure that the most appropriate sample preparation method is applied.

Specialized sample preparation is required for GC-MS of samples from cultural heritage objects because the component organic materials are generally macromolecules that are too large and too polar to be volatilized for injection into the GC without pre-treatment (Colombini et al., 2009). Preparation methods include various types of chemical treatments carried out in solution (often hydrolysis followed by derivatization) or, alternatively, direct pyrolysis of a solid sample (in which case the method is referred to as Py-GC-MS). There are many variations and possibilities for sample preparation and analysis protocols (Colombini et al., 2009; Bonaduce et al., 2016; Degano et al., 2018; Sutherland, 2020). It takes experience to choose the right one for a particular sample, especially when initial analysis using FTIR suggests that it contains a mixture of different types of organic compounds.

X-ray Diffraction (XRD)

When a monochromatic X-ray beam interacts with a crystalline compound, it is diffracted at specific angles that depend on both the arrangement of the atoms in the crystal lattice and the types of atoms present. An X-ray diffraction (XRD) pattern plots the intensity of the diffracted X-rays as a function of scattering angle. The pattern of peaks is unique to a chemical compound; this allows crystalline materials to be identified. The XRD pattern can also provide information about the relative amounts of the crystalline compounds present. Poorly crystallized or amorphous compounds produce no diffraction pattern or a pattern with only broad, low intensity peaks (Pecharsky & Zavalij, 2015).

For the analysis of material removed from cultural heritage objects, a powder XRD system optimized

general como la espectroscopía FTIR antes del análisis por GC-MS para garantizar que se aplique el método de preparación de muestras más apropiado.

Para el análisis por GC-MS se requiere una preparación especializada de las muestras provenientes de objetos de patrimonio cultural porque los materiales orgánicos que presentan son generalmente macromoléculas demasiado grandes y demasiado polares para volatilizarse al inyectarse en el GC sin tratamiento previo (Colombini *et al*., 2009). Los métodos de preparación incluyen varios tipos de tratamientos químicos llevados a cabo en solución (a menudo hidrólisis seguida de derivatización) o, alternativamente, pirólisis directa de una muestra sólida (en cuyo caso el método se denomina Py-GC-MS). Existen muchas variaciones y posibilidades de protocolos de preparación y análisis de muestras (Colombini *et al*., 2009; Bonaduce *et al*., 2016; Degano *et al*., 2018; Sutherland, 2020). Se necesita experiencia para elegir el protocolo adecuado para una muestra en particular, especialmente cuando el análisis inicial con FTIR sugiere que se trata de una mezcla de diferentes tipos de compuestos orgánicos.

Difracción de rayos X (XRD)

Cuando un haz de rayos X monocromático interactúa con un compuesto cristalino, se difracta en ángulos específicos que dependen tanto de la disposición de los átomos en la red cristalina como de los tipos de átomos presentes. Un patrón de difracción de rayos X (XRD) traza la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de dispersión. El patrón de picos es exclusivo de un compuesto químico; esto permite identificar materiales cristalinos. El patrón XRD también puede proporcionar información sobre las cantidades relativas de los compuestos cristalinos presentes. Los compuestos mal cristalizados o amorfos no producen patrón de difracción o producen un patrón con solo picos amplios y de baja intensidad (Pecharsky y Zavalij, 2015).

Para el análisis de material extraído de objetos culturales, se utiliza un sistema de XRD de polvo optimizado

for the analysis of micro-samples is used. This instrumentation, sometimes referred to as X-ray micro-diffraction or micro-XRD (μ-XRD), includes a generator with a strong X-ray flux and focusing optics combined with a sensitive detector.

Material classes that are amenable to identification by powder XRD include pigments, corrosion products, metals, plasters, and mortars, among others. Organic compounds that are well-ordered, for example waxes or fatty acid metal salts, can also be characterized. Identification is based on search-match software and an appropriate database, the most common being the PDF databases from the International Center for Diffraction Data (ICDD) (Gunasheka & Krishna, 2015).

Matching an unknown to an XRD pattern can be complicated by peak overlaps if the sample contains multiple phases. Difficulties can also arise if the crystallites are too coarse or not randomly oriented. Large crystallite size and preferred orientation alter the peak intensities in the pattern and prevent a good match against reference patterns (Pecharsky & Zavalij, 2005). Grinding the sample and rotating it in the X-ray beam to expose all planes in the crystal lattice during acquisition can minimize these effects.

While micro-samples in the 1-10 μg range are often mounted with silicone on a glass fiber for XRD analysis, different types of sample preparation are also used. For example, it is possible to analyze samples that have been adhered to carbon tape for SEM-EDS or to analyze layers of interest in cross-sections embedded in polyester. The XRD system at CCI includes collimators for the X-ray beam that allow particles as small as about 10 μm in diameter to be analyzed within a cross-section or multiphase sample. For the identification of particles within a layer that is thinner than 10 μm,

para el análisis de micro-muestras. Esta instrumentación, a veces denominada microdifracción de rayos X o micro-XRD (μ-XRD), incluye un generador con un fuerte flujo de rayos X y una óptica de enfoque combinada con un detector sensible.

Las clases de materiales que pueden identificarse mediante XRD de polvo incluyen pigmentos, productos de corrosión, metales, yesos y morteros, entre otros. También se pueden caracterizar compuestos orgánicos bien ordenados, por ejemplo ceras o sales metálicas de ácidos grasos. La identificación se basa en un software de búsqueda y coincidencia y una base de datos adecuada, siendo las más comunes las bases de datos en PDF del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) (Gunasheka y Krishna, 2015).

Hacer coincidir un material desconocido con un patrón de XRD puede complicarse por superposiciones de picos si la muestra contiene múltiples fases. También pueden surgir dificultades si los componentes cristalinos son demasiado gruesos o no están orientados al azar. El tamaño del cristal grande y la orientación preferente alteran las intensidades de los picos en el patrón y evitan una buena coincidencia con los patrones de referencia (Pecharsky y Zavalij, 2005). Moler la muestra y rotarla bajo el haz de rayos X durante la adquisición puede minimizar estos efectos al exponer todos los planos en la red cristalina.

Si bien las micro-muestras en el rango de 1 a 10 μg para el análisis por XRD a menudo se montan sobre una fibra de vidrio con silicona, también se utilizan diferentes tipos de preparación de muestras. Por ejemplo, es posible analizar muestras que se han adherido a cinta de carbono para SEM-EDS o analizar capas de interés en cortes transversales englobados en poliéster. El sistema XRD en el CCI incluye colimadores para el haz de rayos X que permiten analizar partículas tan pequeñas de aproximadamente 10 μm de diámetro dentro de una muestra de sección transversal o multifase. Para la

analysis with a Raman microscope would be preferred, due to its superior spatial resolution.

Although powder XRD is generally used in cultural heritage simply to identity materials though database searches, the XRD pattern can additionally provide insight into factors such as atomic substitution, crystallite size and lattice distortions (Bunaciu et al., 2015). It is also possible to calculate the crystal structure of an unknown from the powder XRD pattern using the Rietveld refinement method. Details about specialized methods and new developments in X-ray diffraction applied to cultural heritage materials can be found in several recent articles (Artioli, 2013; Gonzalez et al., 2020).

Combining Methods: a Multi-Analytical Approach

As described in the previous section, more than one analytical method is usually required for the characterization of a sample from a cultural heritage object. The choice of the most appropriate methods depends, among other factors, on the nature of the research question and prior knowledge about the sample composition. In a situation where material identification is the goal and there is no prior knowledge about sample composition, a typical multi-analytical protocol used at CCI is illustrated in the flowchart in Figure 7. With a protocol such as this, the data produced with one technique inform the results from other techniques; the various data fit together like "pieces in a puzzle" to produce a comprehensive characterization of a material (Derrick et al., 1999).

Preliminary examination with a stereomicroscope, ideally at a magnification of at least 100 times, is required to determine whether the

identificación de partículas dentro de una capa de menos de 10 µm, sería preferible el análisis con un microscopio Raman debido a su resolución espacial superior.

Aunque la XRD en polvo se usa generalmente en el patrimonio cultural simplemente para identificar materiales a través de búsquedas en bases de datos, el patrón de XRD también puede proporcionar información sobre factores como la sustitución atómica, el tamaño de los cristales y las distorsiones de la red cristalina (Bunaciu *et al*., 2015). También es posible calcular la estructura cristalina de un material desconocido a partir del patrón de XRD en polvo utilizando el método de refinamiento de Rietveld. Se pueden encontrar detalles sobre métodos especializados y nuevos desarrollos en difracción de rayos X aplicados a materiales de patrimonio cultural en varios artículos recientes (Artioli, 2013; González *et al*., 2020).

Combinación de métodos: un enfoque multianalítico

Como se describe en la sección anterior, generalmente se requiere más de un método analítico para la caracterización de una muestra de un objeto de patrimonio cultural. La elección de los métodos más adecuados depende, entre otros factores, de la naturaleza de la pregunta de investigación y del conocimiento previo sobre la composición de la muestra. En una situación en la que la identificación del material es el objetivo, y no hay conocimiento previo sobre la composición de la muestra, el protocolo multianalítico usado a menudo en el CCI es el que se ilustra en el diagrama de flujo de la Figura 7. Con un protocolo como éste, los datos producidos con una técnica informan a los resultados de otras técnicas; los diversos datos encajan como "piezas de un rompecabezas" para producir la caracterización completa de un material (Derrick *et al*., 1999).

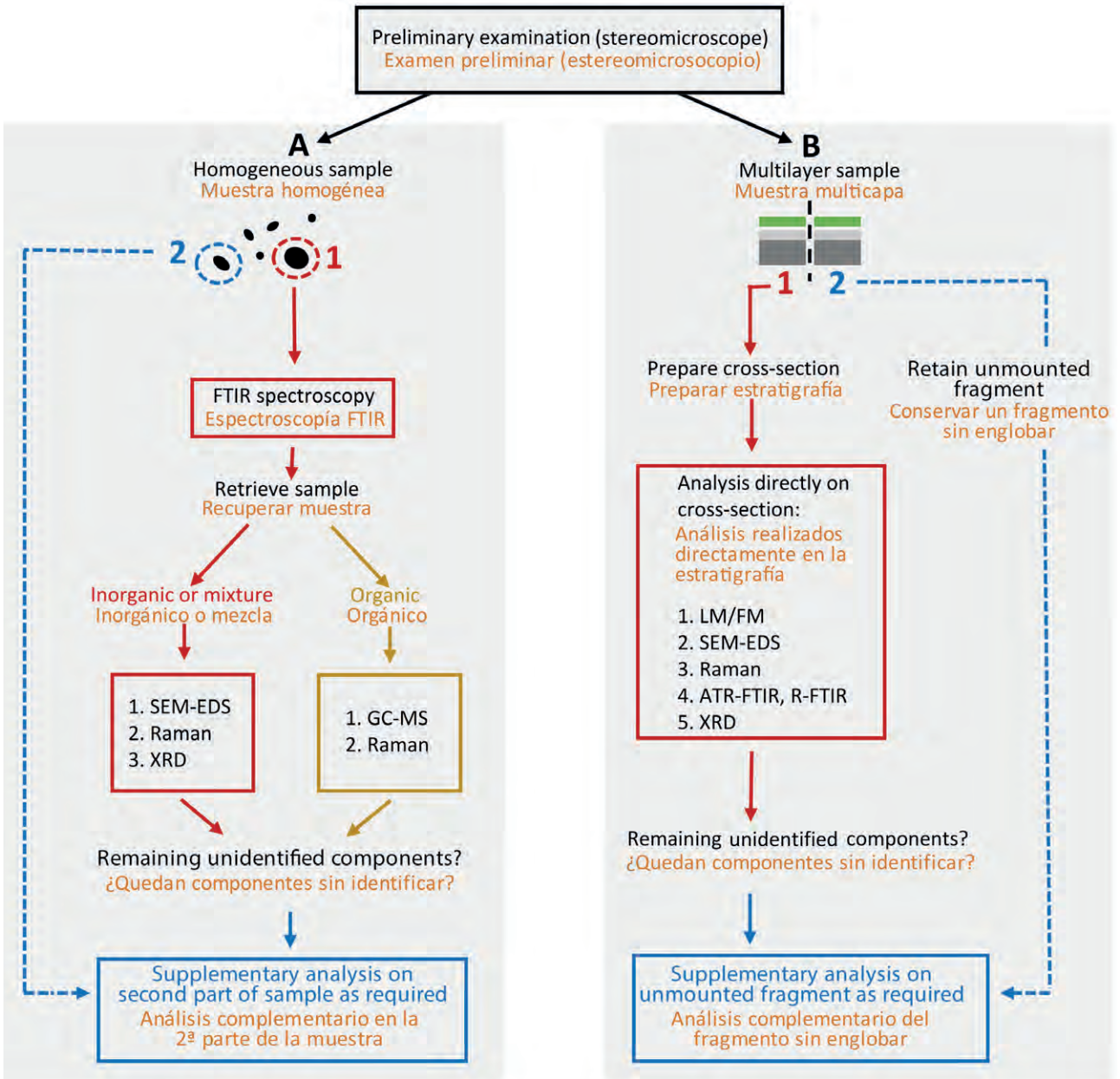


Figure 7 | Flowchart illustrating a typical multi-analytical protocol used at CCI in a situation where material identification is the goal, and there is no prior knowledge about sample composition.

Figura 7 | Diagrama de flujo que ilustra el protocolo multi-analítico típico usado en el CCI donde el objetivo es la identificación del material, y no hay conocimiento previo sobre la composición de la muestra.

sample appears homogenous or is composed of multiple layers. Omitting this examination may lead to the wrong choice of analysis protocol and an incorrect interpretation of the results. For example, if a sample from an oil painting is assumed to be a single layer of paint, the first step in the analysis protocol would be FTIR spectroscopy. However, if the fragment is, in fact, multilayer and includes oil paint with a thick acrylic varnish at its surface, the FTIR spectrum will have absorption bands from both paint and varnish. Depending on the relative amounts of the components, the resulting spectrum may be dominated by the strong acrylic varnish bands; this would lead to the incorrect conclusion that the binding medium of the paint is an acrylic.

Homogeneous Samples

The left half of Figure 7 shows protocol A, a typical procedure for an unknown sample composed of flakes or powdered material that appear homogeneous. It is important to note that this does not imply that the sample is a single, pure material, but simply that its constituents are homogeneously mixed at the magnification level of the stereomicroscope. Using FTIR spectroscopy as the first analysis method for a sample of this type has the advantage that, because it is non-destructive, the sample can be retrieved for further analysis. Recycling the FTIR sample for up to three other types of analysis optimizes the amount of information obtained from a single fragment. In addition, the fact that the FTIR spectrum provides information about the overall class of material, that is, whether the sample is primarily organic, inorganic or a mixture, is used to guide the choice of subsequent techniques.

The left-hand (red) path for a homogeneous sample represents the case where the FTIR spectrum indicates that the material is either inorganic

Se requiere un examen preliminar con un estereomicroscopio, idealmente con un aumento de al menos 100 veces (100x), para determinar si la muestra parece homogénea o está compuesta por múltiples capas. Omitir este examen puede dar lugar a una elección del protocolo de análisis y una interpretación de los resultados incorrectos. Por ejemplo, si se supone que una muestra de una pintura al óleo está compuesta de una sola capa de pintura, el primer paso en el protocolo de análisis sería la espectroscopía FTIR. Sin embargo, si el fragmento es, de hecho, multicapa e incluye pintura al óleo con un barniz acrílico grueso en su superficie, el espectro FTIR tendrá bandas de absorción tanto de la pintura como del barniz. Dependiendo de las cantidades relativas de los componentes, el espectro resultante puede estar dominado por las fuertes bandas de IR características del barniz acrílico; esto llevaría a la conclusión incorrecta de que el medio aglutinante de la pintura es acrílico.

Muestras homogéneas

La mitad izquierda de la Figura 7 muestra el protocolo A, un procedimiento típico para una muestra desconocida compuesta de fragmentos o material en polvo que parecen homogéneos. Es importante señalar que esto no implica que la muestra sea un material único y puro, sino simplemente que sus componentes se mezclan de manera homogénea al nivel de aumento del estereomicroscopio. El uso de la espectroscopía FTIR como primer método de análisis para una muestra de este tipo tiene la ventaja de que, debido a que no es destructiva, la muestra se puede recuperar para un análisis posterior. El reciclaje de la muestra FTIR para hasta otros tres tipos de análisis optimiza la cantidad de información obtenida de un solo fragmento. Además, el hecho de que el espectro FTIR proporciona información sobre la clase de material en general, es decir, si la muestra es principalmente orgánica, inorgánica o una mezcla, y sirve para guiar la elección de técnicas posteriores.

La ruta de la izquierda (en rojo) utilizada para una muestra homogénea representa el caso en el que el

or a mixture of organic and inorganic compounds. A typical example of a mixture would be a paint sample containing inorganic pigments in an organic binding medium. Once FTIR analysis is complete, the sample is removed from the mounting accessory and adhered to a support using carbon tape. With the sample mounted in this fashion, further analysis of the inorganic components can be undertaken using SEM-EDS, Raman spectroscopy and/or X-ray diffraction. If not all pigments and fillers are identified with these methods, a second piece of the sample can be examined using PLM. Alternatively, if additional information is required about the organic binding medium, GC-MS can be carried out.

The right-hand (yellow) path for a homogeneous sample represents the case where the FTIR spectrum indicates that the material is primarily organic. In this case, if further characterization is required, the sample would be removed from the mounting accessory for analysis using GC-MS or Raman spectroscopy. For instance, if the FTIR spectrum of a modern varnish indicated that it is an acrylic copolymer, further analysis using GC-MS would provide detailed information about the polymer backbone as well as about the presence of low concentration additives, such as surfactants. Alternatively, for an FTIR spectrum that appears to be a mixture of several organic pigments, but definitive identifications are hindered by peak overlaps, additional analysis using Raman spectroscopy could help confirm which pigments are present. If the organic material is halogenated (for example, polyvinyl chloride or brominated indigo) it may be necessary to undertake SEM-EDS on a second part of the sample to validate the chemical elements present.

espectro FTIR obtenido indica que el material es inorgánico o una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos. Un ejemplo típico de una mezcla sería una muestra de pintura que contiene pigmentos inorgánicos en un medio aglutinante orgánico. Una vez que se completa el análisis por FTIR, la muestra se retira del accesorio de montaje y se adhiere a un soporte con cinta de carbón. Con la muestra montada de esta manera, se puede realizar un análisis adicional de los componentes inorgánicos usando SEM-EDS, espectroscopía Raman y/o difracción de rayos X. Si bien no todos los pigmentos y cargas son identificados con estos métodos, se puede examinar una segunda parte de la muestra utilizando PLM. Alternativamente, si se requiere información adicional sobre el medio aglutinante orgánico, se puede llevar a cabo GC-MS.

La ruta de la derecha (en amarillo) utilizada para una muestra homogénea representa el caso en el que el espectro FTIR indica que el material es principalmente orgánico. En este caso, si se requiere una caracterización adicional, la muestra se retiraría del accesorio de montaje para su análisis mediante GC-MS o espectroscopía Raman. Por ejemplo, si el espectro FTIR de un barniz moderno indica que se trata de un copolímero acrílico, un análisis complementario con GC-MS proporcionaría información detallada sobre la estructura del polímero, así como sobre la presencia de aditivos en baja concentración, como tensoactivos. En cambio, para un espectro FTIR que parece ser una mezcla de varios pigmentos orgánicos, pero las identificaciones definitivas se ven obstaculizadas por superposiciones de picos, un análisis adicional usando espectroscopía Raman podría ayudar a confirmar qué pigmentos están presentes. Si el material orgánico está halogenado (por ejemplo, cloruro de polivinilo o índigo bromado) puede ser necesario realizar SEM-EDS en una segunda parte de la muestra para validar los elementos químicos presentes.

Multilayer samples

The right half of Figure 7 shows protocol B, a typical procedure for a multilayer sample. The first step for this type of sample is to separate it into two parts. One fragment is mounted as a cross-section to study the stratigraphy and analyze the layers using techniques that can be undertaken directly on the cross-section. This includes imaging with LM/FM and SEM, elemental analysis using SEM-EDS, and analysis of specific layers or particles of interest using Raman, XRD and/or reflectance FTIR methods. Some techniques, for example GC-MS, transmission FTIR spectroscopy or PLM cannot be carried out on a mounted, opaque cross-section. For this reason, a second, unmounted fragment of the multilayer sample is retained so that layers of interest can be separated for analysis using these methods (see section on sample preparation).

Analysis in Practice: Case Studies

The case studies presented here illustrate how results from multiple analytical techniques are correlated to provide comprehensive material characterization. These examples of CCI object-based analysis projects were chosen to show a range of research questions and material types.

Efflorescence on a Nlaka'pamux Woven Bag

After a long period of exhibition at the Canadian Museum of History, white efflorescence was noted on some of the bark elements of a woven bag originating from the Nlaka'pamux First Nation of British Columbia (Fig. 8a and 8b). The bag was created with braided strands of bark from *Eleaegnus* sp. shrubs, with a striped decoration produced by alternating strands of dyed and undyed bark. Museum conservators hoped to determine the source of the efflorescence and whether it

Muestras multicapa

La mitad derecha de la Figura 7 muestra el protocolo B, un procedimiento típico para una muestra multicapa. El primer paso para este tipo de muestra es separarla en dos partes. Se monta un fragmento a modo de sección transversal para estudiar la estratigrafía y analizar las capas mediante técnicas que se pueden realizar directamente sobre la sección transversal. Esto incluye imágenes con LM / FM y SEM, análisis elemental usando SEM-EDS y análisis de capas o partículas de interés usando métodos Raman, XRD y/o reflectancia FTIR. Algunas técnicas, por ejemplo, GC-MS, espectroscopía FTIR de transmisión o PLM, no se pueden realizar en una sección transversal opaca. Por esta razón, se retiene un segundo fragmento de la muestra multicapa sin montar, para que las capas de interés puedan separarse para su posterior análisis utilizando estos métodos (ver la sección sobre preparación de muestras).

Análisis en la práctica: casos de estudio

Los casos de estudio presentados aquí ilustran cómo los resultados de múltiples técnicas analíticas se correlacionan para proporcionar una caracterización integra del material. Estos ejemplos de proyectos basados en el estudio de objetos del CCI se eligieron para mostrar una variedad de hipótesis de investigación y tipologías de materiales.

Eflorescencia en una bolsa tejida Nlaka'pamux

Después de un largo período de exposición en el Canadian Museum of History, se observó una eflorescencia blanca en algunos de los elementos de corteza de una bolsa tejida originaria de la Primera Nación Nlaka'pamux de la Columbia Británica (Fig. 8a y 8b). La bolsa fue creada con hebras trenzadas de corteza de arbustos *Eleaegnus* sp., con una decoración rayada producida por la alternancia de hebras de cortezas teñidas y sin teñir.

Figure 8 | Bag, Nlaka'pamux culture, Upper Thompson culture, Canadian Museum of History, II-C-618, IMG2020-0136-0001-Dm. a. overall, after treatment; b. detail showing efflorescence (circled in red). Photos: Canadian Museum of Nature.

Figura 8 | Bolsa, cultura Nlaka'pamux, cultura Upper Thompson, Canadian Museum of History, II-C-618, IMG2020-0136-0001-Dm. a. vista general, después del tratamiento; b. detalle que muestra la eflorescencia (indicado con un círculo rojo). Fotos: Canadian Museum of Nature.

posed a health risk. Efflorescence on this type of object is often composed of long chain, saturated monocarboxylic acids, such as stearic (C18:0) and palmitic (C16:0) acids, originating from oil or fat applied to the surface (Ordonez & Twilley, 1997). Other possible sources of white surface deposits include mould, pesticide residues or inorganic salts (Williams, 1989; Poulin et al., 2014).

The white efflorescence was first analyzed using FTIR spectroscopy. The infrared spectrum indicated the presence of fatty acids; no other organic or inorganic components were detected. Long chain saturated fatty acids can be identified using FTIR spectroscopy based on the number and position of a series of weak bands ("progression bands") related to vibrations of the alkyl chains. Although the overall spectrum of the efflorescence showed similarities to palmitic acid, there were important differences in the relative intensities and positions of the progression bands (Fig. 9a).

Subsequent analysis using Py-GC-MS determined that the efflorescence contains predominantly palmitic acid and thapsic acid, along with

Los conservadores del museo esperaban determinar la fuente de la eflorescencia y si representaba un riesgo para la salud. La eflorescencia en este tipo de objeto a menudo se compone de ácidos monocarboxílicos saturados de cadena larga, como el ácido esteárico (C18: 0) y palmítico (C16: 0), que se originan a partir de aceite o grasa aplicados a la superficie (Ordonez y Twilley, 1997). Otras posibles fuentes de depósitos superficiales blancos incluyen moho, residuos de pesticidas o sales inorgánicas (Williams, 1989; Poulin *et al*., 2014).

La eflorescencia blanca se analizó primero usando espectroscopía FTIR. El espectro infrarrojo indicó la presencia de ácidos grasos; no se detectaron otros componentes orgánicos o inorgánicos. Los ácidos grasos saturados de cadena larga se pueden identificar usando espectroscopía FTIR basado en el número y posición de una serie de bandas débiles ("bandas de progresión") relacionadas con las vibraciones de las cadenas de alquilo. Aunque el espectro general de la eflorescencia mostró similitudes con el ácido palmítico, hubo diferencias importantes en las intensidades relativas y posiciones de las bandas de progresión (Fig. 9a).

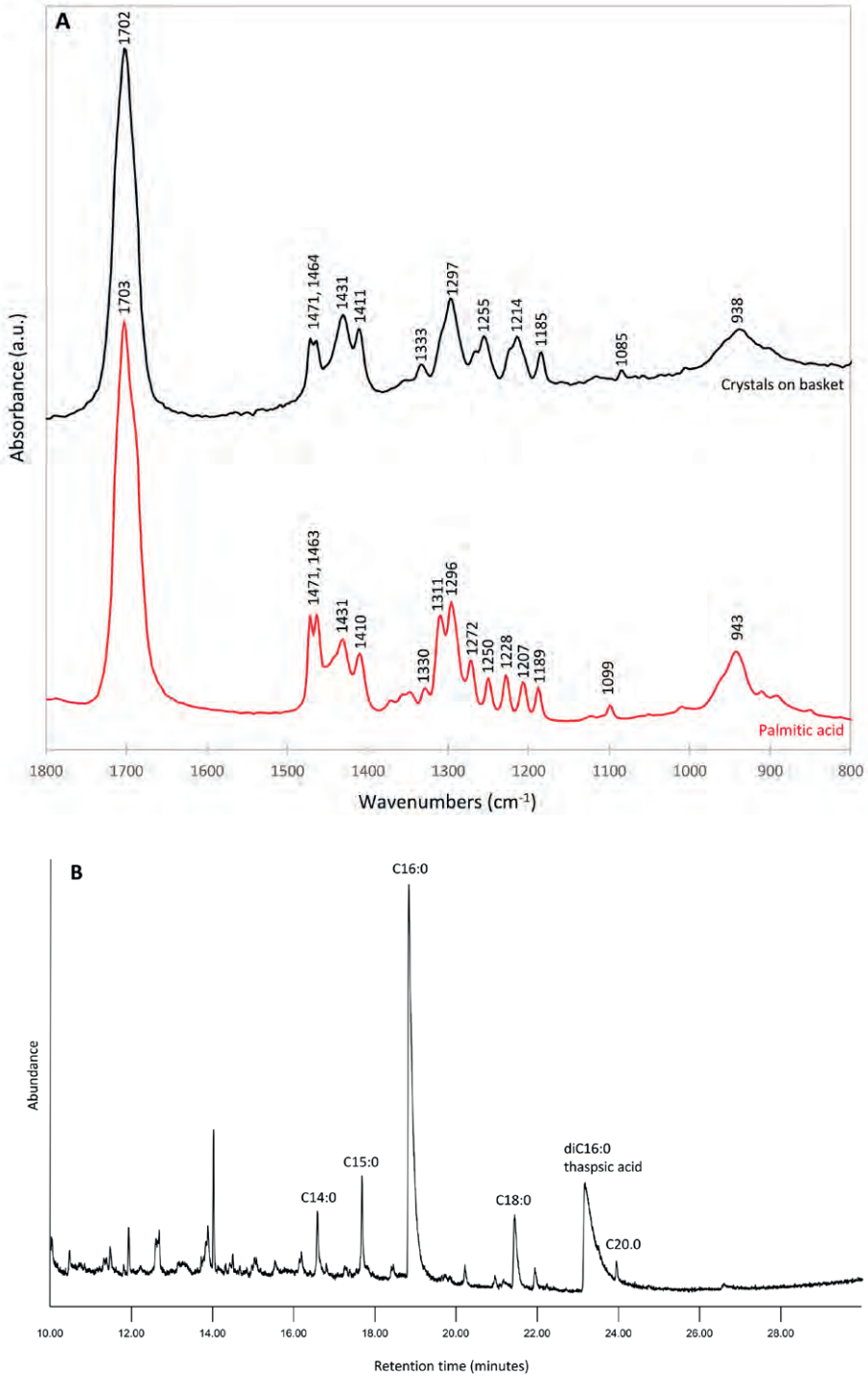


Figure 9 | a. Detail of FTIR spectrum of efflorescence (upper spectrum) and palmitic acid (lower spectrum) showing the progression bands. b. Total ion chromatogram (TIC) of crystalline efflorescence on basket after reaction with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) derivatizing reagent. Compounds are labelled by carbon chain length: methylated monocarboxylic acids (C14:0, C15:0, C16:0, C18:0, C20:0), and methylated dicarboxylic acid (diC16:0).

Figura 9 | a. Detalle del espectro FTIR obtenido para: eflorescencias (espectro superior) y ácido palmítico (espectro inferior), mostrando las bandas de progresión. b. Cromatograma de iones totales (TIC) de la eflorescencia cristalina de la cesta después de la reacción con el reactivo derivatizante hidróxido de tetrametilamonio (TMAH). Los compuestos están marcados por la longitud de la cadena de carbono: ácidos monocarboxílicos metilados (C14: 0, C15: 0, C16: 0, C18: 0, C20: 0) y ácido dicarboxílico metilado (diC16: 0).

smaller amounts of stearic acid and other fatty acids (Fig. 9b). The presence of thapsic acid, a saturated C16 diacid, explains the differences in the progression bands in the infrared spectrum of the efflorescence compared to the spectra of long chain monocarboxylic acids.

Thapsic acid has not been identified in efflorescence previously. There are few sources of free thapsic acid in nature; it is usually found polymerized in the protective suberin layer in bark (Graça & Santos, 2007). It is possible that depolymerization of suberin in the bark strands occurred, either from natural decomposition or due to an alkali treatment during the bark processing (Angst et al., 2016), allowing free thapsic acid to be released.

Materials Used for a Sculpture by Piero Gilardi

A seat/mattress prototype by Italian artist Piero Gilardi in the collection of the Montreal Museum of Fine Arts is shown in Figure 10. The sculpture dates from 1968 and is described as painted polyurethane foam. Under magnification, the surface of the object appeared brittle and cracked. Analysis was undertaken to determine the composition of the red paint and the type of polyurethane. The results were used to inform the conservation treatment of the sculpture and to shed light on its deterioration.

Preliminary examination of a sample from the sculpture, which was taken by a conservator at the museum and sent to CCI, suggested that there was more than one coating on the polyurethane. For this reason, a cross-section was prepared from one fragment of the sample and examined by LM/FM prior to paint analysis (Fig. 11a). The cross-section showed that the polyurethane foam was covered with a thick transparent coating, followed by a very thin beige layer and a thick layer of red paint. The cracked, upper surface of the paint

El análisis posterior usando Py-GC-MS determinó que la eflorescencia contiene predominantemente ácido palmítico y ácido tápsico, junto con cantidades más pequeñas de ácido esteárico y otros ácidos grasos (Fig. 9b). La presencia de ácido tápsico, un diácido C16 saturado, explica las diferencias en las bandas de progresión en el espectro infrarrojo obtenido para la eflorescencia en comparación con los espectros de los ácidos monocarboxílicos de cadena larga.

El ácido tápsico no se ha identificado previamente en eflorescencias. Existen pocas fuentes de ácido tápsico libre en la naturaleza; generalmente se encuentra polimerizado en la capa protectora de suberina en la corteza (Graça y Santos, 2007). Es posible que se haya producido la despolimerización de la suberina en las hebras de la corteza, ya sea por descomposición natural o debido a un tratamiento alcalino durante el procesamiento de la corteza (Angst *et al*., 2016), permitiendo la liberación de ácido tápsico.

Materiales utilizados para una escultura de Piero Gilardi

En la Figura 10 se muestra un prototipo de asiento/colchón del artista italiano Piero Gilardi en la colección del Montreal Museum of Fine Arts. La escultura data de 1968 y se describe como espuma de poliuretano pintada. Bajo aumento, la superficie del objeto lucía quebradiza y agrietada. Se realizaron análisis para determinar la composición de la pintura roja y el tipo de poliuretano. Los resultados se utilizaron para aportar información al tratamiento de conservación de la escultura y para arrojar luz sobre su deterioro.

El examen preliminar de una muestra de la escultura, que fue tomada por un conservador en el museo y enviada al CCI, sugirió que había más de un recubrimiento en el poliuretano. Por esta razón, se preparó una sección transversal de un fragmento de la muestra y se examinó mediante LM/FM antes del análisis de la pintura (Fig. 11a). La sección transversal mostró que la espuma

Figure 10 | *Mat*, Piero Gilardi, 1968, painted polyurethane foam, prototype produced by Gufram, Balangero (Italy), 73×71×85 cm (approx.), accession number 2007.421, Montreal Museum of Fine Arts, gift of Joseph Menosky in memory of his wife Diane. Photo: Montreal Museum of Fine Arts, Christine Guest.

Figura 10 | *Esterilla*, Piero Gilardi, 1968, espuma de poliuretano pintada, prototipo producido por Gufram, Balangero (Italia), 73×71×85 cm (aprox.), Número de registro 2007.421, Montreal Museum of Fine Arts, donación de Joseph Menosky en memoria de su esposa Diane. Foto: Montreal Museum of Fine Arts, Christine Guest.

showed a reduced autofluorescence compared to the paint beneath (Fig. 11b), possibly related to its deterioration.

Using the stratigraphy of the cross-section as a guide, small pieces of the foam support, the transparent coating and the red paint were separated from an unmounted fragment of the sample. FTIR spectroscopy showed that the foam substrate is an ether-type polyurethane. Since the infrared spectrum was almost identical to that of a polyurethane based on poly(propylene glycol) and toluene diisocyanate, no further analysis was undertaken. Ether-type polyurethanes are more susceptible to photodegradation than ester-type polyurethanes; however, the ether-type is more thermally stable (van Oosten et al., 2011).

The infrared spectra of the transparent coating and the red paint showed that they are both based on highly oxidized poly(isoprene) rubber (Weerdenburg et al., 2014). The presence of sulfur, identified using SEM-EDS in both layers, indicates that the rubber is vulcanized. The significant

de poliuretano estaba cubierta por una capa transparente gruesa, seguida de una capa beige muy fina y una capa gruesa de pintura roja. La superficie superior agrietada de la pintura mostró autofluorescencia reducida en comparación con la pintura de de la capa inferior (Fig. 11b), posiblemente relacionado con su deterioro.

Utilizando la estratigrafía de la sección transversal como guía, se separaron pequeños trozos del soporte de espuma, el revestimiento transparente y la pintura roja de un fragmento no montado de la muestra. La espectroscopía FTIR mostró que el sustrato de espuma es un poliuretano de tipo éter. Dado que el espectro de infrarrojos era casi idéntico al de un poliuretano basado en polipropilenglicol y diisocianato de tolueno, no se realizó ningún análisis adicional. Los poliuretanos de tipo éter son más susceptibles a la fotodegradación que los poliuretanos de tipo éster; sin embargo, los de tipo éter son más estables térmicamente (van Oosten et al., 2011).

Los espectros infrarrojos del revestimiento transparente y la pintura roja mostraron que ambos están basados en caucho de poliisopreno altamente oxidado (Weerdenburg *et al*., 2014). La presencia de azufre,

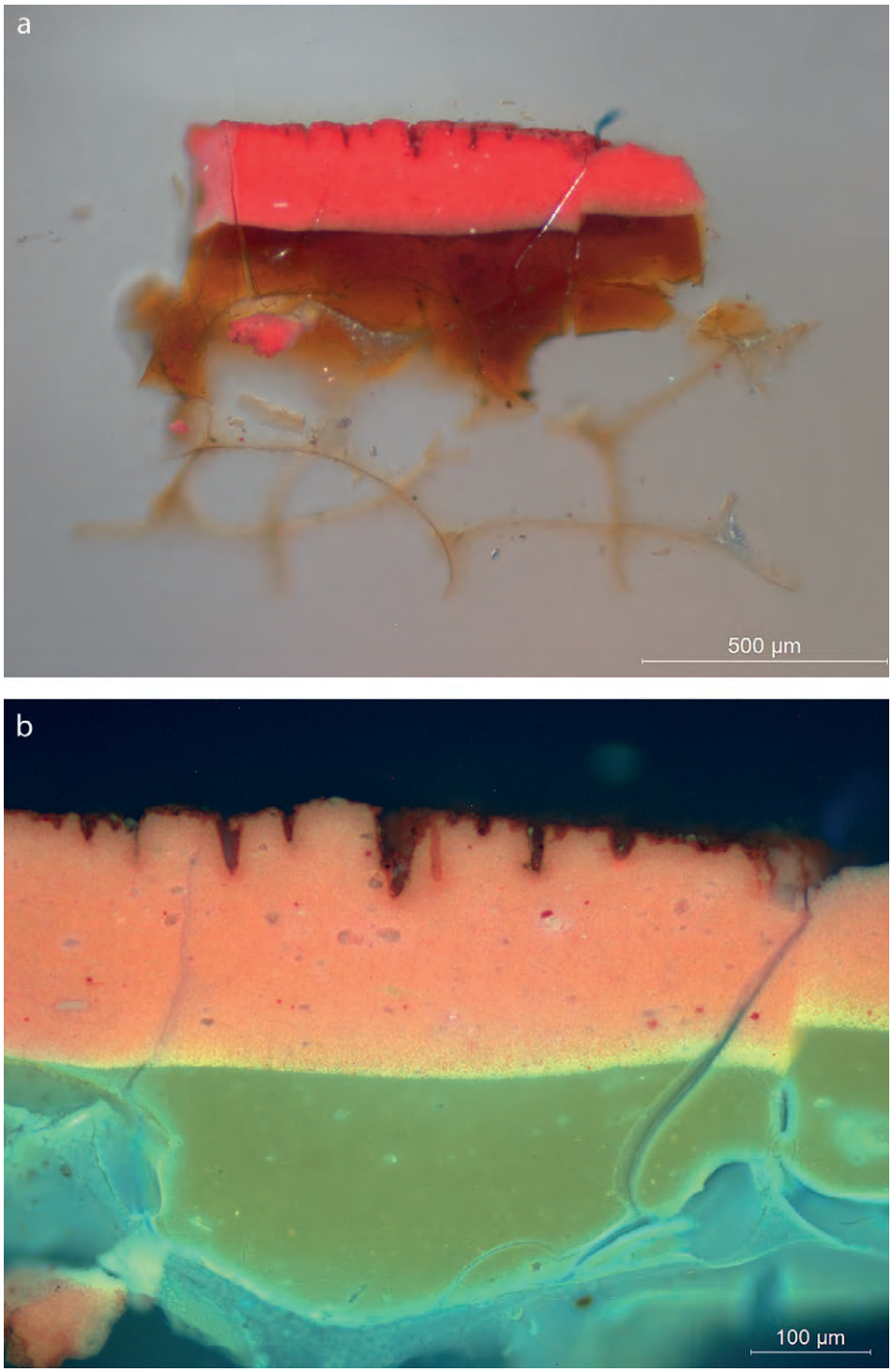


Figure 11 | Cross-section of a sample from Chair/Mattress prototype. a. Incident light image; b. Autofluorescence image, detail (UV excitation filter).

Figura 11 | Sección transversal de una muestra del prototipo de Silla/Colchón. a. Imagen de luz incidente; b. Imagen de autofluorescencia, detalle (filtro de excitación UV).

oxidation of the poly(isoprene) explains the brittleness and cracking of the red paint. Although rubber-based paints are not common, it is known that Gilardi did use this type of medium on some of his polyurethane works to produce a glossy finish (Rava et al., 2004; Chiantore & Rava, 2012).

The infrared spectrum of the red paint allowed the identification of the rubber medium, a calcium carbonate filler and a naphthol red pigment, likely Pigment Red 112. Raman spectroscopy, undertaken directly on the cross-section, confirmed the presence of Pigment Red 112 and, in addition, allowed the presence of titanium white (anatase form) to be determined.

Residues on Stone Points Recovered from Southern Yukon Ice Patches

Alpine ice patches in northwestern Canada were important seasonal hunting locations for First Nations people for thousands of years. As a result of climate change, lost or discarded projectile weapons, preserved frozen for centuries, are now melting out of the ice (Hare et al., 2012). These ancient, extremely well-preserved artifacts have great research potential. Ice patch research in Canada is multidisciplinary and includes contributions from many areas of specialization. CCI scientists have been studying paint and adhesive residues on recovered hunting projectiles as part of a larger effort to learn about traditional hunting practices in this area.

Analysis at CCI was initially focused on residues with red colouration suspected to be red ochre paint. While most often visible on wooden dart or arrow shafts, red deposits were also observed on three detached stone points. One of the stone points showing red deposits is illustrated in Figure 12. Unexpectedly, the infrared spectra of the red residue on all three stone points showed

identificado mediante SEM-EDS en ambas capas, indica que el caucho está vulcanizado. La oxidación significativa del poliisopreno explica la fragilidad y el agrietamiento de la pintura roja. Aunque las pinturas a base de caucho no son comunes, se sabe que Gilardi usó este tipo de medio en algunas de sus obras de poliuretano para producir un acabado brillante (Rava *et al*., 2004; Chiantore y Rava, 2012).

El espectro infrarrojo de la pintura roja permitió la identificación del medio de caucho, una carga de carbonato de calcio y un pigmento rojo naftol, probablemente Pigmento Rojo 112. La espectroscopía Raman, realizada directamente en la sección transversal, confirmó la presencia de Pigmento Rojo 112 y, además, permitió determinar la presencia de blanco de titanio (en forma de anatasa).

Residuos en las puntas de piedra recuperadas de parches de hielo del sur de Yukon

Los parches de hielo alpino en el noroeste de Canadá fueron lugares de caza estacionales importantes para las personas de las Primeras Naciones durante miles de años. Como resultado del cambio climático, las armas de proyectiles perdidas o descartadas, conservadas congeladas durante siglos, están actualmente quedando expuestas porque el hielo se está derritiendo (Hare *et al*., 2012). Estos objetos antiguos y extremadamente bien conservados tienen un gran potencial de investigación. La investigación de parches de hielo en Canadá es multidisciplinaria e incluye contribuciones de muchas áreas de especialización. Los científicos del CCI han estado estudiando los residuos de pintura y adhesivos en proyectiles de caza recuperados como parte de una iniciativa mayor para aprender sobre las prácticas tradicionales de caza en este área.

El análisis en el CCI se centró inicialmente en los residuos con coloración roja que se sospechaba que eran pintura ocre roja. Si bien son visibles con mayor frecuencia en dardos de madera o flechas, también se observaron

Figure 12 | Stone point JcUu-1:2 showing red deposits (circled in yellow)**.** This point was recovered from an ice patch to the west of Alligator Lake (JcUu-1, also known as Friday Creek ice patch) in the overlapping traditional territories of the Kwanlin Dün and Carcross/Tagish First Nations. Photo: Marten Berkman, Government of Yukon.

Figura 12 | Punta de piedra JcUu-1: 2 que muestra depósitos rojos (indicados con un círculo amarillo). Esta punta se recuperó de un parche de hielo al oeste del lago Alligator (JcUu-1, también conocido como parche de hielo Friday Creek) en los territorios tradicionales superpuestos de las Primeras Naciones Kwanlin Dün y Carcross/Tagish. Foto: Marten Berkman, Gobierno de Yukon.

that it contains primarily conifer resin, which is not commonly used as a paint binding medium. Because the resin had undergone limited oxidation due to its frozen context, analysis using GC-MS allowed a specific identification of spruce resin (Helwig et al., 2014).

For the inorganic components of the red residue, a combination of SEM-EDS, XRD, Raman and PLM was used. It was determined that the spruce resin was pigmented with relatively pure, finely divided red iron oxide (hematite) along with traces of associated minerals (quartz and kaolin). A cross-section was made from a sample of the residue on the point shown in Figure 12. Examination of the cross-section using LM/FM (Fig. 13a), showed that the red iron oxide was uniformly mixed throughout the resin. The morphology of a deep red inclusion, imaged using the backscattered electron detector on the SEM (Fig. 13b), suggests a biogenic source for the iron oxide (MacDonald et al. 2019). Using Raman spectroscopy, the inclusion was confirmed to be composed of hematite (Fig. 13c).

On all three stone points, the pigmented spruce resin was present at the base of the points where they would have attached to the wooden shaft. The composition and location of the residue indicated to archaeologists that the material corresponds to a hafting adhesive rather than to paint. These residues represent one of the few identifications of hafting adhesives in North America and the first to document the use of an adhesive compounded with pigment. This significant finding led to a larger study of hafting adhesive residues, both pigmented and unpigmented, on weaponry recovered from ice patches (Helwig et al., 2014).

depósitos rojos en tres puntas de piedra desprendidas. Uno de las puntas de piedra que muestra depósitos rojos se ilustra en la Figura 12. Inesperadamente, los espectros infrarrojos del residuo rojo en las tres puntas de piedra mostraron que contiene principalmente resina de coníferas, que no se usa comúnmente como medio aglutinante de pintura. Dado que la resina había sufrido una oxidación limitada debido a su congelación, el análisis mediante GC-MS permitió una identificación precisa de la resina de abeto (Helwig *et al*., 2014).

Para los componentes inorgánicos del residuo rojo, se utilizó una combinación de SEM-EDS, XRD, Raman y PLM. Se determinó que la resina de abeto estaba pigmentada con óxido de hierro rojo finamente dividido (hematita), relativamente puro, junto con trazas de minerales asociados (cuarzo y caolín). Se preparó una sección transversal a partir de una muestra del fragmento, indicado con un punto en la Figura 12. El examen de la sección transversal usando LM/FM (Fig. 13a) mostró que el óxido de hierro rojo estaba mezclado uniformemente en toda la resina. La morfología de una inclusión de color rojo oscuro, obtenida con el detector de electrones retrodispersados en el SEM (Fig. 13b), sugiere una fuente biogénica del óxido de hierro (MacDonald *et al.* 2019). Usando espectroscopía Raman, se confirmó que la inclusión estaba compuesta de hematita (Fig. 13c).

En las tres puntas de piedra, la resina de abeto pigmentada estaba presente en la base de las puntas donde se habrían adherido al eje de madera. La composición y ubicación del residuo indica a los arqueólogos que el material corresponde a un adhesivo de empuñadura en lugar de a pintura. Estos residuos representan una de las pocas identificaciones de adhesivos de empuñadura en América del Norte y la primera en documentar el uso de un adhesivo combinado con pigmento. Este hallazgo significativo condujo a un estudio más amplio sobre la manipulación de residuos de adhesivo, tanto pigmentados como no pigmentados, en armamento recuperado de parches de hielo (Helwig *et al*., 2014).

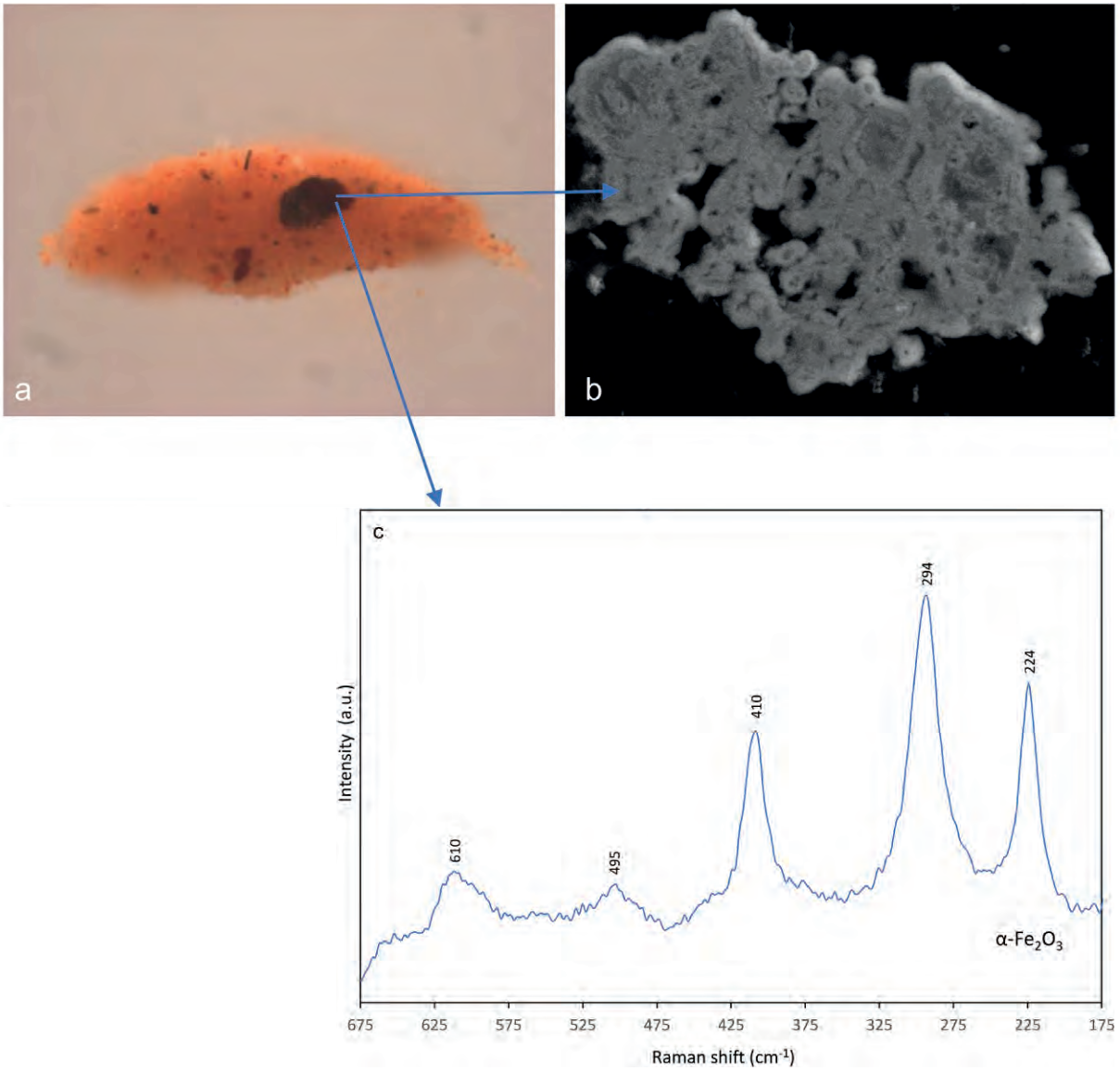


Figure 13 | Cross-section of red residue on base of point JcUu-1:2. a. incident light, full image width is 400 µm; b. backscattered electron image, detail showing morphology of dark red inclusion; c. Raman spectrum of dark red inclusion, showing the presence of hematite.

Figura 13 | Sección transversal del residuo rojo en la base de la punta JcUu-1: 2. a. luz incidente, el ancho total de la imagen es de 400 µm; b. imagen de electrones retrodispersados, detalle que muestra la morfología de la inclusión de color rojo oscuro; c. espectro Raman obtenido para la inclusión rojo oscuro, que confirma la presencia de hematita.

Conclusions

This article focuses primarily on the choice and application of instrumental methods for characterization of cultural heritage samples in the context of a conservation institution. While the methods themselves are key to obtaining good results, a discussion of this topic would not be complete without mentioning the importance of a cooperative and team-based approach to a successful scientific investigation.

As a large conservation institute, CCI has a team of conservation scientists, each with their own areas of expertise, defined by object type, material class or analytical instrumentation. The result is that most object-based scientific studies at CCI are a group effort. The interconnected working environment and cooperative atmosphere allows CCI scientists with different specialties to collaborate and engage with one another. Conversations with colleagues, in the lab or over coffee, are often crucial to understanding a confusing analysis result or developing a new methodology. We wrote this article during the spring and early summer of 2020, a time of physical distancing due to the ongoing Covid-19 pandemic. Living through this extraordinary and sometimes isolating experience has given us a new appreciation of the supportive and communal environment at the Canadian Conservation Institute.

Acknowledgements

The authors thank Eric Henderson, Maeve Moriarty, Jennifer Poulin, and Ian Wainwright for providing references, data, and helpful advice during the preparation of the manuscript. We also acknowledge the conservators and custodians of the cultural heritage objects discussed in this paper. They include staff of the Canadian Museum of History, the Montreal Museum of Fine Arts, and the

Conclusiones

Este artículo se centra principalmente en la elección y aplicación de métodos instrumentales para la caracterización de muestras del patrimonio cultural en el contexto de una institución de conservación. Si bien los métodos en sí son clave para obtener buenos resultados, una discusión sobre este tema no estaría completa sin mencionar la importancia de un enfoque cooperativo y basado en el trabajo en equipo para una investigación científica exitosa.

Como gran instituto de conservación, el CCI cuenta con un equipo de científicos de la conservación, cada uno con sus propias áreas de especialización, definidas por tipo de objeto, clase de material o instrumentación analítica. El resultado es que la mayoría de los estudios científicos basados en objetos en el CCI son un esfuerzo grupal. El entorno de trabajo interconectado y la atmósfera cooperativa permiten a los científicos del CCI con diferentes especialidades colaborar y comprometerse entre sí. Las conversaciones con colegas, en el laboratorio o tomando un café, a menudo son cruciales para comprender el resultado de un análisis confuso o desarrollar una nueva metodología. Escribimos este artículo durante la primavera y principios del verano de 2020, una época de distanciamiento físico debido a la pandemia en curso de Covid-19. Vivir esta experiencia extraordinaria y a veces aislante nos ha dado una nueva apreciación del entorno comunitario y de apoyo en el Instituto Canadiense de Conservación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Eric Henderson, Maeve Moriarty, Jennifer Poulin e Ian Wainwright por proporcionar referencias, datos y útiles consejos durante la preparación del manuscrito. También damos las gracias a los conservadores y custodios de los objetos del patrimonio cultural presentados en este documento. Entre ellos se incluyen personal del Canadian Museum of History, Montreal Museum of Fine Arts y los socios

Yukon Ice Patch research project partners. The principal partners involved in research on the Yukon Ice Patch collection are Champagne and Aishihik First Nations, Carcross/Tagish First Nations, Kluane First Nation, Kwanlin Dün First Nation, Ta'an Kwäch'än Council, Teslin Tlingit Council and the Yukon Government (Department of Environment and Department of Tourism and Culture).

del proyecto de investigación Yukon Ice Patch. Los principales socios involucrados en la investigación de la colección Yukon Ice Patch son Champagne and Aishihik First Nations, Carcross / Tagish First Nations, Kluane First Nation, Kwanlin Dün First Nation, Ta'an Kwäch'än Council, Teslin Tlingit Council y el Gobierno de Yukon (Departamento de Medio Ambiente y Departamento de Turismo y Cultura).

References | Bibliografía

American Institute for Conservation (AIC). (2008). *Commentaries to the Guidelines for Practice of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.* Retrieved from https://www.culturalheritage.org/docs/default-source/administration/governance/commentaries-to-the-guidelines.pdf?sfvrsn=bb886e43_15

Analytical Methods Committee (AMC), AMCTB No 67 (2015). Raman Spectroscopy in Cultural Heritage: Background Paper. *Analytical Methods*, *7*, 4844-4847. http://doi.org/10.1039/c5ay90036k

Angst, G., Heinrich, L., Kögel-Knabner, I. & Mueller, C.W. (2016). The Fate of Cutin and Suberin of Decaying Leaves, Needles and Roots–Inferences from the Initial Decomposition of Bound Fatty Acids. *Organic Geochemistry*, *95*, 81-92. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.006

Artioli, G. (2013). Science for the cultural heritage: the contribution of X-ray diffraction. *Rendiconti Lincei – Scienze Fisiche e Naturali*, *24*, S55-S62. http://doi.org/10.1007/s12210-012-0207-z

Bergmann, A.J., Points, G.L., Scott, R.P., Wilson, G., & Anderson, K.A. (2018). Development of quantitative screen for 1550 chemicals with GC-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *410*, 3101-3110. https://doi.org/10.1007/s00216-018-0997-7

Berrie, B.H., & Thoury, M. (2020). Examination of Luminescence of Cross Sections (Fluorescence Microscopy). In M. Picollo, M. Stols-Witlax & L. Fuster-Lopez (Eds.). *Uv-vis Luminescence Imaging Techniques* (pp. 119-138). Spain: Editorial Universitat Politècnica de València.

Bersani, D., Conti, C., Matousek, P., Pozzi, F., & Vandenabeele, P. (2016). Methodological Evolutions of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. *Analytical Methods*, *8*, 8395-8409. http://doi.org/10.1039/c6ay02327d

Bonaduce, I., Ribechini, E., Modugno, F., & Colombini, M.P. (2016). Analytical Approaches Based on Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) to Study Organic Materials in Artworks and Archaeological Objects. In R. Mazzeo (Ed.). *Analytical Chemistry for Cultural Heritage* (pp. 291-327). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52804-5_9

Bunaciu, A.A., Udristioiu, E.G., & Aboul-Enein, H.Y. (2015). X-ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *45*, 289-299. http://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616

Caggiani, M.C., & Colomban, P. (2020). Raman Microspectroscopy for Cultural Heritage Studies. In L. Sabbatini & I. van der Werf (Eds.). *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (pp. 151-180). Berlin: De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9783110457537-007

Canadian Association for the Conservation of Cultural Property (CAC). (2000). *Code of Ethics and Guidance for Practice*. Retrieved June 2020 from: https://www.cac-accr.ca/about-us/#reference

Canadian Conservation Institute. (2020). Retrieved May 2020, from https://www.canada.ca/en/conservation-institute.html.

Carr, M.H. (2002). Another Method for Taking Cross-sections for Microscopic Finish Analysis. In *Postprints, Wooden Artifacts Group, 30th Annual Meeting of the American Institute for Conservation* (pp.88-91). Washington: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

Casadio, F., Daher, C., & Bellot-Gurlet, L. (2016). Raman Spectroscopy of Cultural Heritage Materials: Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities and Data Processing. In R. Mazzeo (Ed.). *Analytical Chemistry for Cultural Heritage* (pp. 261-311). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52804-5_5

Charlton, A., Domoney, K., & Uden, J. (2014). Pesticide Residues on the Cook-Voyage Collections at the Pitt Rivers Museum, University of Oxford. In: J. Bridgland (Ed.). *Preprints, 17th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation*, vol. 2, Melbourne, Australia, 17 to 19 September 2014. Paris: ICOM Committee for Conservation. Retrieved from https://www.icom-cc-publications-online.org/1380/The-Analysis-of-Pesticide-Residues-on-the-Cook-Voyage-Collections-in-the-Pitt-Rivers-Museum-University-of-Oxford----

Chiantore, O., & Rava A. (2012). *Conserving Contemporary Art: Issues, Methods, Materials, and Research* (pp. 290-301). Los Angeles. The Getty Conservation Institute.

Colombini, M.P., Andreotti, A., Bonaduce, I., Modugno, F., & Ribechini, E. (2009). Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 715-727. http://doi.org/10.1021/ar900185f

Degano, I., Modugno, F., Bonaduce, I., Ribechini, E., & Colombini, M.P. (2018). Recent Advances in Analytical Pyrolysis to Investigate Organic Materials in Heritage Science. *Angewandte Chemie International Edition*, *57*(25), 7313-7323. http://doi.org/10.1002/anie.201713404

Derrick, M.R., Stulik, D., & Landry, J.M. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., & Siddall, R. (2004). *Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*. New York: Elselvier.

Egerton, R.F., Li, P., & Malac, M. (2004). Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, *35*, 399-409. http://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003

Erdman, N., Bell, D.C., & Reichelt, R. (2019). Scanning Electron Microscopy. In: P.W. Hawkes & J.C.H. Spence (Eds.). *Springer Handbook of Microscopy*. Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_5

European Committee for Standardization (CEN). (2012). *Conservation of Cultural property - Methodology for sampling from materials of cultural property* (EN 16085-2012).

Feller, R.L., & Bayard, M. (1986). Terminology and Procedures Used in the Systematic Examination of Pigment Particles with the Polarizing Microscope. In R.L. Feller (Ed.). *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, vol. 1* (pp. 286-302). Washington: National Gallery of Art.

Gibson, A.J. (1938). Lac and Shellac in Modern Industry. *Empire Forestry Journal*, *17*(1), 37-43.

Goldstein, J.I., Romig, Jr., A.D., Newbury, D.E., Lyman, C.E., Echlin, P., Fiori, C., Joy, D.C., & Lifshin, E. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists, Second Edition*. New York: Plenum Press. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0491-3

Gonzalez, V., Cotte, M., Vanmeert, F., de Nolf, W., & Janssens, K. (2020). X-ray Diffraction Mapping for Cultural Heritage Science: a Review of Experimental Configurations and Applications. *Chemistry: A European Journal*, *26*, 1703-1719. https://doi.org/10.1002/chem.201903284

Graça, J., & Santos, S. (2007). Suberin: a Biopolyester of Plants' Skin. Macromolecular Bioscience, 7, 128-135. http://doi.org/10.1002/mabi.200600218

Gunasheka, G.S., & Krishna, M. (2015). An Overview on Powder X-ray Diffraction and Its Current Applications. *Reseach and Reviews: Journal of Physics*, *4*(3), 6-10.

Hare, P.G., Thomas, C.D., Topper, T.N., & Gotthardt, R.M. (2012). The Archaeology of Yukon Ice Patches: New Artifacts, Observations, and Insights. *Arctic 65* (suppl 1), 118-135. https://doi.org/10.14430/arctic4188

Helwig, K., Monahan V., Poulin, J., & Andrews, T.D. (2014). Ancient projectile weapons from ice patches in northwestern Canada: identification of resin and compound resin-ochre hafting adhesives. *Journal of Archaeological Science*, *41*, 655-665. http://doi.org/10.1016/j-jas.2013.09.010

Heginbotham, A., & Schilling, M. (2011). New Evidence for the Use of Southeast Asian Raw Materials in Seventeenth-Century Japanese Export Lacquer. In S. Rivers, R. Faulkner, & B. Pretzel (Eds.). *East Asian Lacquer: Material Culture, Science, and Conservation* (pp.92-106). London: Archetype Publications.

Institute of Conservation (ICON). (2019). *ICON Heritage Science Group – ethical sampling guidance, January 2019*. Retrieved June 2020 from: https://collectionstrust.org.uk/resource/ethical-sampling-guidance/

Jakes, K (Ed.), Fiber Reference Image Library, Retrieved June 2020, from http://cameo.mfa.org/wiki/Fiber_Reference_Image_Library

MacDonald, B.L., Stalla, D., He, X., Rahemtulla, F., Emerson, D., Dube, P.A., Maschmann, M.R., Klesner, C.E., & White, T.A. (2019). Hunter-Gatherers Harvested and Heated Microbial Biogenic Iron Oxides to Produce Rock Art Pigment. Scientific Reports, 9, 17070. https://doi.org/10.1038/s41598-019-53564-w

McCrone, W.C. (1982). The Microscopical Identification of Artists' Pigments. *Journal of the International Institute for Conservation – Canadian Group, 7*(1 & 2), 11-34.

Mills, J., & White, R. (1994). *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Second Edition. Toronto: Butterworths.

Moffatt, E., Salmon, A., Poulin, J., Fox, A., & Hay, J. (2015). Characterization of Varnishes on Nineteenth-Century Canadian Furniture. *Journal of the Canadian Association for Conservation*, *40*, 3-18.

Newbury, D.E. (2002). X-ray Microanalysis in the Variable Pressure (environmental) Scanning Electron Microscope. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, *107*(6), 567-603. http://doi.org/10.6028/jres.107.048

Newbury, D.E., & Ritchie, N.W.M. (2013). Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X -ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? *Scanning*, *35*, 141-168. https://doi.org/10.1002/sca.21041

Newbury, D.E., & Ritchie, N.W. M. (2015). Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry. *Journal of Materials Science*, *50*, 493-518. http://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2

Ordonez, E., & Twilley, J. (1997). Clarifying the Haze: Efflorescence on Works of Art. *Analytical Chemistry*, *69*(13), 416-422. https://doi.org/10.1021/ac971692l

Particle Atlas, Electronic Edition, Retrieved May 2020, from http://www.mccroneatlas.com/

Pecharsky, V.K., & Zavalij, P.Y. (2005). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer.

Petraco, N., & Kubic, T. (2004). *Colour Atlas and Manual of Microscopy for Criminalists, Chemists, and Conservators*. New York: CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780203494394

Plesters, J. (1956). Cross-sections and Chemical Analysis of Paint Samples. *Studies in Conservation*, *2*(3), 110-157. http://doi.org/10.1179/sic.1956.015

Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G., & Mazzeo, R. (2010). New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 792-801. http://doi.org/10.1021/ar900274f

Prati, S., Sciutto, G., Bonacine, I., & Mazzeo, R. (2016). New Frontiers in Application of FTIR Microscopy for Characterization of Cultural Heritage Materials. In R. Mazzeo (Ed.). *Analytical Chemistry for Cultural Heritage* (pp. 129-160). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52804-5_4

Price, B.A., Pretzel, B., & Quillen Lomax, S., Eds. (2009). *Infrared and Raman Users Group Spectral Database*. 2007 ed. Vol. 1 & 2. Philadelphia: IRUG. Infrared and Raman Users Group Spectral Database. Web. 20 June 2014. Retrieved from www.irug.org.

Poulin, J., Dignard, C., & Helwig, K. (2014). Identification of white efflorescence on wooden African objects. *Studies in Conservation*, *59*(2), 69-78. https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000098

Rava, A., Verteramo, R., & Chiantore, O. (2004). The Restoration of a Group of Works of Art by Piero Gilardi. In A. Roy & P. Smith (Eds). *Modern Art, New Museums, Contributions to the Bilbao Congress*, Bilbao, September 13 to 17, 2004. London: The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), pp. 160-164. https://doi.org/10.1179/sic.2004.49.s2.035

Reedy, T.J., & Reedy, C.L. (1988). *Statistical Analysis in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Rosi, F., Cartechini, L., Sali, D., & Miliani, C. (2020). Recent trends in the application of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in Heritage Science: from micro- to non-invasive FT-IR. In L. Sabbatini & I. van der Werf (Eds.). *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (pp. 121-150). Berlin: De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9783110457537-006

Smith, G.D., & Clark, R.J. H. (2001). Raman microscopy in art history and conservation science. *Studies in Conservation*, *46*(2), 92-106. http://doi.org/10.1179/sic.2001.46.2.92

Strekopytov, S., Brownscombe, W., Lapinee, C., Sykes, D., Spratt, J., Jeffries, T.E., & Jones, C.G. (2017). Arsenic and mercury in bird feathers: Identification and quantification of inorganic pesticide residues in natural history collections using multiple analytical and imaging techniques. *Microchemical Journal*, *130*, 301-309. https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.009

Strelis, I., & Kennedy, R.W. (1967). *Identification of North American Commercial Pulpwoods and Pulp Fibres*. Toronto: University of Toronto Press. https://doi.org/10.3138/9781487584139

Sutherland, K. (2020). Gas chromatography/mass spectrometry techniques for the characterisation of organic materials in works of art. In L. Sabbatini & I. van der Werf (Eds.). *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (pp. 181-204). Berlin: De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9783110457537-008

United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (2007). *A Literature Review of Wipe Sampling Methods for Chemical Warfare Agents and Toxic Industrial Chemicals*. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/R-11/079. Retrieved from https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NHSRC&subject=Homeland%20Security%20Research&dirEntryId=238670

Vandenabeele, P. (2013). *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*. West Sussex, UK: Wiley & Sons. https://doi.org/10.1002/9781119961284

van Oosten, T., Lorne, A., & Béringuer, O. (2011). *PUR Facts: Conservation of Polyurethane Foam in Art and Design* (pp. 57-80), Amsterdam: Amsterdam University Press. https://doi.org/10.1017/9789048512072

Weerdenburg, S.T., van Oosten, T., de Groot, S., & Coelewij, L. (2014). The Conservation of an Early Assemblage by Richard Serra: A Rubber Issue. In J. Bridgland (Ed.). *Preprints, 17th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation*, vol. 2, Melbourne, Australia, September 17 to 19, 2014. Paris: ICOM Committe for Conservation, 538-546.

Wilding, M. (2009). Optical microscopy for textile fibre identification. In M.M. Houck (Ed.). *Identification of Textile Fibers* (pp. 133-157). Cambridge: Woodhead Publishing Limited. https://doi.org/10.1533/9781845695651.2.133

Williams, S. (1989). Blooms, Blushes, Transferred Images and Mouldy Surfaces: What Are These Distracting Accretions on Art Works? In J.G. Wellheiser (Ed.). *Proceedings of the 14th Annual IIC-GC Conference* Toronto: The Toronto Area Conservation Group of The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works – Canadian Group, 65-84.

Zhang, Z., Zhou, Y., Zhu, X., Fei, L., Huang, H., & Wang, Y. (2020). Applications of ESEM on Materials Science: Recent Updates and a Look Forward. *Small Methods*, *4*, 1900588. http://doi.org/10.1002/smtd.201900588

Scientists Francesca Casadio and Gianluca Pastorelli non-invasively analyze the bronze sculptures of Pablo Picasso in the storage vaults of the Picasso Museum, Paris, as part of a NU- Access project.

Los científicos Francesca Casadio y Gianluca Pastorelli analizan de forma no invasiva las esculturas de bronce de Pablo Picasso en la reserva del Museo Picasso de París, como parte de un proyecto NU-Access.

AN ECOSYSTEM FOR DIAGNOSIS: CREATING SYNERGIES IN ACADEMIC AND MUSEUM RESEARCH

UN ECOSISTEMA PARA EL DIAGNÓSTICO: CREANDO SINERGIAS EN LA INVESTIGACIÓN ACADÉMICA Y MUSEÍSTICA

Francesca Casadio [a]*, Marc Walton [b], Giovanni Verri [a]
[a] *The Art Institute of Chicago, United States*
[b] *Center for Scientific Studies in the Arts, Northwestern University, United States*
* *fcasadio@artic.edu*

Introduction

Scientific Laboratories Inside and Outside the Museum

The birth of the modern scientific laboratory in an art museum can be traced to 1888 with the establishment of the Chemical Laboratory at the Berlin Museums (now Rathgen-Forschungslabor) (Riederer, 1976). Seven years later, in 1895, German physicist Wilhelm Roentgen discovered X-rays. Just a short year following the first X-ray of the hand of Roentgen's wife Bertha, the art world adopted X-ray imaging for paintings, now a staple for art diagnostics in nearly every museum and auction house, gradually supplemented with an increasing array of imaging techniques and portable and lab-based instrumentation for scientific analysis (Cardinali et al., 2002). In the 1920s and '30s several more laboratories for the scientific study of art objects followed. Focused on both

Introducción

Laboratorios científicos dentro y fuera del museo

El nacimiento del laboratorio científico moderno en un museo de arte se remonta a 1888 con el establecimiento del Laboratorio de Química en los Museos de Berlín (ahora Rathgen-Forschungslabor) (Riederer, 1976). Siete años más tarde, en 1895, el físico alemán Wilhelm Roentgen descubrió los rayos X. Apenas un año después de que se realizará la primera radiografía de la mano de la esposa de Roentgen, Bertha, el mundo del arte adoptó el uso de las imágenes de rayos X para obras pictóricas, hoy en día un elemento básico en el diagnóstico de obras de arte en casi todos los museos y casas de subastas, complementadas gradualmente con una gama cada vez mayor de técnicas de imagen e instrumentación portátil y de laboratorio para el análisis científico (Cardinali *et al.*, 2002). En las décadas de 1920 y 1930 continuó la creación de laboratorios para

understanding decay and deterioration and assisting with the preservation of heritage collections, in Europe these included the laboratories of the British Museum in London (established in 1919), the Louvre in Paris[1] (1931), the National Gallery of Art in London (1934) (Thomson, 1977), the Doerner Institut in Munich (1937) and the Istituto Centrale del Restauro in Rome (1939) among others. In the United States, it was Edward Waldo Forbes who recognized the importance of scientific analysis to advance the knowledge and preservation of original works of art and founded the Fogg Museum's Department of Technical Research at Harvard, the first of its kind on the American continent, in 1928 (Bewer, 2010).

Over the past several decades, robust growth in the establishment of scientific laboratories within cultural heritage institutions globally, has led to the emergence of a mature field around the scientific study of heritage objects. The impact of this research is indisputable: the application of science has deepened conservators' understanding of material properties and provided new data on how to treat, display, store and preserve visual culture in better ways for future generations. Likewise, the joint presence of scientists, conservators and curators in museums and the development of interdisciplinary pedagogy in academia has catalyzed the field of objects-based art history to enhance traditional formal analysis with deeper explorations of the underlying materials, structure, and design of art and artifacts. Art historians are increasingly adopting the knowledge generated by scientific analysis and interpreting it within new theoretical frameworks that allow them to reach beyond established views of style, material history,

el estudio científico de obras de arte. Destinados tanto a comprender la degradación como en el deterioro como a ayudar a preservar las colecciones patrimoniales, en Europa se crearon los laboratorios del Museo Británico de Londres (establecidos en 1919), el Louvre de París[1] (1931), la Galería Nacional de Arte de Londres (1934) (Thomson, 1977), el Doerner Institut de Munich (1937) y el Istituto Centrale del Restauro de Roma (1939) entre otros. En los Estados Unidos, fue Edward Waldo Forbes quien supo ver la importancia del análisis científico para avanzar en el conocimiento y la preservación de obras de arte originales y fundó el Departamento de Investigación Técnica del Museo Fogg en Harvard en 1928, el primero de su tipo en el continente americano (Bewer, 2010).

Durante las últimas décadas, el significativo crecimiento en el establecimiento de laboratorios científicos dentro de las instituciones del patrimonio cultural a nivel mundial, ha llevado al nacimiento de un campo definido en torno al estudio científico de los objetos de patrimonio. El impacto de esta área de investigación es indiscutible: la aplicación de la ciencia ha agudizado la comprensión de los conservadores-restauradores con respecto a las propiedades de los materiales y ha proporcionado nuevos datos sobre cómo tratar, exponer, almacenar y preservar la cultura visual de la mejor manera para las futuras generaciones. Asimismo, la presencia conjunta de científicos, conservadores-restauradores y comisarios en museos y el desarrollo de la pedagogía interdisciplinar en la academia ha catalizado el área de la historia del arte basada en objetos para mejorar el análisis formal tradicional con exámenes más profundos de los materiales subyacentes, la estructura, el diseño del arte y de objetos. Los historiadores del arte adoptan cada vez más el conocimiento generado por el análisis científico y lo incluyen dentro de nuevos marcos teóricos que les

[1] The scientific laboratory located within the Louvre campus was founded in 1931 as the Institut Manini and has since evolved to serve all the museums in France as the Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF).

[1] El laboratorio científico ubicado dentro del campus del Louvre fue fundado en 1931 como el Institut Manini y desde entonces ha evolucionado para servir a todos los museos de Francia como el Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF).

and socio-economical context in fresh and exciting ways. Though a gap still exists between the sciences and the humanities, the divide is rapidly shrinking and there's been much progress to report since C.P. Snow's critique of the gulf separating "the two cultures" (Snow, 1963).

For much of the 20th century, art objects or samples needed to be brought to the museum lab in order to receive advanced diagnostic investigation. To this day, creating scientific laboratories remains an expensive venture and it is an investment that not all cultural institutions can make or sustain over the long term. Therefore, starting in the 1970s new models emerged for museums that were not equipped with their own scientific laboratory. In addition to a variety of commercial enterprises of variable reputation, pioneering examples of institutional mobile labs were established. Among those with a national focus, the French mobile lab Labobus was established in the 1970s by Madeleine Hours (Hours, 1976). The volume "*L'oeuvre de Picasso à Antibes: A travers Picasso*" (Hours & Giraudy, 1982) records the trip of the Labobus from Paris to the South of France in the 1980s to perform imaging and analysis of an important corpus of paintings created by Pablo Picasso (1881-1973) on the top floor of the Château Grimaldi between 1946 and 1947, and now part of the collection of the Picasso Museum in Antibes. Roughly thirty years later, the transnational mobile lab of the Molab (a European-Union funded initiative led by an Italian team) (Miliani et al., 2010) was onsite in Antibes again with portable diagnostic techniques such as Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (R-FTIR), and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy to further advance current knowledge of Picasso's use of unconventional paint materials and supports (Casadio et al., 2013). The transatlantic equivalent of these European research teams bringing science to a museum's doorsteps is the mobile

permiten ir más allá de las visiones establecidas en cuanto al estilo, la historia material y el contexto socioeconómico de forma natural y emocionante. Aunque todavía existe una brecha entre las ciencias y las humanidades, la separación está reduciendo rápidamente y hay mucho progreso que reportar desde la crítica de C.P. Snow al golfo que separa "las dos culturas" (Snow, 1963).

Durante gran parte del siglo XX, los objetos de arte o muestras debían llevarse al laboratorio del museo si se quería obtener un diagnóstico de investigación avanzado. A día de hoy, la creación de laboratorios científicos sigue siendo una empresa costosa y es una inversión que no todas las instituciones culturales pueden realizar o sostener a largo plazo. Por tanto, a partir de la década de 1970 surgieron nuevos modelos de museos que no contaban con un laboratorio científico propio. Además de una variedad de empresas comerciales de reputación variable, se establecieron ejemplos pioneros de laboratorios móviles institucionales. Entre los que tienen un enfoque nacional, el laboratorio móvil francés Labobus fue establecido en la década de 1970 por Madeleine Hours (Hours, 1976). El libro "L'oeuvre de Picasso à Antibes: A travers Picasso" (Hours & Giraudy, 1982) documenta el viaje del Labobus desde París al sur de Francia en la década de 1980 para documentar y analizar a un importante corpus de pinturas creadas por Pablo Picasso (1881-1973) en la última planta del Château Grimaldi entre 1946 y 1947, y que ahora forma parte de la colección del Museo Picasso de Antibes. Aproximadamente treinta años después, el laboratorio móvil transnacional de Molab (una iniciativa financiada por la Unión Europea y dirigida por un equipo italiano) (Miliani *et al*., 2010) visitaron nuevamente el Antibes con técnicas de diagnóstico portátiles como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia (R-FTIR) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para avanzar en el conocimiento actual sobre la forma en que Picasso utilizaba materiales y soportes de pintura no convencionales (Casadio *et al*., 2013). El equivalente transatlántico de estos equipos de investigación

laboratory established in 1979 by the Canadian Conservation Institute to support Canadian collections (McCawley & Stone, 1983).

Inspired by these earlier examples of excellence in the practice of networked diagnosis for art, the Center for Scientific Studies in the Arts, a partnership between the Art Institute of Chicago and Northwestern University (NU-ACCESS, also herein referred to as "the Center") is the focus of this paper. The program, which started in the early 2000s, was designed to meet a national and international need for scientific analysis of objects outside the infrastructure of large and well-resourced cultural heritage institutions.

The Center for Scientific Studies in the Arts

The Center for Scientific Studies in the Arts was officially established in December 2012 after almost a decade of pilot collaborations of increasing scope between Northwestern University and the Art Institute of Chicago. By combining the infrastructure and broad expertise of a highly ranked research university with those of a world-class museum and through generous funding from the Andrew W. Mellon Foundation, the Center was founded with the vision to expand and democratize the reach of science within conservation.

As an academic center, NU-ACCESS has its mission firmly defined by the three pillars of research, education, and outreach, and articulated in five main streams:

1) scientifically investigating artworks in partnership with museums and cultural institutions in the US and abroad, engaged through a system of peer-reviewed, external research proposals;

2) catalyzing innovation in analytical methods and techniques applied to art, in partnership with

europeos, que llevan la ciencia a las puertas del museo, es el laboratorio móvil establecido en 1979 por el *Canadian Conservation Institute* para apoyar las colecciones canadienses (McCawley & Stone, 1983).

Inspirado por los ejemplos anteriores de excelencia en la práctica del diagnóstico en red para el arte, el *Center for Scientific Studies in the Arts*, una colaboración entre el Art Institute of Chicago y Northwestern University (NU-ACCESS, también denominado en este documento como "el Centro") es el tema central de este artículo. El programa, que comenzó a principios de la década de 2000, fue diseñado para satisfacer una necesidad nacional e internacional de análisis científico de objetos de arte mas allá de la infraestructura de grandes instituciones de patrimonio cultural que cuentan con recursos suficientes.

El *Center for Scientific Studies in the Arts*

El Center for Scientific Studies in the Arts se estableció oficialmente en diciembre de 2012 después de casi una década de colaboraciones piloto de alto impacto entre Northwestern University y el Art Institute of Chicago. Al combinar la infraestructura y la amplia experiencia de investigación de una universidad altamente calificada con las de un museo de nivel mundial y a través de la generosa financiación de la Fundación Andrew W. Mellon, el Centro se fundó con la visión de expandir y democratizar el alcance de la ciencia dentro de la conservación.

Como centro académico, NU-ACCESS tiene su misión firmemente definida por los tres pilares de investigación, educación y divulgación, y se articula a través de cinco áreas principales:

1) investigación científica de obras de arte en colaboración con museos e instituciones culturales en los EE. UU. y en el extranjero, comprometidos a través de un sistema de propuestas de investigación externas revisadas por pares;

faculty who are at the leading edge in their respective domain areas through a combination of undergraduate, graduate, and postgraduate research. This work is supported by internal catalyst grants, enriched by international collaborations and supplemented through federal grants administered by the National Science Foundation (NSF) and the National Endowment for the Humanities (NEH);

3) teaching and training through a combination of coursework and hands-on projects paired with internships and fellowships at all levels of a student's academic arc, from high school to postgraduate, with varied topics to meet student demand for additional curricular offerings at the interface of art and science;

4) supporting a visiting scholars and seminar program that brings new energy to the Center's initiatives of applied scientific research in the arts and cross-pollinates faculty and students at the university and the museum;

5) dissemination and advocacy: through publications and presentations in professional scholarly contexts; through news-media coverage in collaboration with Northwestern University's Medill School of Journalism, Media, Integrated Marketing Communications that produce stories about the value of the arts and sciences in society; and through robust visitor engagement and school programs that allow the Center to play a major civic role in outreach thanks to the partnership with the Learning and Public Engagement Department at the Art Institute of Chicago.

The structure of the Center is nimble, thus enabling its leaders to learn from its environment, incorporate suggestions and stimuli from its multiple stakeholders, and implement guidance from its internal and external advisory committees.

2) catalización de la innovación en métodos y técnicas analíticas y técnicas aplicadas al arte, en colaboración con profesores que están a la vanguardia en sus respectivas áreas de dominio a través de una combinación de investigaciones de grado, máster y doctorado. Trabajo respaldado por becas como catalizador interno, enriquecidas por colaboraciones internacionales y complementadas con subvenciones federales administradas por la National Science Foundation (NSF) y la National Endowment for the Humanities (NEH);

3) enseñanza y capacitación a través de una combinación de cursos y proyectos de aplicación práctica junto con estancias y becas en todos los niveles del arco académico de un estudiante, desde la escuela secundaria hasta posgrado, con temas variados para satisfacer la demanda de los estudiantes con ofertas curriculares adicionales en la interfaz arte - ciencia;

4) apoyo de un programa de visitas académicas y seminarios que aporta nueva energía a las iniciativas de investigación científica aplicada en las artes del Centro en forma de polinización cruzada entre profesores y estudiantes de la universidad y del museo;

5) difusión y promoción: a través de publicaciones y presentaciones en contextos académicos profesionales; a través de la cobertura de los medios de comunicación en colaboración con la Escuela de Periodismo, Medios, Comunicaciones Integradas de Marketing de Northwestern University, que producen historias sobre el valor de las artes y las ciencias en la sociedad; y a través de la participación de visitantes y programas escolares sólidos que permiten que el Centro desempeñe un papel cívico importante en la divulgación gracias a la asociación con el Departamento de Aprendizaje y Participación Pública del Art Institute of Chicago.

La estructura del Centro es ágil, lo que permite a sus líderes aprender de su entorno, incorporar sugerencias y estímulos de las múltiples partes interesadas

The scope of NU-ACCESS bridges three main spheres of influence:

a) *Local*: over the years the Center has become an established and lasting presence at the University, connecting faculty and inspiring students across campus through research in art and science. Undergraduate seminars, offered through NU-ACCESS in collaboration with the Departments of Art History and of Materials Science and Engineering, explore how the materiality of art can augment art-historical inquiry and, conversely, how art-historical inquiry can push new boundaries in engineering by engaging materials scientists with the complexity inherent in works of art. At the Art Institute of Chicago, students come to learn from objects, while museum staff are the first to benefit from innovations in computational imaging and new instrumentation developed by NU-ACCESS researchers and affiliate faculty.

b) *National*: the Center is filling a gap in the capacity for scientific analysis at cultural institutions, at a time when enhancing curatorial practice and studying museum collections with scientific analysis and analytical imaging has become a mark of distinction for 21st century museums.

c) *International*: through our federally funded partnerships in international research and education, we seek to leverage global excellence in cultural heritage science and train a new generation of US-based students and researchers who are not constrained by rigid disciplinary or national boundaries. While only some of these students will go on to become the next generation of cultural heritage scientists, all benefit from their exposure to visual art and the humanities, expanding their scientific pursuits through critical inquiry.

e implementar la dirección de sus comités asesores internos y externos.

El alcance de NU-ACCESS une tres esferas principales de influencia:

a) *Local*: a lo largo de los años, el Centro ha creado una presencia estable y duradera en la Universidad, conectando a los profesores e inspirando a los estudiantes en todo el campus a través de la investigación en arte y ciencia. Los seminarios del grado, ofrecidos a través de NU-ACCESS en colaboración con los Departamentos de Historia del Arte y de Ciencia e Ingeniería de Materiales, exploran cómo la materialidad del arte puede reforzar la investigación histórica del arte y, a la inversa, cómo la investigación histórica del arte puede promover nuevos límites en la ingeniería al involucrar a los científicos de materiales con la complejidad inherente de las obras de arte. En el Art Institute of Chicago, los estudiantes aprenden de los objetos, mientras que el personal del museo es el primero en beneficiarse de las innovaciones en imágenes computacionales y nueva instrumentación desarrollada por investigadores de NU-ACCESS y profesores afiliados.

b) *Nacional*: el Centro está llenando un vacío en la capacidad de análisis científico de las instituciones culturales, en un momento en el que la práctica curatorial y el estudio de las colecciones de los museos con el análisis científico y la imagen analítica se ha convertido en una marca de distinción para los museos del siglo XXI.

c) *Internacional*: a través de nuestros socios financiados con fondos federales en investigación y educación internacionales, buscamos aprovechar la excelencia global en la ciencia del patrimonio cultural y capacitar a una nueva generación de estudiantes e investigadores con sede en los EEUU que no están limitados por fronteras disciplinarias o nacionales rígidas. Si bien solo algunos de estos estudiantes se convertirán en la próxima generación de científicos del patrimonio cultural, todos se beneficiarán de su exposición a las artes visuales y las

Museums and cultural institutions gain access to the human and instrumental resources of the Center at no cost through a peer-review proposal system. Over the years, external collaborations have covered a range of projects that are both diverse in subject matter (tackling topics from the characterization of paintings from ancient Egypt (Rönkkö, 2019; Salvant et al., 2018) to the paints and polymeric supports in the work of pioneering Bauhaus artist László Moholy-Nagy (Salvant et al., 2016; Salvant et al., 2017),[2] and span a broad geographic reach (from collaborations in the local Chicago area to a project focused on a costal archaeological site in Ghana).

The Center benefits from its position in a research university ecosystem through an internal catalyst grant program that was designed for NU-ACCESS to harness the culture of innovation at Northwestern. By engaging with its faculty, the Center is able to undertake cutting-edge scientific research that can be successfully translated to meet the needs of the cultural heritage community. Over the years, developments in analytical techniques such as Surface Enhanced Raman Spectroscopy (Brosseau et al., 2009; Casadio et al., 2010; Kurouski et al., 2014), advanced mass spectrometric analysis of polysaccharides (Granzotto & Sutherland, 2017), spectral imaging microscopy (Oakley et al., 2020), macro-X-Ray Fluorescence scanning (Dai et al., 2016; Pouyet et al., 2020a; Pouyet et al., 2017), and enhanced computational imaging approaches applied to hyperspectral datasets and the metrology of surfaces have all been borne out of the Center (Rohani et al., 2018; Yeh et al., 2016; Yeh et al., 2017).

[2] A full list of publications that have emerged from these projects over the years is available on the Center's website: https://scienceforart.northwestern.edu/publications/index.html, accessed 10/13/2020.

humanidades, expandiendo sus búsquedas científicas a través de la investigación crítica.

Los museos y las instituciones culturales obtienen acceso a los recursos humanos e instrumentales del Centro sin coste a través de un sistema de propuestas de revisión por pares. A lo largo de los años, las colaboraciones externas han cubierto una gama de proyectos diversos en materia de temas (abordando temas desde la caracterización de pinturas del antiguo Egipto (Rönkkö, 2019; Salvant *et al*., 2018) hasta las pinturas y soportes poliméricos en la obra del artista pionero de la Bauhaus László Moholy-Nagy (Salvant *et al*., 2016; Salvant *et al*., 2017),[2] y abarcan un amplio alcance geográfico (desde colaboraciones en el área local de Chicago hasta un proyecto centrado en un sitio arqueológico costero en Ghana).

El Centro se beneficia de su posición al estar en un ecosistema universitario de investigación a través de un programa catalizador interno de subvenciones que fue diseñado para NU-ACCESS aprovechando la cultura de innovación en Northwestern. Al interactuar con su cuerpo docente, el Centro puede emprender investigaciones científicas de vanguardia para satisfacer las necesidades de la comunidad del patrimonio cultural que pueden traducirse con éxito. A lo largo de los años, avances en técnicas analíticas como la espectroscopía Raman mejorada de superficie (Brosseau *et al*., 2009; Casadio *et al*., 2010; Kurouski *et al*., 2014), análisis de espectrometría de masas avanzada de polisacáridos (Granzotto & Sutherland, 2017), microscopía de imágenes espectrales (Oakley *et al*., 2020), macro escaneo de fluorescencia rayos X (Dai *et al*., 2016; Pouyet *et al*., 2020a; Pouyet *et al*., 2017), e imágenes computacionales mejoradas con enfoques aplicados a conjuntos de datos hiperespectrales y la metrología de superficies todos han sido llevados a cabo en el Centro (Rohani *et al*., 2018; Yeh *et al*., 2016; Yeh *et al*., 2017).

[2] Puede encontrarse una lista completa de las publicaciones que han surgido de estos proyectos a lo largo de los años en el sitio web del Centro: https://scienceforart.northwestern.edu/publications/index.html, consultado el 13/10/2020.

Notably, in the next few years, this trajectory will be carried forward with a program called "Idea Labs" that will catalyze innovative and creative applications of physical and biological sciences to the arts by drawing on research and collecting institutions in the wider Chicago area. The intention of these workshops is to incubate project ideas that have the potential to transform research paradigms and solve intractable problems in cultural heritage.

In summary, through its diverse and interconnected array of programs, the Center is now recognized as a hub for materials-based art history and technological innovation,[3] pushing the field of cultural heritage forward in meaningful and tangible ways.

En particular, en los próximos años, esta trayectoria continuará con un programa llamado "Laboratorios de ideas" que catalizará aplicaciones innovadoras y creativas de las ciencias físicas y biológicas a las artes basándose en instituciones de investigación y recolección en un área más amplia de Chicago. La intención de estos talleres es incubar ideas de proyectos que tengan el potencial de transformar paradigmas de investigación y resolver problemas intratables en el patrimonio cultural.

En resumen, a través de una variedad de programas diversos e interconectados, el Centro ahora es reconocido como un centro para la historia del arte y la innovación tecnológica[3] basadas en materiales, impulsando el campo del patrimonio cultural de manera significativa y tangible.

[3] NU-ACCESS achievements in numbers (2012-2021):
-88 proposals from 18 countries: External proposals (8 in 2013; 12 in 2014; 10 in 2015; 11 in 2016; 9 in 2017; 19 in 2018; 13 in 2019; 6 in 2020); US 51; Europe 21; Egypt 2; Canada 2; Estonia 1; China 1; Malta 1; South Africa 1; Ghana 1; Argentina 1; Cyprus 1; UK 1, Nigeria 1; Puerto Rico 1; Iran 1; Mexico 1)
-7 seed, internal proposals (2014-2018): Microfluidics/SERS (2014); Photometric Stereo for Gauguin (2014); Wide field X-ray imaging (2015); Microkinetic models of aging of oils (2016); Atom Probe Tomography of art and archeology (2017); New advances in saccharide mass fingerprinting (2018); Toward a Mechanistic Understanding of Metal Soap formation (2018)
-105 Publications: 18 (2014), 15 (2015), 21 (2016), 12 (2017), 12 (2018), 13 (2019), 8 (2020), 6 (2021) as of April 18
-18 Visiting Scholars: 2 (2014), 1 (2015), 1 (2016), 1 (2017), 6 (2018), 6 (2019), 1 (2020), 0 (2021) due to the pandemic
-4 undergraduate seminars, cross listed between Art History, Materials Science, and Classics
-1 co-curated exhibition
-2 journalism fellows (2021)
-$4.9M in federal funding raised: NSF-IRES (US–Netherlands Research Collaboration in Cultural Heritage Science PI: M. Walton (NU-ACCESS), Co-PI F. Casadio and Prof. K. Shull (Northwestern University) (2014-2018). OIA 1460143. Amount awarded: $247,034); NSF-PIRE (PIRE: Computationally-Based Imaging of Structure in Materials (CuBISM). PI Ken Shull (NU) Co-PIs F. Casadio (AIC); O. Cossairt (NU); A. Katsaggelos (NU); M.Walton (NU) (2017-2022) NSF- OISE. Amount Awarded: $4,246,240) – it is important to note that this grant constitutes the largest federal grant ever awarded to research in Conservation Science in the United States since the establishment of the first laboratory dedicated to this type of research at the Straus Center for Conservation in 1928; NEH-Research and Development (Metal Soap Protrusions on Georgia O'Keeffe's

[3] Logros de NU-ACCESS en cifras (2012-2021):
-88 propuestas de 18 países: propuestas externas (8 en 2013; 12 en 2014; 10 en 2015; 11 en 2016; 9 en 2017; 19 en 2018; 13 en 2019; 6 en 2020); US 51; Europa 21; Egipto 2; Canadá 2; Estonia 1; China 1; Malta 1; Sudáfrica 1; Ghana 1; Argentina 1; Chipre 1; Reino Unido 1, Nigeria 1; Puerto Rico 1; Irán 1; México 1)
-7 propuestas internas (2014-2018): Microfluidics/SERS (2014); Estéreo fotométrico para Gauguin (2014); Imágenes de rayos X de campo amplio (2015); Modelos microcinéticos de envejecimiento de aceites (2016); Tomografía Atom Probe de arte y arqueología (2017); Nuevos avances en la toma de huellas dactilares en masa de sacáridos (2018); Hacia una comprensión mecanicista de la formación de jabón metálico (2018)
-105 Publicaciones: 18 (2014), 15 (2015), 21 (2016), 12 (2017), 12 (2018), 13 (2019), 8 (2020), 6 (2021) al 18 de abril
-18 becarios visitantes: 2 (2014), 1 (2015), 1 (2016), 1 (2017), 6 (2018), 6 (2019), 1 (2020), 0 (2021) debido a la pandemia
-4 seminarios de grado, listados cruzados entre Historia del Arte, Ciencia de Materiales y Clásicos
-1 exposición co-comisariada
-2 becarios de periodismo (2021)
-$ 4.9M en fondos federales recaudados: NSF-IRES (Colaboración de investigación entre los Estados Unidos y los Países Bajos en ciencia del patrimonio cultural PI: M. Walton (NU-ACCESS), Co-PI F. Casadio y Prof. K. Shull (Northwestern University) (2014 -2018). OIA 1460143. Cantidad concedida: $ 247.034); NSF-PIRE (PIRE: Imagen computacional de estructuras en materiales (CuBISM). PI Ken Shull (NU) Co-PIs F. Casadio (AIC); O. Cossairt (NU); A. Katsaggelos (NU); M. Walton (NU) (2017-2022) NSF- OISE. Cantidad concedida: $ 4.246.240) - es importante señalar que esta subvención constituye la subvención federal más grande jamás otorgada a la investigación en Ciencias de la Conservación en los Estados Unidos desde el establecimiento del primer laboratorio dedicado a este tipo de investigación en el Centro Strauss para la Conservación en 1928; NEH-Research and Development (Protuberancias de jabón metálico en las pinturas de Georgia O'Keeffe:

Tracing the Diagnostic Arc - Knowledge Co-Creation and Sharing

The Museum's Point of View: Advancing Art History and Conservation Through Material Studies

Through NU-ACCESS an experienced and diverse team of scientists is brought on site at partner museums. This model creates a culture of collaboration internally in the institutions visited and encourages the Center's partners to think boldly, increasing dissemination of conservation science research conducted in collaboration with curatorial and conservation colleagues in exhibitions, exhibition catalogs, peer-reviewed publications, presentations, and the press. This approach has also effectively met the demand of the institutions visited by relieving the burden on them to create local contacts with scientists lacking previous experience in cultural heritage science; having to equip a full in-house lab; or require conservators to learn the rudimentary use of equipment such as the now widespread portable X-ray fluorescence (XRF) analyzer.

Following a peer-review evaluation system, successful external project proposals are typically those that match in-house expertise and demonstrate high impact potential for the field and the proposing institution. The proposed projects also need to show promise for enhancing the scholarly output (qualitatively and quantitatively) of scientific studies in the arts, foster lasting national and international scientific cooperation, and include

Siguiendo la trayectoria de diagnóstico - co-creación e intercambio de conocimientos

El punto de vista del museo: avanzar en la historia del arte y la conservación a través del estudio de materiales

A través de NU-ACCESS, un equipo diverso y experimentado de científicos es trasladado a los museos asociados. Este modelo crea una cultura de colaboración interna en las instituciones visitadas y alienta a los socios del Centro a pensar con audacia, aumentando la difusión de la investigación en ciencias de la conservación realizada en colaboración con curadores y conservadores en exposiciones, catálogos de exposiciones, publicaciones revisadas por pares, presentaciones y la prensa. Este enfoque también ha satisfecho efectivamente la demanda de las instituciones visitadas al relevarlos de la carga de crear contactos locales con científicos que carecen de experiencia previa en la ciencia del patrimonio cultural; tener que equipar un laboratorio interno completo; o exigir a los conservadores que aprendan el uso rudimentario de equipos como el ahora bien conocido analizador portátil de fluorescencia de rayos X (XRF).

Siguiendo un sistema de evaluación de revisión por pares, las propuestas de proyectos externos exitosos suelen ser aquellas que coinciden con la experiencia interna y demuestran tener un alto potencial de impacto tanto en el campo y como en la institución proponente. Los proyectos propuestos también deben ser de interés para mejorar la producción académica (cualitativa y cuantitativamente) de los estudios científicos en las artes, fomentar la cooperación científica nacional e

Paintings: Establishing a New Quantitative Imaging Paradigm for Linking Scientific Research and Preservation. PI M. Walton (NU-ACCESS), co-PIs A. Katsaggelos, O. Cossairt (NU), F. Casadio (AIC). (2018/2019). Amount Awarded: $349,988). Lounsbery Foundation (Immunochemistry of African Works of Art. PI M. Walton (NU-ACCESS) (2019/2020). Amount Awarded $100,000)

Establecimiento de un nuevo paradigma de imágenes cuantitativas para vincular la investigación científica y la preservación. PI M. Walton (NU-ACCESS), co-PIs A. Katsaggelos, O. Cossairt (NU), F.Casadio (AIC). (2018/2019). Cantidad concedida: $ 349.988). Fundación Lounsbery (Inmunoquímica de obras de arte africanas. PI M. Walton (NU-ACCESS) (2019/2020). Cantidad concedida: $ 100.000)

elements of outreach to broader audiences across disciplinary boundaries.

Over the years, the work has crystallized around specific axes of art production or diagnostic tools that are now perceived as strengths of the Center. This is what distinguishes an academic center for diagnosis from the 20th-century model of a scientific laboratory situated inside individual art museums: by centralizing scientific research expertise while de-centralizing art-historical and conservation expertise, access to diagnostic tools can be leveraged and focused in powerful ways.

One successful example of this networked approach is the Center's ongoing engagement with the study of 19th- and early 20th-century bronzes. Starting with the rich collections at the Art Institute of Chicago (Young et al., 2009), over the years selected research projects have focused on *bronze d'art* in partnership with several institutions including the Smart Museum of Art at the University of Chicago, the Philadelphia Museum of Art and the Rodin Museum in Philadelphia, the Cantor Museum at Stanford University and the Field Museum of Natural History in Chicago. This intentional strategy has allowed us to accumulate a wealth of knowledge on the copper alloys and patination used by such artists as Honoré-Victorin Daumier (1808–1879), Auguste Rodin (1840-1917), Malvina Hoffman (1885-1966), Jacques Lipchitz (1891-1974), and Henri Matisse (1869-1954), to name a few. Amassing compositional data ranges for nearly 200 bronzes, both sand cast and lost wax cast between the late 19th century and the 20th century, a robust material knowledge has been built that goes well beyond any single museum collection (Ganio et al., 2014; Pouyet et al., 2019) and complements published archival sources chronicling the golden age of the Parisian art foundries that dominated the market for over a century (Lebon, 2014).

internacional a largo plazo e incluir elementos de divulgación para un público más amplio a través de las fronteras disciplinarias.

A lo largo de los años, el trabajo ha cristalizado en torno a ejes específicos de producción de arte o herramientas de diagnóstico que ahora se perciben como fortalezas del Centro. Esto es lo que distingue a un centro académico de diagnóstico del modelo de laboratorio científico del siglo XX situado dentro de museos de arte: al centralizar la experiencia en investigación científica y al mismo tiempo descentralizar la experiencia en conservación e historia del arte, el acceso a herramientas de diagnóstico puede aprovecharse y optimizarse enormemente.

Un ejemplo exitoso de este enfoque en red es el compromiso continuo del Centro con el estudio de los bronces del siglo XIX y principios del XX. Comenzando con las ricas colecciones del Art Institute of Chicago (Young *et al*., 2009), a lo largo de los años, los proyectos de investigación seleccionados se han centrado en el *bronze d'art* en asociación con varias instituciones, incluido el Smart Museum of Art de la University of Chicago, el Philadelphia Museum of Art and the Rodin Museum en Filadelfia, el Cantor Museum at Standford University y el Field Museum of Natural History en Chicago. Esta estrategia nos ha permitido acumular una gran cantidad de conocimiento sobre las aleaciones de cobre y el patinado utilizado por artistas como Honoré-Victorin Daumier (1808-1879), Auguste Rodin (1840-1917), Malvina Hoffman (1885-1966), Jacques Lipchitz (1891-1974) y Henri Matisse (1869-1954), por nombrar algunos. Acumulando datos sobre la composición de casi 200 bronces, tanto en fundición de arena como fundición a la cera entre finales del siglo XIX y el siglo XX, se ha construido un conocimiento material sólido que va mucho más allá de cualquier colección de museo (Ganio *et al*., 2014; Pouyet *et al*., 2019) y complementa las crónicas de fuentes de archivo publicadas la edad de oro sobre

Endowed with this compelling knowledge and database, the Center partnered with the Musée National Picasso – Paris, to examine select bronzes from its collection. With over 50 metal sculptures analyzed, the NU-ACCESS work constitutes the most complete and extensive scientific survey of Picasso's sculptural oeuvre in metal. In particular, analysis of the metal alloys conducted in a non–invasive manner using primarily X-ray fluorescence spectroscopy with a portable hand-held instrument, has produced a database of material signatures for the main elements (copper, tin, zinc, and lead) composing Picasso bronzes created from plaster, wood and clay sculptures made between 1906 and 1958. The casting dates of this exceptionally well-provenanced group, both presenting foundry marks and un-marked, range from 1910 to 1981. Many different Parisian foundries were engaged to cast the work of the artist during his lifetime: Florentin, Désiré and Emile Godard; Claude Valsuani; Georges Rudier; F. Guastini; Emile Robecchi, as well as the Susse foundry. Select posthumous casts have also been realized by the Coubertin Foundry at the request of the Musée National Picasso – Paris. By combining the material evidence from the sculptures themselves and archival information (Finn, 2020), lost histories of Picasso's engagement with various foundrymen have been reconstructed, for example elucidating the practice of art foundries in Paris during the occupation in the Second World War. In a few cases, potential casting dates and foundries for un-marked sculptures have been proposed, thus significantly advancing Picasso's scholarship in an area that has been largely unexplored until recently. This body of objective compositional data, with its known limitations in terms of accuracy and dependability of the handheld XRF results to the specific experimental conditions used (Heginbotham et al., 2019; Heginbotham & Solé, 2017; Shugar & Mass, 2013), is increasingly used by other researchers to answer the "where, when

las fundiciones de arte parisinas que dominaron el mercado durante más de un siglo (Lebon, 2014).

A partir de este sólido conocimiento y base de datos, el Centro se asoció con el Musée National Picasso - Paris para examinar bronces seleccionados de su colección. Con más de 50 esculturas de metal analizadas, el trabajo de NU-ACCESS constituye el estudio científico más completo y extenso de la obra escultórica de Picasso en metal. En particular, el análisis de las aleaciones metálicas realizado de manera no invasiva utilizando principalmente espectroscopía de fluorescencia de rayos X con un instrumento de mano y portátil, ha producido una base de datos de materiales insignia para los elementos principales (cobre, estaño, zinc y plomo) que componen los bronces de Picasso creados a partir de esculturas de yeso, madera y arcilla realizadas entre 1906 y 1958. Las fechas de fundición de este grupo de proveniencia excepcional, tanto con marcas de fundición como sin marcar, van desde 1910 a 1981. Numerosas fundiciones parisinas estuvieron involucradas en la producción de la obra del artista estando él en vida: Florentin, Désiré y Emile Godard; Claude Valsuani; Georges Rudier; F. Guastini; Emile Robecchi, así como la fundición Susse. La Fundición Coubertin también ha realizado una serie de moldes póstumos seleccionados a petición del Musée National Picasso - Paris. Al combinar la evidencia material de las esculturas en sí y la información de archivo (Finn, 2020), se pudo reconstruir las historias perdidas sobre el compromiso de Picasso con varios fundidores, por ejemplo, dilucidar la práctica de las fundiciones de arte en París durante la ocupación en la Segunda Guerra Mundial. En algunos casos, se han propuesto posibles fechas de fundición y fundiciones para esculturas sin marcar, lo que ha hecho avanzar significativamente la erudición de Picasso en un área que ha sido en gran parte inexplorada hasta hace poco. Este conjunto de datos de composición objetiva, con sus limitaciones conocidas en términos de precisión y fiabilidad de los resultados de XRF para las condiciones experimentales específicas utilizadas (Heginbotham *et al*., 2019; Heginbotham & Solé,

and by whom" questions raised by artistic bronzes cast during this time period.[4]

As part of this unprecedented scientific survey of Pablo Picasso's work in three dimensions, ten painted sheet metal sculptures (dated 1915-62) in the collection of the Musée National Picasso – Paris and six privately owned examples (dated 1959-61) were also analyzed with mobile XRF instrumentation, along with reflectance FTIR spectroscopy and Raman spectroscopy. Never afraid to disrupt convention, Picasso applied color onto metal sculptures effectively turning them into "3-D paintings" (Karmel, 2016). The examples surveyed include the use of commercial enamel paint, artist's tube paints, and even crayons, often on the same surfaces. Analysis revealed the use of the precious metal silver to render the details of the hair, eyes and other facial features on *Head of a Woman* (Mougins, late 1962), and the presence of manganese violet, an artist's pigment that has been rarely documented in published literature, on *Footballeur* (1961). Having analyzed 15 out of approximately 120 sheet-metal sculptures (12.5%) created by the artist in 18 months from 1960 to 1963, all with excellent provenance, makes the findings significant. This research in fact benchmarks the artist's production by establishing a database of white paints applied on the metal surfaces. The findings may assist with answering the art historical questions of which paint was applied by Picasso, which paint was applied by craftsmen in the south of France with whom the artist established increasingly fruitful partnerships, and which paint may represent later conservation treatments or a tell-tale sign of

2017; Shugar & Mass, 2013), es cada vez más utilizado por otros investigadores para responder a preguntas tales como "dónde, cuándo y por quién" que plantean los bronces artísticos realizados durante este período de tiempo.[4]

Como parte de este estudio científico sin precedentes sobre la obra tridimensional de Pablo Picasso, también se analizaron diez esculturas de plancha metálica pintada (fechadas entre 1915 y 62) en la colección del Musée National Picasso - París y seis ejemplares de propiedad privada (fechadas entre 1959 y 61) con instrumentación XRF portátil, junto con espectroscopía FTIR de reflectancia y espectroscopía Raman. Sin miedo por romper con las tendencias, Picasso aplicó color a las esculturas de metal convirtiéndolas efectivamente en "pinturas 3-D" (Karmel, 2016). Los ejemplos analizados incluyen el uso de pintura de esmalte comercial, tubos de pinturas e incluso crayones, a menudo en una misma superficie. El análisis reveló el uso de la plata como metal precioso para resaltar detalles del cabello, los ojos y otros rasgos faciales en *Head of a Woman* (Mougins, finales de 1962), y la presencia de violeta de manganeso, un pigmento rara vez documentado en literatura publicada, sobre *Footballeur* (1961). El análisis de 15 de las aproximadamente 120 esculturas en chapa (12,5%) creadas por el artista en 18 meses desde 1960 a 1963, todas con excelente procedencia, hace que los hallazgos sean significativos. Esta investigación, de hecho, establece puntos de referencia sobre la producción del artista al crear una base de datos de pinturas blancas aplicadas en superficies metálicas. Los hallazgos pueden ayudar a responder preguntas sobre historia del arte con respecto a qué pintura aplicó Picasso, qué pintura fue aplicada por artesanos en el sur de Francia con quienes el artista

[4] See for example the case of the sculpture *Bird-Head* (*Oiseau-tête*), 1934–35 by Max Ernst for which a determination needed to be made whether it was cast at the Modern Art Foundry in New York or possibly at Susse Frères in France, as reported in the MOMA blog "Casting histories, Part 2" by Megan Randall; https://stories.moma.org/casting-histories-part-2-700af9b3e712, accessed on 10/12/2020.

[4] Véase, por ejemplo, el caso de la escultura *Bird-Head* (*Oiseau-tête*), 1934-1935 de Max Ernst para la que fue necesario determinar si se fundó en la Modern Art Foundry de Nueva York o posiblemente en Susse Frères en Francia, como se explica en el blog del MOMA "Casting Histories, Part 2" de Megan Randall; https://stories.moma.org/casting-histories-part-2-700af9b3e712, consultado el 12/10/2020.

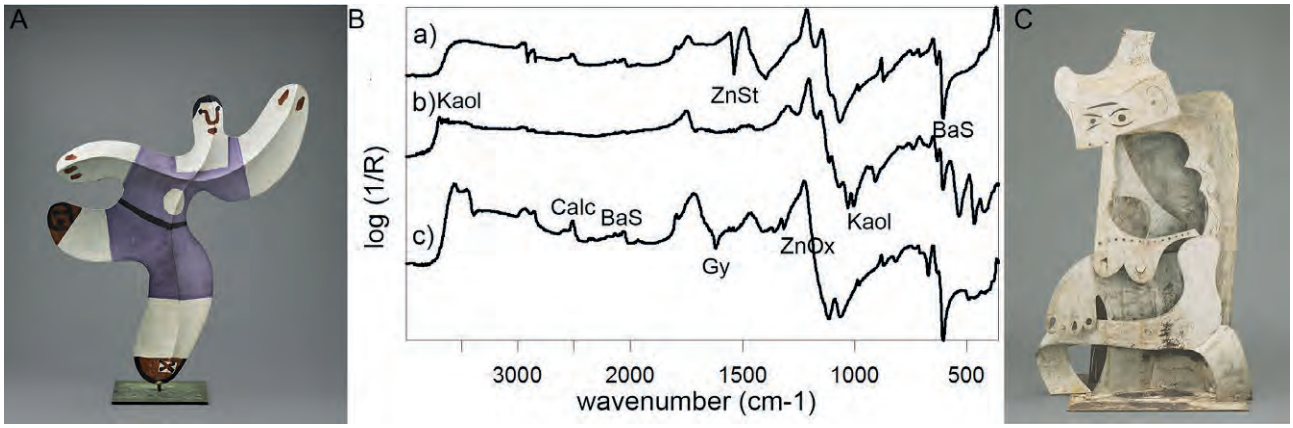


Figure 1 | A) Pablo Picasso, *Footballeur*, Cannes, printemps 1961, sheet-metal sculpture, 58.3×49×14.5 cm, Musée National Picasso – Paris (MP362), ©RMN-Grand Palais (Musée national Picasso-Paris), ©Succession Pablo Picasso, VEGAP, Madrid, 2022. B) White paints were shown through XRF analysis to have a consistent composition of Zn, Ba, Sr, Ca, indicating a base paint pigmented with Lithopone (as identified with Raman *in-situ*) with strontium and calcium-based compounds as extenders. R-FTIR analysis allowed to highlight compositional variations that correlated well with visual observation of surface finish: *a)* Glossy finish as observed on the *Footballeur* – R-FTIR identified barium sulfate, calcite, oil with some zinc stearate. *b)* Flat - R-FTIR identified barium sulfate, oil, a little gypsum, kaolinite. *c)* Matte finish as observed on the *Femme au chapeau* - R-FTIR identified barium sulfate, calcite, gypsum, oil, zinc oxalate, a little zinc stearate. C) Pablo Picasso, *Femme au chapeau*, Cannes, 1961, sheet-metal sculpture,127×74×40 cm Musée National Picasso – Paris (MP365) ©RMN-Grand Palais (Musée National Picasso-Paris), ©Succession Pablo Picasso, VEGAP, Madrid, 2022.

Figura 1 | A) Pablo Picasso, *Footballeur*, Cannes, primavera 1961, escultura en plancha metálica, 58,3×49×14,5 cm, Musée National Picasso - París (MP362), © RMN-Grand Palais (Musée national Picasso- París), ©Succession Pablo Picasso, VEGAP, Madrid, 2022. B) Se demostró mediante análisis XRF que las pinturas blancas presentan una composición consistente de Zn, Ba, Sr, Ca, lo que indica una pintura base pigmentada con litopón (como se identificó con Raman *in situ*) con compuestos a base de estroncio y calcio como carga. El análisis R-FTIR permitió identificar las variaciones de composición que se correlacionaron bien con la observación visual del acabado de la superficie: *a)* Acabado brillante como se observa en *Footballeur*: El R-FTIR identificó sulfato de bario, calcita, aceite con algo de estearato de zinc. *b)* Plano : El R-FTIR identificó sulfato de bario, aceite, un poco de yeso, caolinita. *c)* Acabado mate como se observa en *Femme au chapeau*: El R-FTIR identificó sulfato de bario, calcita, yeso, aceite, oxalato de zinc, un poco de estearato de zinc. C) Pablo Picasso, *Femme au chapeau*, Cannes, 1961, escultura en plancha metálica, 127×74×40 cm Musée National Picasso - Paris (MP365) © RMN-Grand Palais (Musée National Picasso-Paris), ©Succession Pablo Picasso, VEGAP, Madrid, 2022.

un-authentic surfaces (Fig. 1). This work highlights the value of portable scientific tools in advancing discoveries on the artistic practice of this prolific giant of modern art, Picasso. Portable equipment also facilitates collaboration with curators, scholars, and private collectors, to assist with questions of process and authenticity, using scientific evidence considered together with connoisseurship, provenance, and art historical research.

estableció asociaciones cada vez más fructíferas y qué pintura puede representar tratamientos de conservación posteriores o el indicio de superficies no auténticas (Fig. 1). Este trabajo destaca el valor de las herramientas científicas portátiles para promover el descubrimiento de la práctica artística de este prolífico gigante del arte moderno, Picasso. El equipo portátil también facilita la colaboración con comisarios, académicos y coleccionistas privados, para ayudar con cuestiones de proceso y autenticidad, utilizando evidencia científica considerada

Working with a broad range of different museums exposes NU-ACCESS researchers to a wider variety of challenges and problems than scientists at a single institution may otherwise face. In turn, members of such an academic center for diagnosis can draw from the ecosystem of innovation of the materials science and engineering department at the University to propose novel solutions to seemingly intractable problems. One such example is represented by the collaboration with the Van Gogh Museum in Amsterdam for the conservation of the painting *Beach at Scheveningen in Stormy Weather (1882)*, by Vincent Van Gogh (1853-1890). The painting was stolen from the museum in 1989 and was recovered in 2016 with a substantial loss in the lower left corner of the composition that required infilling. Working with conservator Saskia van Oudheusden, the Center's team developed a novel computational texture-recovery algorithm, trained from the surrounding areas of paint as well as images of the painting before it was stolen, and 3D printing techniques to compensate for the loss. As outlined in the extensive documentation of the project released by the Van Gogh Museum in 2019,[5] a 3D printed mold was made following Optical Coherence Tomography scans performed by NU-ACCESS. This mold was ultimately incorporated into the painting during its restoration through application with reversible adhesives and sensitive in-painting for a complete recovery of the integrity of the composition (Fig. 2).

Trabajar con una amplia gama de museos diferentes expone a los investigadores de NU-ACCESS a una amplia variedad de retos y problemas a los que científicos trabajando en una única institución no suelen tener que enfrentarse. A su vez, los miembros de dicho centro académico de diagnóstico pueden aprovechar el ecosistema de innovación del departamento de ciencia e ingeniería de materiales de la Universidad para proponer soluciones novedosas a problemas aparentemente sin solución. Un ejemplo de ello es la colaboración con el Van Gogh Museum en Ámsterdam durante la conservación del cuadro *Beach at Scheveningen in Stormy Weather* (1882), de Vincent Van Gogh (1853-1890). La pintura fue robada del museo en 1989 y se recuperó en 2016 con una pérdida sustancial en la esquina inferior izquierda de la composición que requirió la aplicación de una masilla de relleno. Trabajando con la conservadora Saskia van Oudheusden, el equipo del Centro desarrolló un novedoso algoritmo computacional de recuperación de texturas, entrenado a partir de las áreas circundantes de pintura, así como imágenes de la obra antes de que fuera robada, y técnicas de impresión 3D para compensar la pérdida. Como se describe en la extensa documentación del proyecto publicada por el Van Gogh Museum en 2019,[5] se hizo un molde impreso en 3D utilizando los escaneos de tomografía de coherencia óptica realizados por NU-ACCESS. Este molde se incorporó finalmente a la pintura durante su restauración mediante el uso de adhesivos reversibles y una reintegración sutil que permitió la recuperación completa de la integridad de la composición (Fig. 2).

[5] For additional information on this project see the blog https://www.vangoghmuseum.nl/en/about/knowledge-and-research/academy/restorations/conservation-treatment-of-view-of-the-sea-at-scheveningen; and the interactive feature https://ontrafel.vangogh.nl/en/story/169/conservation-treatment-using-a-3d-printer/ as well as the video: https://bit.ly/2Bcp8Aj all produced by the Van Gogh Museum. Accessed on 10/13/2020.

[5] Para obtener información adicional sobre este proyecto, consulte el blog https://www.vangoghmuseum.nl/en/about/knowledge-and-research/academy/restorations/conservation-treatment-of-view-of-the-sea-at-scheveningen; y la función interactiva https://ontrafel.vangogh.nl/en/story/169/conservation-treatment-using-a-3d-printer/ así como el video: https://bit.ly/2Bcp8Aj todos producidos por el Museo Van Gogh. Consultado el 13/10/2020.

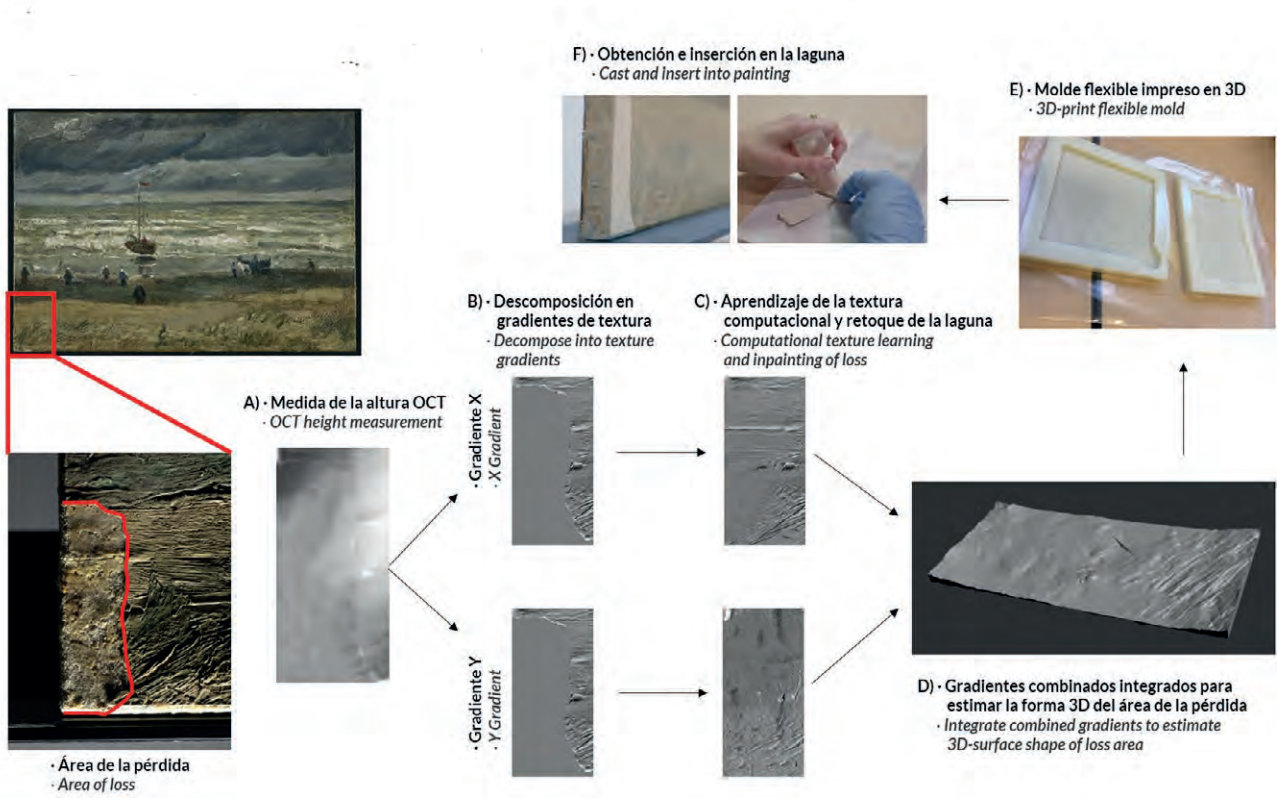


Figure 2 | Vincent Van Gogh, *View of the Sea at Scheveningen*, August 1882, oil on paper on canvas, 36.4 cm×51.9 cm, Van Gogh Museum, Amsterdam (F-0004). A-F) Steps involved in creating a 3D printed fill for loss compensation.

Figura 2 | Vincent Van Gogh, *Vista del mar en Scheveningen*, agosto de 1882, óleo sobre papel sobre lienzo, 36,4 cm×51,9 cm, Museo Van Gogh, Ámsterdam (F-0004). A-F) Fases en la creación de un relleno impreso en 3D para el tratamiento de pérdidas.

Developing Tools for and with Museums

Over the years, the Center has been able to design, engineer, and build instrumentation and software for non-invasive analysis. Several portable non-invasive tools for the humanities have been developed, with spectral imaging having become a primary area of expertise. Of particular note, the NU-ACCESS team has created a state-of-the-art Macro X-ray Fluorescence spectroscopy instrument (MA-XRF) (Pouyet et al., 2020a), and constructed systems for hyperspectral imaging

Desarrollar herramientas para y con los museos

A lo largo de los años, el Centro ha podido diseñar y construir instrumentación y software para análisis no invasivos. Se han desarrollado varias herramientas portátiles no invasivas para las humanidades, y las imágenes espectrales se han convertido en el área principal de especialización. Cabe destacar que el equipo de NU-ACCESS ha creado un instrumento de espectroscopía de fluorescencia de rayos X macro de última generación (MA-XRF) (Pouyet *et al.*, 2020a), y ha construido sistemas

(Oakley et al. 2020) and optical-coherence tomography (Xu et al., 2019).

Having the capabilities at NU-ACCESS to capture wide-field X-ray images with equipment that is lightweight enough to be shipped to collaborators and easily assembled has improved the ability to undertake sophisticated non-invasive investigation of paintings, analysis that previously required either synchrotron radiation or expensive instrumentation beyond the reach of most cultural heritage institutions. The first MA-XRF model 1.0 instrument traveled to the Harvard Art Museums, to scan Paul Gauguin's *Poèmes Barbares*, 1896 (Vermeulen et al., 2021) and to the Art Gallery of Ontario (AGO) in Canada for the analysis of two Picasso's Blue Period paintings, *La Soupe* and *La Miséreuse Accroupie*, both painted in 1902[6] (Pouyet et al., 2020b). The scientific data collected during the course of the study and its major discoveries were included by curator Kenneth Brummel of the AGO in the exhibition *Picasso: Painting the Blue Period* (October 6, 2021 – January 16, 2022; Brummel and Franks, 2021), continuing in a tradition where results of analysis performed by the Center are not only incorporated in scholarly publications but also communicated with broader communities thorough public displays in museums.

The close ties with the Art Institute of Chicago, the premier partner in this collaborative endeavor, allow successful testing of these non-invasive methodologies of investigation and their successive improvements, before, during and after being deployed to other institutions. The advantage is that the most suitable works of art are able to be

[6] This project received considerable media attention from major new outlets around the world, including, but not limited to the BBC https://www.bbc.com/news/science-environment-43088339 and a spread in the New York Times arts section, https://www.nytimes.com/2018/02/20/science/picasso-blue-period-scans.html. Media coverage contributes to building awareness of the importance of heritage science for society.

para imágenes hiperespectrales (Oakley *et al*. 2020) y tomografía de coherencia óptica (Xu *et al*., 2019).

Tener la infraestructura en NU-ACCESS para capturar imágenes de rayos X de campo amplio con equipo que es lo suficientemente liviano como para ser enviado a los colaboradores y montado fácilmente ha mejorado la capacidad de llevar a cabo la investigación sofisticada no invasiva de pinturas. Análisis que anteriormente requería el uso de sincrotrones, radiación o instrumentación costosa fuera del alcance de la mayoría de las instituciones del patrimonio cultural. El primer instrumento MA-XRF modelo 1.0 viajó al Harvard Art Museums, para escanear *Poèmes Barbares*, 1896 de Paul Gauguin (Vermeulen *et al*., 2021) y a la Art Gallery of Ontario (AGO) en Canadá para el análisis de dos obras de Picasso pertenecientes a la época azul, *La Soupe* y *La Miséreuse Accroupie*, ambas pintadas en 1902[6] (Pouyet *et al*., 2020b). Los datos científicos recogidos durante el estudio y sus principales descubrimientos fueron incluidos por el comisario Kenneth Brummel de la AGO en la exposición *Picasso: Pintando el periodo azul* (6 de octubre de 2021 - 16 de enero de 2022; Brummel y Franks, 2021), continuando con la tradición en la que los resultados de los análisis realizados por el Centro no solo se incorporan en publicaciones académicas, sino que también difunden entre un público más amplio a través de exposiciones en los museos.

El estrecho vínculo con el Art Institute of Chicago, el socio principal en esta aventura colaborativa, permite probar con éxito estas metodologías de investigación no invasivas y sus sucesivas mejoras, antes, durante y después de su implementación en otras instituciones. La ventaja es que se pueden elegir las obras de arte más

[6] Este proyecto recibió una considerable atención de los medios de comunicación de los principales medios nuevos de todo el mundo, incluidos, entre otros, la BBC https://www.bbc.com/news/science-environment-43088339 y una difusión en la sección de artes del New York Times. https://www.nytimes.com/2018/02/20/science/picasso-blue-period-scans.html. La cobertura de los medios contribuye a crear conciencia sobre la importancia de la ciencia del patrimonio para la sociedad.

chosen for testing among a collection of more than 300,000 objects, in consultation with the conservation scientists, conservators and curators working at the Institute. Whenever possible, an approach that allows for the integration of complementary, non-invasive and non-contact analytical investigations, paired with visual observations, strategic, non-invasive point analysis, minimal extraction of samples, and advanced statistical data processing, maximizes the chances of success for the characterization of particularly complex objects, such as those with pigment mixtures and layering. In order to maximize information and minimize the allocation of scarce resources (for example time, expertise, and samples), a collaborative, iterative and incremental approach to data gathering and interpretation is followed. In this approach, each step informs the next and provides clues for the interpretation of previous ones. This experience points to another interesting aspect of the networked model of diagnostics offered by a Center like NU-ACCESS: even large institutions such as the Harvard Art Museums and the Art Institute of Chicago can elect to avoid acquiring their own system for MA-XRF or hyperspectral imaging, for example, but rather can call on the Center's instrument when needed, representing significant savings of human and financial resources.

In the following, some examples of projects between the Center and the Art Institute of Chicago are described. These illustrate the advances possible through the mutual sharing of equipment and expertise.

MA-XRF model 1.0 was used in 2017 to conduct in-depth studies of watercolors by John Singer Sargent in preparation for the exhibition *John Singer Sargent and Chicago's Gilded Age* (July 1, 2018–September 30, 2018) (Madsen et al., 2018),

adecuadas para analizar una colección que cuenta con más de 300.000 objetos, tras consultarlo con los científicos especialistas en conservación, conservadores y comisarios que trabajan en el Instituto. Siempre que es posible, las posibilidades de éxito para la caracterización de objetos particularmente complejos, como aquellos con mezclas de pigmentos y estratificación, se maximizan a partir de un enfoque que permite la integración de investigaciones analíticas complementarias, no invasivas y sin contacto, junto con el análisis visual, el análisis de puntos estratégicos y no invasivos, la extracción mínima de muestras y el procesado avanzado de datos estadísticos Para maximizar la información y minimizar la asignación de escasos recursos (por ejemplo, tiempo, experiencia y muestras), se sigue un enfoque colaborativo, iterativo e incremental para la recopilación e interpretación de datos. Con este enfoque, cada paso informa al siguiente y proporciona claves para la interpretación de los anteriores. Esta experiencia apunta a otro aspecto interesante del modelo de diagnóstico en red que ofrece un centro como NU-ACCESS: incluso las grandes instituciones como el Harvard Art Museums y el Art Institute of Chicago pueden, por ejemplo, optar por evitar adquirir su propio sistema para MA-XRF o imagen hiperespectral, y recurrir al instrumento del Centro cuando sea necesario, lo que representa un ahorro significativo de recursos humanos y económicos.

A continuación, se describen algunos ejemplos de proyectos entre el Centro y el Art Institute of Chicago, para ilustrar los avances realizados a través del intercambio mutuo de equipos y experiencia.

El modelo MA-XRF 1.0 se utilizó en 2017 para realizar un estudio en profundidad de las acuarelas de John Singer Sargent para la exposición *John Singer Sargent and Chicago's Gilded Age* (1 de julio de 2018 - 30 de septiembre de 2018) (Madsen *et al*., 2018), así como en los

as well as on Mummy portraits,[7] and Pablo Picasso's 1947 gouache drawing *The Faun Musician* (Dahm & Casadio, 2022). Recently, model 2.0 of the MA-XRF scanner, equipped with improved software and detector technology, was used for the in-depth examination of several watercolors and paintings by Paul Cézanne in preparation for an exhibition in 2022. The aim of the investigation was to add to the knowledge of the artist's painting technique and its development through his career. Following archival, curatorial and conservation research, investigations began with visual observations, with and without the aid of magnification.[8] High-resolution imaging[9] in the infrared, ultraviolet and X-ray ranges (Verri & Saunders, 2014) allowed for off-site investigation of details and provided preliminary distribution maps of phenomena (e.g. a particular response during exposure to ultraviolet radiation), which could be studied in more detail in subsequent steps. Hyperspectral imaging in the visible and infrared range (400-1700 nm) provided diffuse reflectance distribution maps (Pouyet et al., 2018), which helped with the chemical identification of a number of painting materials, often otherwise difficult to identify non-invasively.[10] Examples of pigments identified in the Cezanne works examined included both historic pigments, such as ultramarine, indigo, red and yellow ochres, vermillion and natural red organic colorants, as well as

retratos de momias,[7] y el dibujo en gouache de Pablo Picasso *The Faun Musician*, de 1947 (Dahm & Casadio, 2022). Recientemente, el modelo 2.0 del escáner MA-XRF, equipado con software mejorado y tecnología de detección, se utilizó para el examen detallado de varias acuarelas y pinturas de Paul Cézanne para una exposición en 2022. El objetivo de la investigación era aportar al conocimiento de la técnica pictórica del artista y su desarrollo a lo largo de su carrera. Después de la investigación de archivo, comisariado y conservación, las investigaciones comenzaron con observaciones visuales, con y sin la ayuda de aumentos.[8] Las imágenes de alta resolución[9] en los rangos infrarrojo, ultravioleta y de rayos X (Verri & Saunders, 2014) permitieron una investigación más allá del detalle y proporcionaron mapas de distribución preliminares de los fenómenos (por ejemplo, una respuesta particular durante la exposición a la radiación ultravioleta), que podrían ser estudiados con más detalle en fases posteriores. Las imágenes hiperespectrales en el rango visible e infrarrojo (400-1700 nm) proporcionaron mapas de distribución de reflectancia difusa (Pouyet *et al*., 2018), que ayudaron en la identificación química de varios materiales pictóricos, a menudo difíciles de identificar de manera no invasiva.[10] Algunos ejemplos de pigmentos identificados en las obras de Cezanne examinadas incluyen pigmentos históricos, como ultramar, índigo, ocres rojos y amarillos, bermellón y colorantes orgánicos rojos naturales, así como otros pigmentos sintéticos más recientes, como el azul cobalto y el viridiana

[7] For more on the MA-XRF analysis of the Art Institute of Chicago Mummy portraits see: Rachel Sabino, "Gilding the Dead: Mummy Portraits in Roman Egypt", October 23, 2019; published online at https://www.artic.edu/articles/767/gilding-the-dead-mummy-portraits-in-roman-egypt. Accessed on 10/29/2020.

[8] For this study a Keyence VHX-7020 digital microscope equipped with a VH-ZST Dual-Objective zoom lens (20-2000×) was used. The authors are grateful to Keyence for lending their equipment.

[9] High-resolution images were captured using a Sinarback eVolution 86H, equipped with appropriate filters. For details on the filters used see Verri and Saunders (2014).

[10] A Resonon Pika II Pushbroom was used for this study.

[7] Para obtener más información sobre el análisis MA-XRF de los retratos de momias del Art Institute of Chicago, consultar: Rachel Sabino, "Dorando a los muertos: Retratos de momias en el Egipto romano", 23 de octubre de 2019; publicado en línea en https://www.artic.edu/articles/767/gilding-the-dead-mummy-portraits-in-roman-egypt. Consultado el 29/10/2020

[8] Para este estudio se utilizó un microscopio digital Keyence VHX-7020 equipado con una lente de zoom de doble objetivo VH-ZST (20-2000×). Los autores agradecen a Keyence que les prestase su equipo.

[9] Las imágenes de alta resolución se capturaron utilizando un Sinarback eVolution 86H, equipado con los filtros adecuados. Para obtener detalles sobre los filtros utilizados, consultar Verri y Saunders (2014).

[10] Para este estudio se utilizó un Resonon Pika II Pushbroom.

more recent synthetic ones, such as cobalt blue, and viridian (Aceto et al., 2014; Bacci & Picollo, 1996). Alongside hyperspectral imaging, XRF mapping was used to complement and augment results by revealing the presence and distribution of elements, some of which may have related to painting materials not detectable with the other techniques listed above.[11] Finally, data processing played a crucial role in the interpretation of the massive amount of data collected. Well-established methods, such as false-color imaging, provided clues for further targeted investigations by making features otherwise invisible to the naked eye easier to visualize (Aldrovandi et al., 2005). Similarly, advanced statistical analysis of complex datasets, including in this case hyperspectral and X-ray fluorescence data, provided elaborate interpretations of artists' practice (Delaney et al., 2018). In recent years, the field of statistical analysis of complex datasets has expanded exponentially with exciting results and possibilities. Semi-automated processes allowed hyperspectral data to be analyzed and interpreted by reducing its dimensionality to a manageable number and by creating distribution maps of particular painting materials, crucially shedding light on pigment use and application technique. In recent advances championed by NU-ACCESS researchers, notable was the demonstration by Pouyet and co-authors of the advantages of t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE) over Principal Component Analysis (PCA) and other statistical techniques inspired by remote sensing applications (Pouyet et al., 2018). Also, Vermeulen and co-authors discussed the computational benefits of using Uniform Manifold Approximation and

(Aceto *et al*., 2014; Bacci & Picollo, 1996). Junto con las imágenes hiperespectrales, el mapeo con XRF se utilizó para complementar y confirmar los resultados al revelar la presencia y distribución de elementos, algunos de los cuales pueden estar relacionados con materiales pictóricos no detectables con las técnicas enumeradas anteriormente.[11] Finalmente, el procesado de datos jugó un papel crucial en la interpretación de la enorme cantidad de datos recopilados. Métodos bien establecidos, como las imágenes en falso color, proporcionaron claves para investigaciones más específicas al hacer que las características que de otro modo serían invisibles a simple vista fueran más fáciles de visualizar (Aldrovandi *et al*., 2005). De manera similar, el análisis estadístico avanzado de conjuntos de datos complejos, incluyendo en este caso datos hiperespectrales y de fluorescencia de rayos X, proporcionó interpretaciones más elaboradas sobre la práctica del artista (Delaney *et al*., 2018). En los últimos años, el campo del análisis estadístico de conjuntos de datos complejos se ha expandido exponencialmente con interesantes resultados y posibilidades. Los procesos semi-automatizados permiten analizar e interpretar datos hiperespectrales reduciendo su dimensionalidad a un número manejable y creando mapas de distribución de materiales pictóricos particulares, arrojando luz sobre el uso de pigmentos y la técnica de aplicación de manera crucial. Entre los avances más recientes defendidos por los investigadores de NU-ACCESS, cabe destacar la demostración de Pouyet y coautores sobre las ventajas de la agrupación de vecinos estocásticos distribuidos en t (t-SNE) sobre el análisis de componentes principales (PCA) y otras técnicas estadísticas inspiradas en la teledetección aplicada (Pouyet *et al*., 2018). Además, Vermeulen y sus coautores discutieron los beneficios computacionales de usar la la técnica de reducción de dimensionalidad no lineal conocida como aproximación

[11] This is for example the case for Prussian blue, which shows a strong but not particularly distinctive absorption in the 400-1000 nm range; however, absorption data combined with spatial information on the presence of iron and potassium can result in its non-invasive identification.

[11] Este es, por ejemplo, el caso del azul de Prusia, que muestra una absorción fuerte pero no particularmente distintiva en el rango 400-1000 nm; sin embargo, los datos de absorción combinados con información espacial sobre la presencia de hierro y potasio pueden resultar en su identificación no invasiva.

Projection for Dimension Reduction (UMAP) over t-SNE (Vermeulen et al., 2021).

Figure 3 shows the application of this multi-pronged methodology to the study of *The Vase of Tulips*, painted by Paul Cézanne around 1890. The background of the painting was of particular interest; the visible image (Fig. 3A) showed a relatively homogeneous cyan hue of varying brightness. However, the infrared false-color image showed some areas as pink-red (Fig. 3B), while others as blue, indicating the presence of pigments with different reflective properties in the infrared range.[12] A magnified detail of one of the areas of the background (Fig. 3C) revealed that a seemingly monochrome cyan hue was in fact the product of a complex mixture of blue, green, red and white pigments. Hyperspectral data was used to further clarify this difference and UMAP data analysis provided an initial assessment of the abundance and distribution of painting materials. Reflectance-absorption spectroscopy of the area that appeared red in the false-color image (Fig. 3B) revealed the presence of ultramarine and viridian (Fig. 3D) (Aceto et al., 2014; Delaney et al., 2018). Both pigments showed high reflectance in the infrared range, hence the red color in the false-color image. The XRF map of chromium (Fig. 3E) confirmed the use of a small amount of the chromium-based pigment viridian in the background–right side of the painting, while the XRF map of zinc (Fig. 3F) indicated the likely use of zinc white to lighten the color. By contrast, areas that appeared blue in the false color image showed the presence of arsenic and copper, suggesting the use of an arsenite pigment, such as emerald or Scheele's green. These areas also contained a blue pigment, probably artificial ultramarine.

[12] An infrared false-color image shows the infrared reflectance properties of a painted surface with a red color; the brightness of the red component in the image is proportional to the reflective properties of the surface.

y proyección de colector uniforme (UMAP, son sus siglas en inglés) sobre t-SNE (Vermeulen *et al*., 2021).

La Figura 3 muestra la aplicación de esta metodología multifacética en el estudio de *The Vase of Tulips*, pintado por Paul Cézanne cerca de 1890. El fondo del cuadro es de particular interés; la imagen visible (Fig. 3A) muestra un tono cian relativamente homogéneo de brillo variable. Sin embargo, la imagen infrarroja en falso color muestra algunas áreas en un tono rosa-rojo (Fig. 3B), mientras que otras como el azul, indicaban la presencia de pigmentos con diferentes propiedades reflectantes en el rango infrarrojo.[12] El examen en detalle de una de las áreas del fondo (Fig. 3C) reveló que el tono cian aparentemente monocromático era de hecho el producto de una compleja mezcla de pigmentos azules, verdes, rojos y blancos. Para entender mejor estas diferencias se utilizaron datos hiperespectrales y el análisis de datos con UMAP proporcionó una evaluación inicial de la abundancia y distribución de los materiales pictóricos. La espectroscopía de reflectancia-absorción del área con aspecto rojo en la imagen en falso color (Fig. 3B) reveló la presencia de ultramar y viridiana (Fig. 3D) (Aceto *et al*., 2014; Delaney *et al*., 2018). Ambos pigmentos mostraron una alta reflectancia en el rango infrarrojo, de ahí el color rojo en la imagen de falso color. El mapa XRF obtenido para el cromo (Fig. 3E) confirmó el uso de una pequeña cantidad del pigmento a base de cromo, Viridiana, en el lado derecho del fondo. Mientras que el mapa XRF del zinc (Fig. 3F) indicó el uso probable de blanco de zinc para aclarar el color. Por el contrario, las áreas que parecían azules en la imagen en falso color muestran la presencia de arsénico y cobre, lo que sugiere el uso de un pigmento de arsenito, como esmeralda o el verde de Scheele. Estas áreas también contienen un pigmento azul, probablemente ultramarino artificial. Curiosamente, el mapa XRF del cobalto (Fig. 3G),

[12] Una imagen infrarroja de falso color muestra las propiedades de reflectancia infrarroja de una superficie pintada con un color rojo; el brillo del componente rojo en la imagen es proporcional a las propiedades reflectantes de la superficie.

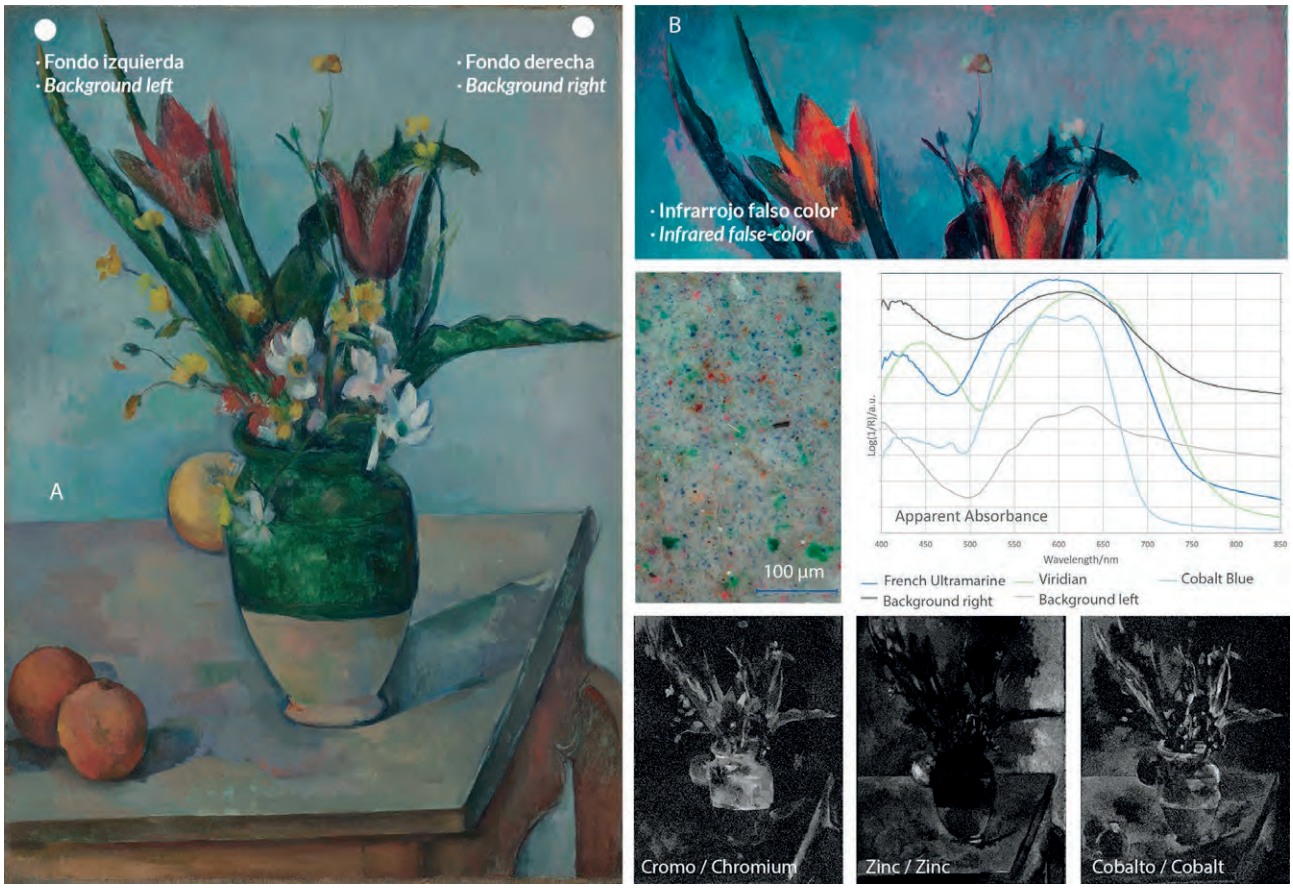


Figure 3 | Paul Cézanne, *The Vase of Tulips*, c. 1890, oil on canvas, 59.6×42.3 cm, Mr. and Mrs. Lewis Larned Coburn Memorial Collection, The Art Institute of Chicago (1933.423). (A): visible image; (B): infrared false-color image; (C): magnified detail showing the microscopic composition of the area Background right, as indicated in (A); (D): apparent absorbance of two areas, as indicated in (A); (E-G): XRF maps of chromium, zinc and cobalt.

Figura 3 | Paul Cézanne, *Jarrón de tulipanes*, c. 1890, óleo sobre lienzo, 59,6×42,3 cm, Sr. y Sra. Lewis Larned Coburn Memorial Collection, The Art Institute of Chicago (1933.423). (A): imagen visible; (B): imagen infrarroja en falso color; (C): detalle ampliado que muestra la composición microscópica del área de fondo a la derecha, como se indica en (A); (D): absorbancia aparente de dos áreas, como se indica en (A); (E-G): Mapas XRF de cromo, zinc y cobalto.

Interestingly, the XRF map of cobalt (Fig. 3G), as well as the hyperspectral data, revealed the use of another blue pigment, cobalt blue, employed on the left hand side of the background. The red particles visible in Figure 3C were identified as vermilion with XRF analysis. Through this work, involving a high–level interdisciplinary, iterative and

así como los datos hiperespectrales, revelaron el uso de otro pigmento azul, azul cobalto, empleado en el lado izquierdo del fondo. El análisis con XRF de las partículas rojas visibles en la Figura 3C se identificaron como bermellón. A través de este trabajo, que involucró un enfoque interdisciplinario, iterativo y colaborativo de alto nivel, se investigó y mapeó el uso ciertamente complejo

collaborative approach, the rather complex use of pigments in Cézanne's works were investigated and fully mapped without removing any samples, revealing that similar hues were achieved through the use of a variety of pigments, making a carefully constructed work of art appear deceptively simple.

The NU-ACCESS hyperspectral imaging set-up, combined with point-XRF analysis and Raman microspectroscopy, was also used for the characterization of pigments in the watercolor entitled *Two Old Men beside a Sled Bearing the Coats of Arms of Amsterdam and Utrecht*, 1620/33 by the Dutch artist Hendrick Avercamp (1585-1634) in the collection of the Art Institute of Chicago. This investigation led to the discovery of the extensive use of finely ground smalt mixed with small amounts of carbon black and warmer touches of vermilion and red lake in the cool winter sky, precisely as described a century later in a painter's manual as the specific paint mixture to be used to capture the essence of a cold and crisp winter sky in the Low Countries. Results of this work were included in the publication "*Rubens, Rembrandt and Drawing in the Golden Age*" (Lobis et al., 2019) to accompany the exhibition of the same name at the Art Institute of Chicago (September 28, 2019–January 5, 2020). The volume was intended as a collection catalog for the museum, but also as an essential introductory text to the art historical study of Dutch and Flemish drawings in the 17th century. Including the scientific analysis of materials enabled by NU-ACCESS in the book is an important sign that this interdisciplinary methodology of study is increasingly considered a foundational method of inquiry for art historians, as much as other well-established approaches. Because hyperspectral and MA-XRF data can be presented in graphic form that allow a direct comparison with visual images of the artwork, it is more conducive to interdisciplinary dialogue than other, more visually abstract forms of scientific

de pigmentos en las obras de Cézanne sin tener que tomar ninguna muestra, revelando que se consiguen tonos similares mediante el uso de una variedad de pigmentos, y logrando que una obra de arte cuidadosamente construida parezca engañosamente simple.

Esta configuración de NU-ACCESS que combina el análisis de imagen hiperespectral con análisis de XRF en puntos seleccionados y microspectroscopía Raman, también se utilizó para la caracterización de pigmentos en la acuarela titulada *Two Old Men beside a Sled Bearing the Coats of Arms of Amsterdam and Utrecht*, 1620/33 del artista holandés Hendrick Avercamp (1585-1634) en la colección del Art Institute of Chicago. Esta investigación condujo al descubrimiento del amplio uso de esmalte finamente molido mezclado con pequeñas cantidades de negro de carbón y toques más cálidos de bermellón y laca roja en el frío cielo invernal, precisamente como se describe un siglo después en un manual de pintor como la mezcla de pintura específica para capturar la esencia de un cielo de invierno frío y limpio en los Países Bajos. Los resultados de este trabajo se incluyeron en la publicación "*Rubens, Rembrandt and Drawing in the Golden Age*" (Lobis *et al*., 2019) para acompañar la exposición del mismo nombre en el Art Institute of Chicago (28 de septiembre de 2019 - 5 de enero de 2020). El volumen fue concebido como un catálogo de colección para el museo, pero también como un texto introductorio esencial para el estudio histórico del arte de los dibujos holandeses y flamencos en el siglo XVII. Incluir los resultados del análisis científico habilitados por UN-ACCESS sobre los materiales en el libro es una señal importante de que esta metodología de estudio interdisciplinar se considera cada vez más un método de investigación fundamental para los historiadores de arte, al mismo nivel que otros enfoques plenamente establecidos. Dado que los datos hiperespectrales y de MA-XRF pueden presentarse de forma gráfica y ello permite una comparación directa con imágenes visuales de la obra de arte, es más propicio para el diálogo interdisciplinar que otras

data: a marked advantage for publications in the humanities.

Before, During and After

The impact and benefits of the external proposal system go well beyond the individual institution that submits the proposal. Once ideas are cultivated in the university ecosystem, often unexpected and creative synergies ensue. For example, a project submitted by the Georgia O'Keeffe Museum in Santa Fe in 2014 initially focused on identifying the reason for the occurrence of protrusions likely connected to the formation of metal soaps in a number of the artist's paintings, observed during O'Keeffe's lifetime. The Center's work with the museum subsequently spurred the development of a new computational imaging technique (UV-induced luminescence photometric stereo) to document and monitor such protrusions (Salvant et al., 2019). The work initiated via this external proposal led three years later to the successful submission of an NEH-Research and Development grant to computationally enhance the piloted imaging technique to provide semi-quantitative evaluation of protrusion formation over time and characterize the microchemistry of metal carboxylate soaps in O'Keeffe's works[13] (Ortiz Miranda et al., 2020). Working with the Northwestern University's McCormick School of Engineering, the Center was then able to translate this prototype, experimental technology into practice by developing and patenting an app for iPad, or other consumer tablets, to make quantitative surface shape measurements of works of art, using a metrological technique known as deflectometry (Willomitzer et al., 2020) (Fig. 4).

formas de datos científicos visualmente más abstractos: una ventaja significativa para las publicaciones en las humanidades.

Antes, durante y después

El impacto y los beneficios del sistema de propuestas externas van mucho más allá de la institución individual que presenta la propuesta. Una vez que las ideas se conciben en el ecosistema universitario, a menudo surgen sinergias inesperadas y creativas. Por ejemplo, un proyecto presentado por el Museo Georgia O'Keeffe en Santa Fe en 2014 que se centraba inicialmente en identificar el motivo de la aparición de protuberancias probablemente relacionadas con la formación de jabones metálicos en varias de las pinturas del artista, observadas en la obra de O'Keeffe. El trabajo del Centro con el museo estimuló posteriormente el desarrollo de una nueva técnica de imágenes computacionales (estéreo fotométrico de luminiscencia inducida por UV) para documentar y monitorizar tales protuberancias (Salvant *et al*., 2019). El trabajo iniciado a través de esta propuesta externa condujo tres años más tarde a la presentación exitosa de una subvención de NEH-Investigación y Desarrollo para mejorar computacionalmente la técnica de imagen piloto para proporcionar una evaluación semi-cuantitativa de la formación de protuberancias a lo largo del tiempo y la caracterización micro-química de los jabones de carboxilato metálico en obras de O'Keeffe[13] (Ortiz Miranda *et al*., 2020). Trabajando en colaboración con la McCormick School of Engineering de la Northwestern University, el Centro pudo trasladar este prototipo, tecnología experimental a la práctica mediante el desarrollo y la patente de una aplicación para iPad u otras tabletas de consumo, para realizar mediciones cuantitativas de la forma de la superficie de las obras de arte, utilizando

[13] The project was called "Metal Soap Protrusions on Georgia O'Keeffe's Paintings: Establishing a New Quantitative Imaging Paradigm for Linking Scientific Research and Preservation" (NEH grant PR-258900-18; 1/1/2018 – 12/31/2020) and had Dale Kronkright, Head of Conservation at the O'Keeffe Museum, as co-investigator together with NU-ACCESS and Northwestern University PIs.

[13] El proyecto se denominó "Protuberancias de jabón metálico en las pinturas de Georgia O'Keeffe: establecimiento de un nuevo paradigma de imágenes cuantitativas para vincular la investigación científica y la preservación" (subvención NEH PR-258900-18; 1/1/2018 - 12/31/2020) y tuvo a Dale Kronkright, Jefe de Conservación en el Museo O'Keeffe, como co-investigador junto con NU-ACCESS y los investigadores principales de la Universidad Northwestern.

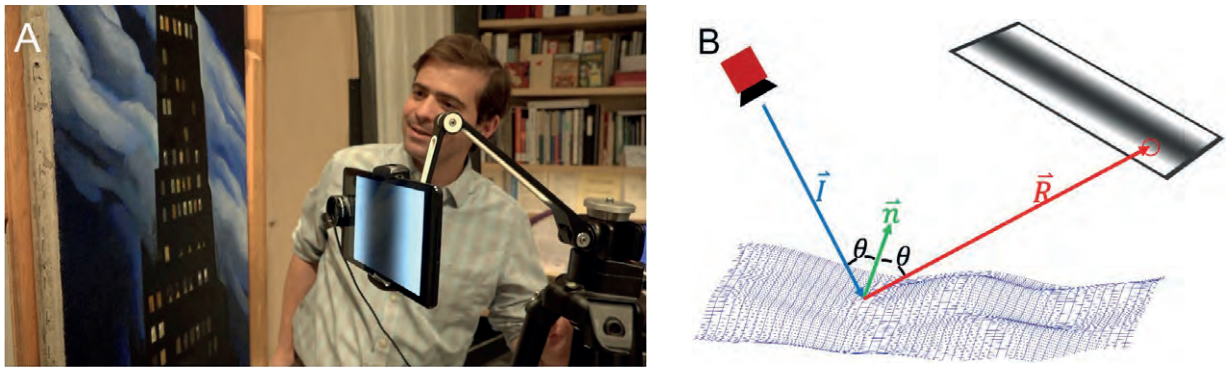


Figure 4 | A) NU-ACCESS faculty affiliate, Professor O. Cossairt, using the iPad deflectometry app developed by NU-ACCESS and the Northwestern's Computational Imaging Lab at the O'Keeffe Museum in Santa Fe, New Mexico. B) Schematic diagram of image capture with structured light for surface metrology.

Figura 4 | A) Profesor O. Cossairt, afiliado de la facultad NU-ACCESS, usando la aplicación de deflectometría para iPad desarrollada por NU-ACCESS y el Laboratorio de Imágenes Computacionales de Northwestern en el Museo O'Keeffe en Santa Fe, Nuevo México. B) Diagrama esquemático de captura de imágenes con luz estructurada para metrología de superficie.

Deflectometry is a computational imaging method that employs structured illumination to measure the surface shape of specularly reflecting materials (like polished metal, glass, varnish). Using off-the-shelf LCD screens sinusoidal patterns of light are projected onto objects and the reflected light is detected using machine vision cameras.[14]

This model has had a meaningful impact on students and fills a unique niche that is highly appealing for universities that are trying to straddle the divide between the sciences and the humanities on their campuses. For example, following the above research, Center staff developed a workshop on deflectometry that was offered to students

una técnica metrológica conocida como deflectometría (Willomitzer *et al*., 2020) (Fig. 4). La deflectometría es un método de imágenes computacionales que emplea iluminación estructurada para medir la forma de la superficie de materiales reflectantes de forma especular (como metal pulido, vidrio, barniz). Utilizando pantallas LCD disponibles en el mercado, se proyectan patrones sinusoidales de luz sobre los objetos y la luz reflejada se detecta mediante cámaras de visión artificial.[14]

Este modelo ha tenido un impacto significativo en los estudiantes ya que es muy atractivo y aporta a llenar el vacío para las universidades que están tratando de superar la división entre las ciencias y las humanidades en sus campus. Por ejemplo, siguiendo la investigación

[14] The software developed through the NEH proposal can be found at the NU-ACCESS Github as a beta release: https://github.com/NU-ACCESS/GhostScan. Named after Georgia O'Keeffe's Ghost ranch in New Mexico, the software is a Jupyter Notebook that links to an open-source Python library, written by the Center's team, which integrates any generic camera and screen hardware for imaging. An open source plugin for Fiji (ImageJ) was also developed to measure surface shape. This plugin can be found here: https://github.com/NU-ACCESS/ImageJ-Photometric-Stereo-Tools.

[14] El software desarrollado a través de la propuesta de NEH se puede encontrar en NU-ACCESS Github como versión beta: https://github.com/NU-ACCESS/GhostScan. Nombrado en honor al rancho Ghost de Georgia O'Keeffe en Nuevo México, el software es un Jupyter Notebook que se vincula a una biblioteca de Python de código abierto, escrita por el equipo del Centro, que integra cualquier cámara genérica y hardware de pantalla para imágenes. También se desarrolló un complemento de código abierto para Fiji (ImageJ) para medir la forma de la superficie. Este complemento se puede encontrar aquí: https://github.com/NU-ACCESS/ImageJ-Photometric-Stereo-Tools.

from two universities in Chicago (Northwestern University and the University of Chicago) as well as Art Institute of Chicago conservators and scientists, extending the technique and app to capture and document the shape and morphology of surfaces of a wide range of works of art. The workshop was generative in illustrating the process of developing innovative tools for multi-disciplinary research, and stimulated participants (both from the humanities and the sciences) to think about optics and how they could use this new tool in their own art historical research.

Teaching Through Diagnostics

Developing a Pedagogy of Interdisciplinarity

Art is inspirational, and its value as an educational tool has enormous potential to bring undergraduate and graduate students together from diverse academic backgrounds (Smith, 2016). Academia is a locus of training and museums afford access to original objects to connect socio-emotional experiences with inquiry.

Within the scope of NU-ACCESS, new pedagogical approaches were developed through objects-based learning with the aim to teach more effectively across disciplines, in particular in engineering and the humanities (Sochacka et al., 2016). With this work, a strong culture of collaboration is created between museums and academic practitioners in the area of enhanced materials-based scholarship for art history and conservation. To date, NU-ACCESS has developed several courses that address the role of scientific investigation of the production and use of art and artifacts across time and space. As a capstone to courses offered, students have received first-hand experience in examining works of art and have

anterior, el personal del Centro desarrolló un taller sobre deflectometría que se ofreció a estudiantes de dos universidades de Chicago (Northwestern University y University of Chicago), así como a conservadores y científicos del Art Institute of Chicago, ampliando la técnica y su aplicación, para capturar y documentar la forma y morfología de superficies de una amplia gama de obras de arte. El taller permitió generar sinergias al ilustrar el proceso de desarrollo de herramientas innovadoras para la investigación multidisciplinar, y estimuló a los participantes (tanto de las humanidades como de las ciencias) a reflexionar sobre la óptica y cómo podrían utilizar esta nueva herramienta en su propia investigación sobre historia del arte.

Enseñanza mediante el diagnóstico

Desarrollar una pedagogía de la interdisciplinariedad

El arte es inspirador y su valor como herramienta educativa tiene un enorme potencial para reunir a estudiantes de grado y máster con diferente formación previa (Smith, 2016). La academia es un lugar de formación y los museos ofrecen acceso a objetos originales para conectar las experiencias socioemocionales con la indagación.

Dentro del alcance de NU-ACCESS, se desarrollaron nuevos enfoques pedagógicos a través del aprendizaje basado en objetos con el objetivo de enseñar de manera más efectiva en todas las disciplinas, en particular en ingeniería y humanidades (Sochacka *et al*., 2016). Con este trabajo, se crea una fuerte cultura de colaboración entre los museos y los profesionales académicos generando mejores becas en el este campo inspiradas por los materiales para la historia del arte y la conservación. Hasta la fecha, NU-ACCESS ha desarrollado varios cursos que abordan el papel de la investigación científica sobre la producción y el uso de arte y objetos a través del tiempo y el espacio. Como culminación de

collected meaningful scientific data to aid in art historical inquiries. This approach was epitomized by the undergraduate seminar entitled "Materials Science and Socioeconomics of Portrait Mummies from Ancient Fayum" developed by Marc Walton, in collaboration with Taco Terpstra (Assistant Professor of Classics and History, Northwestern University) and Essi Rönkkö (Associate Curator of Collections at Northwestern's Block Museum). Stemming from a NU-ACCESS research project launched in 2014 with the Phoebe-Hearst Museum of Art on the University of California, Berkeley campus to study the techniques and materials of Graeco-Roman mummy portraits (Salvant et al., 2018), Terpstra and Walton designed a seminar in which Northwestern students studied and analyzed these objects, contributing to the curation of the exhibition "Paint the Eyes Softer" (Block Museum of Art, January 13 - April 22, 2018). Students from various majors including materials science, environmental and civil engineering, chemistry, classics, art history, and radio/TV/film studied a Roman period mummy using both scientific approaches and critical historical enquiry. The students produced a range of didactic material that was directly integrated into the exhibition, including an original soundscape and an augmented reality experience that allowed visitors to visualize in real time the computed tomography (CT) and synchrotron scanning of the child mummy that was the exhibition's centerpiece, using a tablet pointed towards the archaeological object (Fig. 5). The class, exhibition, and mummy received national attention, with stories featured on Public Broadcasting Service (PBS), in *The Chicago Tribune* and *The Washington Post*, and in the *Newsweek* and *Forbes* magazines, as well as globally, with a presence on the BBC and in the *Times* magazine (London) among others.

los cursos ofrecidos, los estudiantes han recibido experiencia de primera mano en el examen de obras de arte y han recopilado datos científicos significativos para ayudar en las investigaciones sobre historia del arte. Este enfoque fue personificado por el seminario de grado titulado "Materials Science and Socioeconomics of Portrait Mummies from Ancient Fayum" desarrollado por Marc Walton, en colaboración con Taco Terpstra (profesor asistente de clásicos e historia, Northwestern University) y Essi Rönkkö (comisario asociado de colecciones en el Northwestern's Block Museum). A partir de un proyecto de investigación de NU-ACCESS lanzado en 2014 con el Phoebe-Hearst Museum of Art en la University of California, en el campus de Berkeley para estudiar las técnicas y materiales de los retratos de momias grecorromanas (Salvant *et al*., 2018), Terpstra y Walton diseñaron un seminario en el que los estudiantes de Northwestern estudiaban y analizaban estos objetos, contribuyendo al comisariado de la exposición "Paint the Eyes Softter" (Block Museum of Art, 13 de enero - 22 de abril de 2018). Los estudiantes de varias especialidades, incluidas ciencias de los materiales, ingeniería ambiental y civil, química, clásicos, historia del arte y radio / televisión / cine estudiaron una momia de la época romana utilizando enfoques científicos y una investigación histórica crítica. Los estudiantes produjeron una variedad de material didáctico que se integró directamente en la exposición, incluido un paisaje sonoro original y una experiencia de realidad aumentada que permitió a los visitantes visualizar en tiempo real la tomografía computarizada (CT) y el escaneo sincrotrón de la momia infantil que era el centro de la exposición, utilizando una *tablet* proyectada hacia el objeto arqueológico (Fig. 5). La clase, la exposición y la momia recibieron atención nacional, con historias presentadas en *Public Broadcasting Service* (PBS), en *The Chicago Tribune* y *The Washington Post*, y en las revistas *Newsweek* y *Forbes*, así como a nivel mundial, con presencia en la BBC y en la revista *Times* (Londres) entre otros.

Figure 5 | A) NU-ACCESS co-Director, Marc Walton, works with a student on a Roman-Egyptian portrait Mummy. B) An iPad app was developed by students in a course taught by Walton to visualize the skeletal remains inside the wrappings.

Figura 5 | A) El codirector de NU-ACCESS, Marc Walton, trabaja con un estudiante en un retrato de una momia romano-egipcia. B) Los estudiantes desarrollaron una aplicación para iPad en un curso impartido por Walton para visualizar los restos óseos dentro del vendaje.

As represented by this case study, teaching at the interface of science and art engages students in creative aspects of both engineering and the humanities that can be further augmented through exhibitions to reach a very broad audience, creating lasting life experiences at every level.

Training the Next Generation

The Center is in an excellent position to mentor the next generation of researchers to think beyond traditional intellectual domains, and with significant depth, about how the humanities and physical sciences can work together for the betterment of human understanding. The field of scientific research in the arts, or "heritage science", has gained incredible momentum in the 21st century and is experiencing a level of growth and sophistication that is unprecedented. Yet, new generations of humanists need to be trained and educated not only in the methodologies and results of scientific inquiry, but also, and most importantly, in the collaboration and co-creation of knowledge, which is a fundamental practice of scientific research.

The Center is also engaged in broadening opportunities to individuals coming from every economic, social, and racial background, which is a national priority in the United States. The Center has had a good record in the past few years of recruiting and training Black, Indigenous, People of Color (BIPOC) postdocs and students. At the time of writing the Center's diverse roster includes an African American PhD student in Art History who is supervised jointly with NU-ACCESS; one postdoc from Puerto Rico and one postdoc who graduated from a Historically Black College and University (HBCU). Likewise, one of the NSF-funded programs, in which summer research experiences in the Netherlands were provided for students, inspired an Arab-American student to pursue a career in conservation science and land a prestigious fellowship at the

Como se representa en este caso de estudio, la enseñanza en la interfaz ciencia-arte involucra a los estudiantes en aspectos creativos tanto de la ingeniería como de las humanidades, algo que puede potenciarse aún más a través de exposiciones para llegar a un público más amplio, creando experiencias de vida duraderas a todos los niveles.

Formando a la próxima generación

El Centro está en una excelente posición para guiar a la próxima generación de investigadores más allá de los dominios intelectuales tradicionales, y con una profundidad significativa acerca de cómo las humanidades y las ciencias físicas pueden trabajar juntas para mejorar la comprensión humana. El campo de la investigación científica en las artes, o "ciencia del patrimonio", ha ganado un impulso increíble en el siglo XXI y está experimentando un nivel de crecimiento y sofisticación sin precedentes. Sin embargo, es necesario formar y educar a las nuevas generaciones de humanistas no solo en las metodologías y los resultados de la investigación científica, sino también, y lo más importante, en la colaboración y co-creación del conocimiento, que es una práctica fundamental de la investigación científica.

El Centro también se dedica a ampliar las oportunidades para personas procedentes de diferentes realidades económicas, sociales y raciales, algo que es una prioridad nacional en los Estados Unidos. El Centro ha tenido un buen historial en los últimos años de reclutamiento y capacitación de postdoctorados y estudiantes negros, indígenas, de la gente de color (BIPOC). Al momento de escribir este artículo, la diversa lista del Centro incluye a un estudiante afroamericano de doctorado en Historia del Arte que es supervisado conjuntamente con NU-ACCESS; un postdoctorado de Puerto Rico y un postdoctorado que se graduó del Historically Black College and University (HBCU). Del mismo modo, uno de los programas financiados por la NSF, con el que se proporcionan experiencias de investigación de verano a los estudiantes en los Países Bajos, inspiró a un

Museum of Modern Art, New York, and led a Latin student to attend the University of Minnesota in Materials Science in her pursuit of conservation science as a career. The Center wants to build on this commitment to bolster preparedness for and awareness of the field of heritage science, which is still relatively unknown in the US, compared to Europe, and build early-career networks for people of color as well as those from economically disadvantaged backgrounds. Ultimately, the Center wishes to offer a program of research and study that would pave the way for these students to enter graduate school in art conservation, conservation science and engineering, and the workforce beyond.

Metrics for Success

Throughout its history, Center's success has been measured based on the following metrics:

1) its academic achievements: scientific publications, contributions to museum exhibitions and catalogs; new research advances seeded; the development of portable instruments, and the novel applications of analytical techniques;

2) service to the museum community through its competitive outside project grants;

3) innovation in teaching and training;

4) student research papers that indicate greater understanding of the importance of their research to interpreting cultural heritage materials and preventing the deterioration of works of art;

estudiante árabe-estadounidense a seguir una carrera en ciencias de la conservación y obtener una prestigiosa beca en el Museum of Modern Art, New York y llevó a una estudiante latina a cursar Ciencia de Materiales en la University of Minnesota en su búsqueda de la ciencia de la conservación como carrera. El Centro quiere aprovechar este compromiso para reforzar la preparación y el conocimiento del área de la ciencia del patrimonio, que todavía es relativamente desconocido en los EEUU, en comparación con Europa, y construir redes de profesionales emergentes para personas de color y de entornos económicamente desfavorecidos. En última instancia, el Centro desea ofrecer un programa de investigación y estudio que allane el camino para que estos estudiantes ingresen a la escuela de posgrado en conservación de arte, ciencias de la conservación e ingeniería, y en el posterior mercado laboral.

Métricas para el éxito

A lo largo de su historia, el éxito del Centro se ha medido en función de las siguientes métricas:

1) sus logros académicos: publicaciones científicas, contribuciones a exposiciones y catálogos de museos; implementación de nuevos avances en la investigación; el desarrollo de instrumentos portátiles y las nuevas aplicaciones de técnicas analíticas;

2) servicio a la comunidad de museos a través de subvenciones competitivas para proyectos externos;

3) innovación en la enseñanza y la formación;

4) trabajos de investigación de los estudiantes que muestran una mayor comprensión de la importancia de su investigación para interpretar los

5) the Center's ability to recruit at least a portion of its students each year from underrepresented minorities (including women in engineering) into the program;

6) media coverage and outreach through NSF-funded Art+Science collaborations with the department of Learning and Public Engagement at the Art Institute of Chicago;

7) additional funds raised by drawing greater attention to the value of cross-fertilization between the sciences and the humanities fostered by NU-ACCESS on campus and beyond;

8) international research collaborations.

Overall, the experience described here confirms that bringing science from the University to the art museum effectively creates a web of interconnected ecosystems where the final achievements are invariably much more than the sum of their parts.

Conclusions

The scientific study of cultural heritage, in its broader sense, allows a better understanding and protection of diverse human identities through the understanding and preservation of the world's material culture. This study requires using both established techniques and novel methods for non-invasive or minimally invasive analysis at multiple length scales, working with objects that are irreplaceable, heterogeneous, and often multilayered. Heritage scientists must therefore always push the boundaries of their fields to develop new diagnostic methods, for example, new non-invasive imaging approaches and new sampling procedures for extant imaging and scientific analysis techniques.

materiales del patrimonio cultural y prevenir el deterioro de las obras de arte;

5) capacidad del Centro para reclutar, cada año, al menos una parte de sus estudiantes de minorías subrepresentadas (incluidas las mujeres en ingeniería) en el programa;

6) cobertura de los medios y difusión a través de Arte+Ciencia financiadas por NSF en colaboración con el departamento de Aprendizaje y Participación Pública del Art Institute of Chicago;

7) recaudación de fondos adicionales al hacer más llamativo el valor de la fertilización cruzada entre las ciencias y las humanidades fomentada por NU-ACCESS en el campus y más allá;

8) colaboraciones internacionales de investigación.

En general, la experiencia descrita aquí confirma que llevar la ciencia de la Universidad al museo de arte crea efectivamente una red de ecosistemas interconectados donde los logros finales son invariablemente mucho más que la suma de sus partes.

Conclusiones

El estudio científico del patrimonio cultural, en su sentido más amplio, permite una mejor comprensión y protección de las diversas identidades humanas mediante la comprensión y la preservación de la cultura material del mundo. Este estudio requiere el uso de técnicas establecidas y métodos novedosos para el análisis no invasivo o mínimamente invasivo en múltiples escalas de longitud, trabajando con objetos que son insustituibles, heterogéneos y, a menudo, de múltiples capas. Por lo tanto, los científicos del patrimonio siempre deben traspasar los límites de sus campos para desarrollar nuevos métodos de diagnóstico, por ejemplo, nuevos enfoques

Only major research universities, together with the larger, research-oriented cultural heritage institutions and networks, have the capacity to meet these research-intensive requirements, with access to both the staff resources and laboratories needed to advance this level of heritage science research. Thus, well-resourced research universities have a responsibility to contribute to scientific research on cultural heritage. Unburdened by the demands of exhibitions, treatment, and collection cataloguing schedules that are typical of museums' operations, research universities are well poised to be the catalysts of technological innovation, with the potential to transform the field. On the other hand, academic research should avoid the risk of extricating the interests of fundamental scientific research from the actual needs of art and archaeological artifacts by working in isolation. The inherently cross-disciplinary nature of the research questions posed by historical and artistic artifacts requires extensive collaboration among scientists, conservators, art historians, and other heritage professionals. Productive partnerships between museums and university scientists must be established and this vision is at the core of NU-ACCESS. Forging research alliances with other museums and institutions not only provides a service to the field of heritage science and art history, but also firmly grounds the scientific research carried out by NU-ACCESS in the real needs of collection objects. In other words, cultural heritage collections are an essential element for inspiration and the main scientific driver for the Center's research.

Since its establishment in 2012, the Center has been committed to making scientific analyses of the world's shared cultural patrimony accessible to a diverse array of cultural heritage institutions, individual scholars, and students. By taking a deep dive into understanding objects presented to the Center, detailed case studies have been produced

de imágenes no invasivas y nuevos procedimientos de muestreo para las técnicas existentes tanto de análisis científico como de imágenes.

Solo las principales universidades de investigación, junto con las instituciones y redes de patrimonio cultural más grandes y orientadas a la investigación, tienen la capacidad para cumplir con estos requisitos de investigación intensiva, con acceso tanto a los recursos de personal como a los laboratorios necesarios para avanzar en este nivel de investigación en ciencias del patrimonio. Por lo tanto, las universidades de investigación que cuentan con recursos suficientes tienen la responsabilidad de contribuir a la investigación científica sobre el patrimonio cultural. Liberadas de las exigencias de las exposiciones, el tratamiento y los programas de catalogación de colecciones que son típicas de las operaciones de los museos, las universidades de investigación están bien preparadas para ser los catalizadores de la innovación tecnológica, con el potencial de transformar la disciplina. Por otro lado, la investigación académica debe evitar el riesgo de desvincular los intereses de la investigación científica fundamental de las necesidades reales del arte y los objetos arqueológicos trabajando de forma aislada. La naturaleza inherentemente interdisciplinar de las preguntas de investigación planteadas por los objetos históricos y artísticos requiere una amplia colaboración entre científicos, conservadores, historiadores del arte y otros profesionales del patrimonio. Se deben establecer asociaciones productivas entre museos y científicos universitarios y esta visión es el núcleo de NU-ACCESS. Forjar alianzas de investigación con otros museos e instituciones no solo proporciona un servicio al campo de la ciencia del patrimonio y la historia del arte, sino que también fundamenta firmemente la investigación científica realizada por NU-ACCESS en las necesidades reales de los objetos de colección. En otras palabras, las colecciones del patrimonio cultural son un elemento esencial de inspiración y el principal motor científico de la investigación del Centro.

that form an invaluable resource for many institutions and individuals beyond NU-ACCESS' immediate network. As the Center has matured within the McCormick School of Engineering at Northwestern University, it has naturally extended the original mandate to expose engineering students to concrete ways that the humanities can help make them better scientists and drive technology to the next level. Likewise, humanities students have sharpened their intellectual skills by learning new scientific approaches toward understanding material culture through the Center. In the nearly ten years of the Center's existence, pipelines have been established to bring science to the cultural heritage world while creating a unique internal environment at Northwestern University for students to explore the humanities through a scientific lens, and at the same time stimulating innovation in data science applied to cultural heritage and the development of new analytical techniques.

Having reached a stage of maturity, the Center is poised to establish itself as a space where new questions can be asked about art through the lens of materials studies, while innovative approaches to materials science and engineering have been fostered through the critical method of art-historical analysis. Only in this way the power of collaboration can be fully harnessed to enable new discoveries that would otherwise be impossible within a single disciplinary domain. A new pedagogy for interdisciplinary training in art and science, as well as recent transformational advances in imaging and data science hold promise for achieving cross-field collaborations that are successful, sustained and generative.

The study of art and archaeological materiality is a global pursuit that requires integration of a diversity of expertise. However, though the field is an exemplar of gender inclusivity in the sciences, it has

Desde su creación en 2012, el Centro se ha comprometido a hacer que el análisis científico del patrimonio cultural que compartimos a nivel mundial sea accesible a un amplio abanico de instituciones de patrimonio cultural, así como a académicos y estudiantes. Al profundizar en la comprensión de los objetos presentados al Centro, se han producido casos de estudio detallados que forman un recurso valiosísimo para muchas instituciones e individuos más allá de la red inmediata de NU-ACCESS. A medida que el Centro ha madurado dentro de la McCormick School of Engineering en Northwestern University, naturalmente ha extendido el mandato original de exponer a los estudiantes de ingeniería a formas concretas en las que las humanidades pueden ayudarles a convertirse en mejores científicos e impulsar la tecnología al siguiente nivel. Así mismo, los estudiantes de humanidades han agudizado sus habilidades intelectuales al aprender nuevos enfoques científicos para comprender la cultura material a través del Centro. En los casi diez años de existencia del Centro, se han establecido canales para llevar la ciencia al mundo del patrimonio cultural mientras se crea un entorno interno único en la Northwestern University para que los estudiantes exploren las humanidades a través de una lente científica y, al mismo tiempo, se estimula la innovación en ciencia de datos aplicada al patrimonio cultural y el desarrollo de nuevas técnicas analíticas.

Habiendo alcanzado una etapa de madurez, el Centro está listo para establecerse como un espacio donde se pueden plantear nuevas preguntas sobre el arte a través de la lente de los estudios de materiales, mientras que los enfoques innovadores de la ciencia y la ingeniería de materiales se han fomentado a través del método crítico del análisis histórico artístico. Solo de esta manera se puede aprovechar completamente el poder de la colaboración para permitir nuevos descubrimientos que de otro modo serían imposibles dentro de un solo dominio disciplinario. Esta nueva pedagogía para la formación interdisciplinar en el arte y la ciencia, así como los recientes avances transformadores en ciencias

remained predominantly white. Through inquiry of artifacts from indigenous groups or from lesser studied places across the globe, the Center could become a portal for engagement of underrepresented communities with both science and the humanities (Barajas-López & Bang, 2018). The wide variety of research projects, collaboration with experts from academia and cultural institutions, and exposure to a diverse range of objects makes NU-ACCESS a remarkable training ground for students and young researchers from all backgrounds, providing ladders to conservation careers through fellowships, internships, and other training opportunities: past interns, postdoctoral fellows and research associates have moved on to positions in museums, national research labs and academia in the United States and abroad.

The success in partnering with the larger cultural heritage community to conduct scientific research in the arts is best expressed by the number of other collaborations sharing similar goals and ambitions that have emerged elsewhere since the Center's founding. In the United States these include, most notably, the Network Initiative for Conservation Science at the Metropolitan Museum of Art (NICS), the Pacific Northwest Consortium for the Science of Cultural Heritage Conservation and the Baltimore-based consortium offering opportunities for scientific research associated with art conservation for diverse cohorts of undergraduate students (SCIART fellowship initiative). These field-changing initiatives are filling the gap between museums' need for scientific analysis and the capacity of conservation scientists to meet demands. Among the University-based centers in the US, the Straus Center for Conservation and Technical Studies at the Harvard Art Museums, the Institute for the Preservation of Cultural Heritage (IPCH) at Yale, the Archaeomaterials group at the University of California, Los Angeles (UCLA), and

de la imagen y los datos son prometedores para lograr colaboraciones exitosas, sostenidas y generadoras de sinergias entre áreas.

El estudio del arte y la materialidad arqueológica es una búsqueda global que requiere la integración de una diversidad de conocimientos. Sin embargo, aunque el área es un ejemplo de inclusión de género en las ciencias, se ha mantenido predominantemente blanca. A través de la investigación de objetos de grupos indígenas o de lugares menos estudiados en todo el mundo, el Centro podría convertirse en un portal para la participación de comunidades subrepresentadas tanto con la ciencia como con las humanidades (Barajas-López & Bang, 2018). La amplia variedad de proyectos de investigación, la colaboración con expertos del mundo académico y las instituciones culturales y la exposición a una amplia gama de objetos hacen de NU-ACCESS un campo de entrenamiento extraordinario para estudiantes e investigadores jóvenes de todos los orígenes, que proporciona una escalera a las carreras de conservación a través de becas y pasantías y otras oportunidades de capacitación: pasantes, becarios postdoctorales y asociados de investigación han alcanzado puestos en museos, laboratorios de investigación nacionales y academias en los Estados Unidos y en el extranjero.

El éxito de la asociación con la comunidad del patrimonio cultural en general para realizar investigaciones científicas en las artes se expresa mejor en el número de otras colaboraciones que comparten objetivos y ambiciones similares que han surgido en otros lugares desde la fundación del Centro. En los Estados Unidos, estos incluyen, en particular, la Iniciativa del Network Initiative for Conservation Science at the Metropolitan Museum of Art (NICS), el Pacific Northwest Consortium for the Science of Cultural Heritage Conservation y el consorcio con sede en Baltimore que ofrece oportunidades para la investigación científica asociada a la conservación del arte para diversos grupos de estudiantes de grado (iniciativa de becas SCIART). Estas iniciativas

the Laboratory for Multiscale Characterization and Materials Design at the Massachusetts Institute of Technology (MIT) are valued peers of NU-ACCESS. Hopefully in the future these centers of excellence will become networked in a national super-structure that will energize, innovate, and sustain the field, and be able to interface with similar European networks for heritage science.

Ultimately, it is the Center's belief that the impact of heterogeneous research methodologies for art diagnosis must be leveraged to open new paths of inquiry, engage students in new endeavors in the humanities, catalyze innovation in the sciences and demonstrate the value of the humanities and science to society through media stories that share research results in a positive and uplifting way.

Acknowledgements

Frank Zuccari, Katherine Faber, Angelica Rudenstine, and Alison Gilchrest were instrumental and visionary in their support of NU-ACCESS since its very beginning.

The Center has grown and thrives because of the energy, dedication and intelligence of Monica Ganio, Alicia McGeachy, Annette Ortiz Miranda, Lindsey Oakley, Gianluca Pastorelli, Emeline Pouyet, Johanna Salvant, Marc Vermeulen and all other previous and current postdocs and research associates, who are thanked for their contributions to the Center's research projects and initiatives.

We are grateful to all our partners in our research projects, at Northwestern University, at the Art Institute of Chicago and at all the institutions visited. In particular, we thank Ludovic Bellot-Gurlet and Virginie Perdrisot for their collaboration on the Picasso's sculpture work; Gloria Groom, Caitlin Haskell, Kim Muir and Robert Lifson for the Cézanne work; and Danielle Duggins, Prof. Maurice

de cambio de área están subsanando la brecha entre la necesidad de análisis científico de los museos y la capacidad de los científicos de la conservación para satisfacer las demandas. Entre los centros universitarios de EEUU, el Straus Center for Conservation and Technical Studies del Harvard Art Museums, el Institute for the Preservation of Cultural Heritage (IPCH) de Yale, el grupo de Arqueomateriales de la University of California, Los Ángeles (UCLA) y el Laboratory for Multiscale Characterization and Materials Design de Massachusetts (MIT) son aliados valiosos de NU-ACCESS. Es de esperar que en el futuro estos centros de excelencia se conecten en red en una superestructura nacional que dinamice, innove y sostenga el área, y sea capaz de interactuar con redes europeas similares para la ciencia del patrimonio.

En última instancia, el Centro cree que el impacto de metodologías de investigación heterogéneas para el diagnóstico del arte debe aprovecharse para abrir nuevos caminos de investigación, involucrar a los estudiantes en nuevos caminos en las humanidades, catalizar la innovación en las ciencias y demostrar el valor de las humanidades y la ciencia a la sociedad a través de historias en los medios que comparten los resultados de la investigación de una manera positiva y edificante.

Agradecimientos

Frank Zuccari, Katherine Faber, Angelica Rudenstine y Alison Gilchrest fueron fundamentales y visionarios en su apoyo a NU-ACCESS desde sus inicios.

El Centro ha crecido y prospera gracias a la energía, la dedicación y la inteligencia de Monica Ganio, Alicia McGeachy, Annette Ortiz Miranda, Lindsey Oakley, Gianluca Pastorelli, Emeline Pouyet, Johanna Salvant, Marc Vermeulen y todos los demás posdoctorados e investigadores asociados anteriores y actuales, a quienes se agradece su contribución a los proyectos e iniciativas de investigación del Centro.

Aalders and the staff at the Van Gogh museum for their work on the Van Gogh project. We are grateful to Ken Sutherland for his contributions to the Center throughout the years and for his critical revision of this manuscript.

Funding from The Andrew W. Mellon Foundation, the National Science Foundation, the National Endowment for the Humanities, and the Lounsbery Foundation is gratefully acknowledged.

Agradecemos a todos nuestros socios en nuestros proyectos de investigación, en la Northwestern University, en el Art Institute of Chicago y en todas las instituciones visitadas. En particular, agradecemos a Ludovic Bellot-Gurlet y Virginie Perdrisot por su colaboración en la obra escultórica de Picasso; Gloria Groom, Caitlin Haskell, Kim Muir y Robert Lifson por la obra de Cézanne; y Danielle Duggins, el profesor Maurice Aalders y el personal del museo Van Gogh por su trabajo en el proyecto Van Gogh. Agradecemos a Ken Sutherland por sus contribuciones al Centro a lo largo de los años y por su revisión crítica de este manuscrito.

Se agradece la financiación de la Fundación Andrew W. Mellon, la Fundación Nacional de Ciencias, la Fundación Nacional para las Humanidades y la Fundación Lounsbery.

References | Bibliografía

Aceto, M., Agostino, A., Fenoglio, G., Idone, A., Gulmini, M., Picollo, M., Ricciardi, P., & Delaney, J.K. (2014). Characterisation of Colourants on Illuminated Manuscripts by Portable Fibre Optic UV-Visible-NIR Reflectance Spectrophotometry. *Analytical Methods*, *6*(5), 1488–1500. https://doi.org/10.1039/c3ay41904e

Aldrovandi, A., Buzzegoli, E., Keller, A., & Kunzelman, D. (2005). Investigation of Painted Surfaces with a Reflected UV False Color Technique. *Proceedings of the 8th International Conference on Non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental heritage*, , May 15-19 2005, *Lecce*, *Italy*.

Bacci, M., & Picollo, M. (1996). Non-Destructive Spectroscopic Detection of Cobalt (II) in Paintings and Glass. *Studies in Conservation*, *41*(3), 136–44. https://doi.org/10.1179/sic.1996.41.3.136

Barajas-López, F., & Bang, M. (2018). Indigenous Making and Sharing: Claywork in an Indigenous STEAM Program. *Equity & Excellence in Education*, *51*(1),7–20. https://doi.org/10.1080/10665684.2018.1437847

Bewer, F.G. (2010). *A Laboratory for Art: Harvard's Fogg Museum and the Emergence of Conservation in America, 1900-1950*. Harvard Art Museum; Yale University Press.

Brosseau, C.L., Gambardella, A., Casadio, F., Grzywacz, C.M., Wouters, J., & Van Duyne, R.P. (2009). Ad-Hoc Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Methodologies for the Detection of Artist Dyestuffs: Thin Layer Chromatography-Surface Enhanced Raman Spectroscopy and in Situ on the Fiber Analysis. *Analytical Chemistry, 81*(8), 3056–3062. https://doi.org/10.1021/ac802761v

Brummel, K., & Frank, S. B. (2021). *Picasso. Painting the blue period*. New York: DelMonico Books.

Cardinali, M., De Ruggieri, M. B., & Falcucci, C. (2002). *Diagnostica artistica: tracce materiali per la storia dell'arte e per la conservazione*. Palombi.

Casadio, F., Leona, M., Lombardi, J.R., & Van Duyne, R. (2010). Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 782–791. https://doi.org/10.1021/ar100019q

Casadio, F., Miliani, C., Rosi, F., Romani, A., Anselmi, C., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Andral, J-L., & Gautier, G. (2013). Scientific Investigation of an Important Corpus of Picasso Paintings in Antibes: New Insights into Technique, Condition, and Chronological Sequence. *Journal of the American Institute for Conservation*, *52*(3), 184–204. https://doi.org/10.1179/1945233013Y.0000000013

Dahm, K., Casadio, F., & Andral, J-L. (2022). Picasso's Faun Musician: Revealing the Making, Contextualizing the Meaning. *Burlington Magazine*, In Press.

Dai, Q., Pouyet, E., Cossairt, O., Walton, M., Casadio, F., & Katsaggelos, A. (2016). X-Ray Fluorescence Image Super-Resolution Using Dictionary Learning. *Proceedings of the IEEE 12th Image, Video, and Multidimensional Signal Processing Workshop (IVMSP)*, 1-5. https://doi.org/10.1109/IVMSPW.2016.7528182

Delaney, J.K., Conover, D.M., Dooley, K.A., Glinsman, L., Janssens, K., & Loew, M. (2018). Integrated X-Ray Fluorescence and Diffuse Visible-to-near-Infrared Reflectance Scanner for Standoff Elemental and Molecular Spectroscopic Imaging of Paints and Works on Paper. *Heritage Science, 6*(1), 31. https://doi.org/10.1186/s40494-018-0197-y

Finn, Clare. (2020). Picasso and the Foundry of Emile Robecchi during the Second World War. *The Burlington Magazine*, *162*(1406), 420–431.

Ganio, M., Leonard, A., Salvant Plisson, J., & Walton, M. (2014). From Sculptures to Foundries: Elemental Analysis to Determine the Provenance of Modern Bronzes. In *Métal à ciel ouvert: la sculpture métalique d'extérier du XIXe au début du XXe siècle: identification, conservation, restauratio = Open air metal: outdoor metallic sculpture from the XIXth to the early XXth century: identification, conservation, restoration* (pp.136-145). Champs-sur-Marne: SFIIC.

Granzotto, C., & Sutherland, K. (2017). Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Fingerprinting for Identification of Acacia Gum in Microsamples from Works of Art. *Analytical Chemistry, 89*(5), 3059–3068. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04797

Heginbotham, A., & Solé, V. A. (2017). CHARMed PyMca, Part I: A Protocol for Improved Inter-Laboratory Reproducibility in the Quantitative ED-XRF Analysis of Copper Alloys. *Archaeometry, 59*(4), 714–730. https://doi.org/10.1111/arcm.12282

Heginbotham, A., Bourgarit, D., Day, J., Dorscheid, J., Godla, J., Lee, L., Pappot, A., & Robcis, D. (2019). CHARMed PyMca, Part II: An Evaluation of Interlaboratory Reproducibility for ED-XRF Analysis of Copper Alloys. *Archaeometry, 61*(6), 1333–1352. https://doi.org/10.1111/arcm.12488

Hours, M. (1976). *Conservation and Scientific Analysis of Painting*. Van Nostrand Reinhold Co.

Hours, M., & Giraudy, D. (1982). *L'oeuvre de Picasso à Antibes: A travers Picasso: [exposition, Antibes, Château Grimaldi, 1981]*. Antibes: Musée Picasso.

Karmel, P. (2016). "Colorier" la sculpture. In *Picasso. Sculptures* (pp. 244-247). Somogy éditions d'art.

Kurouski, D., Zaleski, S., Casadio, F., Van Duyne, R.P., & Shah, N.C. (2014). Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) for *in situ* Identification of Indigo and Iron Gall Ink on Paper. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(24), 8677–8684. https://doi.org/10.1021/ja5027612

Lebon, E. (2014). *Dictionnaire des fondeurs de bronze d'art, France 1890-1950 = Dictionary of art bronze founders, France 1890-1950*. Marjon éditions.

Lobis, V.S., Owen, A., Casadio, F., Vokt Ziemba, E., & Art Institute of Chicago. (2019). *Rubens, Rembrandt, and Drawing in the Golden Age*. Art Institute of Chicago.

Madsen, A.K., Broadway, M., Ormond, R & Art Institute of Chicago. (2018). *John Singer Sargent & Chicago's Gilded Age*. Yale University Press.

McCawley, J.C., & Stone, T.G. (1983). A Mobile Conservation Laboratory Service. *Studies in Conservation*, *28*(3), 97–106. https://doi.org/10.1179/sic.1983.28.3.97

Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B.G., & Sgamellotti, A. (2010). In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 728–738. https://doi.org/10.1021/ar100010t

Oakley, L., Zaleski, S., Males, B., Cossairt, O., & Walton, M. (2020). Improved Spectral Imaging Microscopy for Cultural Heritage through Oblique Illumination. *Heritage Science*, *8*(1), 27. https://doi.org/10.1186/s40494-020-00369-0

Ortiz Miranda, A.S., Kronkright, D., & Walton, M. (2020). The Influence of Commercial Primed Canvases in the Manifestation of Metal Soaps Protrusions in Georgia O'Keeffe's Oil Paintings. *Heritage Science*, *8*(1), 107. https://doi.org/10.1186/s40494-020-00451-7

Pouyet, E., Devine, S., Grafakos, T., Kieckhefer, R., Salvant, J., Smieska, L., Woll, A., Katsaggelos, A., Cossairt, O., & Walton, M. (2017). Revealing the Biography of a Hidden Medieval Manuscript Using Synchrotron and Conventional Imaging Techniques. *Analytica Chimica Acta*, *982*, 20–30. https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.016

Pouyet, E., Rohani, N., Katsaggelos, A.K., Cossairt, O., & Walton, M. (2018). Innovative Data Reduction and Visualization Strategy for Hyperspectral Imaging Datasets Using T-SNE Approach. *Pure and Applied Chemistry*, *90*(3), 493–506. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0907

Pouyet, E., Ganio, M., Motlani, A., Saboo, A., Casadio, F., & Walton, M. (2019). Casting Light on 20th-Century Parisian Artistic Bronze: Insights from Compositional Studies of Sculptures Using Hand-Held X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Heritage*, *2*(1), 732–748. https://doi.org/10.3390/heritage2010047

Pouyet, E., Barbi, N., Chopp, H., Healy, O., Katsaggelos, A., Moak, S., Mott, R., Vermeulen, M., & Walton, M. (2020a). Development of a Highly Mobile and Versatile Large MA-XRF Scanner for in Situ Analyses of Painted Work of Arts. *X-Ray Spectrometry*, *50*(4), 263-271. https://doi.org/10.1002/xrs.3173

Pouyet, E., Brummel, K., Webster-Cook, S., Delaney, J., Dejoie, C., Pastorelli, G., & Walton, M. (2020b). New Insights into Pablo Picasso's La Miséreuse Accroupie (Barcelona, 1902) Using X-Ray Fluorescence Imaging and Reflectance Spectroscopies Combined with Micro-Analyses of Samples. *SN Applied Sciences*, *2*(8), 1408. https://doi.org/10.1007/s42452-020-3130-4

Riederer, J. (1976). The Rathgen Research Laboratory at Berlin. *Studies in Conservation*, *21*(2), 67–73. https://doi.org/10.1179/sic.1976.012

Rohani, N., Pouyet, E., Walton, M., Cossairt, O., & Katsaggelos, A.K. (2018). Nonlinear Unmixing of Hyperspectral Datasets for the Study of Painted Works of Art. *Angewandte Chemie*, *130*(34), 11076–11080. https://doi.org/10.1002/ange.201805135

Rönkkö, E. (2019). *Portrait of a Child: Historical and Scientific Studies of a Roman Egyptian Mummy*. Northwestern University, Mary & Leigh Block Gallery.

Salvant, J., Sutherland, K., Barten, J., Stringari, C., Casadio, F., & Walton, M. (2016). Two László Moholy-Nagy Paintings on Trolit: Insights into the Condition of an Early Cellulose Nitrate Plastic. *E-Preservation Science*, *13*, 15–22.

Salvant, J., Barten, J., Casadio, F., Kokkori, M., Pozzi, F., Stringari, C., Sutherland, K., & Walton, M. (2017). Laszlo Moholy-Nagy's Painting Materials: From Substance to Light. *Leonardo*, *50*(3), 316–320. https://doi.org/10.1162/LEON_a_01430

Salvant, J., Williams, J., Ganio, M., Casadio, F., Daher, C., Sutherland, K., Monico, L., Vanmeert, F., De Meyer, S., Janssens, K., Cartwright, C., & Walton, M. (2018). A Roman Egyptian Painting Workshop: Technical Investigation of the Portraits from Tebtunis, Egypt. *Archaeometry*, *60*(4), 815–833. https://doi.org/10.1111/arcm.12351

Salvant, J., Walton, M., Kronkright, D., Yeh, C.K., Cossairt, O., Li, F., & Katsaggelos, A.K. (2019). Photometric Stereo by UV-Induced Fluorescence to Detect Protrusions on Georgia O'Keefe's Paintings. In F. Casadio, K. Keune, P. Noble, A. Van Loon, E. Hendriks, S. A. Centeno, & G. Osmond (Eds.), *Metal soaps in art: conservation and research* (pp. 375–391). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1_22

Shugar, A.N., & Mass, J.L. (2013). *Handheld XRF for Art and Archaeology*. Leuven University Press. https://doi.org/10.11116/9789461660695

Smith, P.H. (2016). Historians in the Laboratory: Reconstruction of Renaissance Art and Technology in the Making and Knowing Project. *Art History*, *39*(2), 210–233. https://doi.org/10.1111/1467-8365.12235

Snow, C.P. (1963). *The Two Cultures and the Scientific Revolution*. Cambridge University Press.

Sochacka, N.W., Guyotte, K.W., & Walther, J. (2016). Learning Together: A Collaborative Autoethnographic Exploration of STEAM (STEM + the Arts) Education. *Journal of Engineering Education*, *105*(1), 15–42. https://doi.org/10.1002/jee.20112

Thomson, G., Mills, J., & Plesters, J. (1977). The Scientific Department of the National Gallery. *National Gallery Technical Bulletin*, *1*, 18-28.

Vermeulen, M., Smith, K., Eremin, K., Rayner, G., & Walton, M. (2021). Application of Uniform Manifold Approximation and Projection, Density Cluster Mapping, and Non-Negative Least Square Fitting for Data Reduction and Visualization of Hyperspectral Imaging in the Field of Cultural Heritage. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *252*, 119547. https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119547

Verri, G., & Saunders, D. (2014). Xenon Flash for Reflectance and Luminescence (Multispectral) Imaging in Cultural Heritage Applications. *The British Museum Technical Bulletin*, *8*, 83–92.

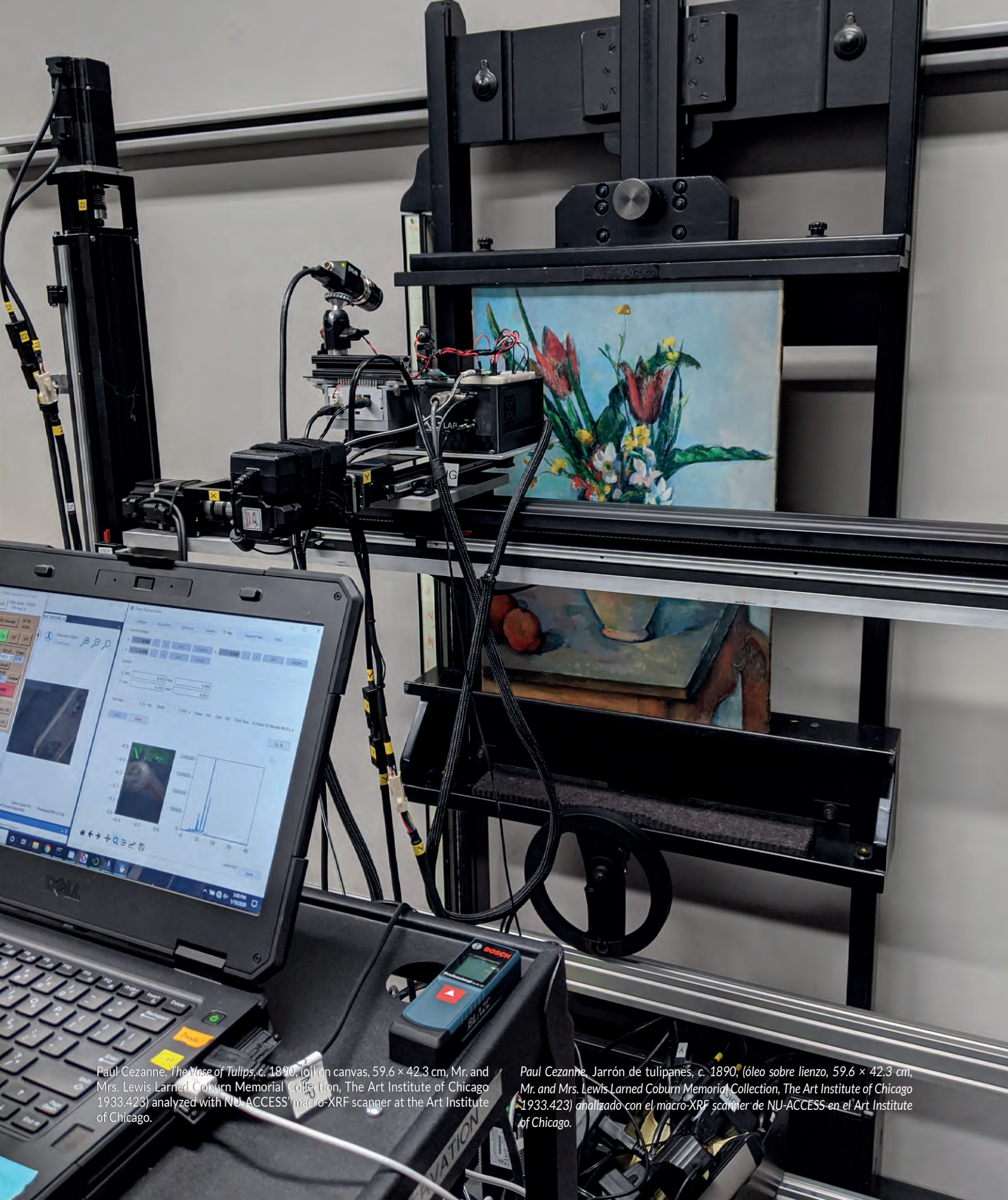
Willomitzer, F., Yeh, C-K., Gupta, V., Spies, W., Schiffers, F., Katsaggelos, A., Walton, M., & Cossairt, O. (2020). Hand-Guided Qualitative Deflectometry with a Mobile Device. *Optics Express*, *28*(7), 9027–9038. https://doi.org/10.1364/OE.383475

Xu, B., He, K., Hao, P., Gao, J., Willomitzer, F., Katsaggelos, A.K., Tumblin, J.E., Cossairt, O., & Walton, M.S. (2019). Time-Domain Optical Coherence Tomography Can Measure Artworks with High Penetration and High Resolution. In *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology* (VII. Vol. 11058). International Society for Optics and Photonics. https://doi.org/10.1117/12.2525649

Yeh, C., Matsuda, N., Huang, X., Li, F., Walton, M., & Cossairt, O. (2016). A Streamlined Photometric Stereo Framework for Cultural Heritage. In *Computer Vision – ECCV 2016 Workshops* (pp. 738-752). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46604-0_51

Yeh, C., Li, F., Pastorelli, G., Walton, M., Katsaggelos, A.K., & Cossairt, O. (2017). Shape-from-Shifting: Uncalibrated Photometric Stereo with a Mobile Device. In *2017 IEEE 13th International Conference on e-Science, Auckland, New Zealand*, 551–558. https://doi.org/10.1109/eScience.2017.89

Young, M.L., Schnepp, S., Casadio, F., Lins, A., Meighan, M., Lambert, J.B., & Dunand, D.C. (2009). Matisse to Picasso: A Compositional Study of Modern Bronze Sculptures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *395*(1), 171–184. https://doi.org/10.1007/s00216-009-2938-y



Paul Cezanne, *The Vase of Tulips*, c. 1890, (oil on canvas, 59.6 × 42.3 cm, Mr. and Mrs. Lewis Larned Coburn Memorial Collection, The Art Institute of Chicago 1933.423) analyzed with NU-ACCESS' macro-XRF scanner at the Art Institute of Chicago.

Paul Cezanne, Jarrón de tulipanes, *c. 1890, (óleo sobre lienzo, 59.6 × 42.3 cm, Mr. and Mrs. Lewis Larned Coburn Memorial Collection, The Art Institute of Chicago 1933.423) analizado con el macro-XRF scanner de NU-ACCESS en el Art Institute of Chicago.*

Installation view of Ruth Asawa: Life's Work, 2018. Pulitzer Arts Foundation, St. Louis (Schenkenberg, 2018). Photo: Alise O'Brien.

Figura 3 | Vista de la instalación de Ruth Asawa: Life's Work, 2018. Pulitzer Arts Foundation, St. Louis (Schenkenberg, 2018). Foto: Alise O'Brien.

PRIVATE PRACTICE AND DIAGNOSIS: A WINDING PATH

PRÁCTICA PRIVADA Y DIAGNÓSTICO: UNA CARRETERA SINUOSA

Eleonora Nagy
Conservator, Modern Sculpture Conservation, LLC. United States
eleonora.e.nagy@gmail.com

Introduction

Broad Definition

The word diagnosis is derived through Latin from the ancient Greek compound word of διάγνωσις where *dia* means thoroughly, completely and *-gnosis* means knowledge.

Definition

For the purpose of this publication, the term diagnosis is defined as the distinctive characterisation of a phenomenon that may lead to its probable cause or nature. Diagnosis is a statement or result of a systematic investigation based on empirical or scientific evidence. It is the outcome of a methodical thought process, whether achieved by scientific analysis, pragmatic evaluation, or theoretical means. A trans-disciplinary term, practised throughout the history of humankind, the term diagnosis will be applied here to the conservation and conservation science of cultural heritage. This definition of diagnosis for the conservation profession may include historic and cultural contexts of diagnosis and specific terminology.

Introducción

Definición etimológica

El término diagnóstico deriva del latín a través de la palabra compuesta del antiguo griego διάγνωσις donde *dia* significa a través de, y *-gnosis* significa conocimiento.

Definición

Para el propósito de esta publicación, el término *diagnóstico* se define como la caracterización distintiva de un fenómeno que puede conducir a su probable causa o naturaleza. El diagnóstico es una declaración o resultado de una investigación sistemática basada en evidencia empírica o científica. Es el resultado de un proceso de pensamiento metódico, ya sea logrado por análisis científico, evaluación pragmática o medios teóricos. Un término transdisciplinario, practicado a lo largo de la historia de la humanidad. El término diagnóstico se aplicará aquí a la ciencia de la conservación y a la conservación del patrimonio cultural. Esta definición de diagnóstico para la profesión de conservación-restauración, puede incluir contextos históricos y culturales de diagnóstico, y terminología específica.

Types

The primary purpose of diagnosis is to inform conservation treatment. There are two types of diagnoses. The first will be defined as diagnosis of one specific phenomenon, aspect or problem of a work of art, referred to as 'diagnosis' from now on. The second type is comprehensive diagnosis, it constitutes of 'multiple diagnoses' and will be discussed in the next paragraph. The most often implied meaning of diagnosis is the result of the investigation of one particular problem manifested in an artwork. Examples include fading of an individual colour on a painting, while omitting its other colours or its canvas, or removal of a stain from one minor constituent of a complex multimedia installation. Diagnosis in these instances is limited to a single specific condition or problem presented by the artwork. Depending on how diagnosis is reached, this term may be divided into two subcategories: scientific and pragmatic. The first, which is most often implied when using the term diagnosis, is typically executed by conservation scientists and is carried out using high tech instruments in scientific laboratories, on samples often collected from the artwork. The term pragmatic diagnosis refers to the product of the methodical, empirical research accomplished by a practising conservator, not necessarily carried out using scientific instrumentation. For example, visual assessment with the naked eye is the most important (and sometimes the only) pragmatic tool for initial diagnosis. Scientific diagnosis is usually prompted and performed following a pragmatic one.

Often multiple materials and conservation problems exist in an artifact requiring treatment, therefore multiple diagnoses (pragmatic and scientific) may become necessary to remedy the ailments. Thus, many diagnoses (some that may even be contradictory) may have to be integrated into an all-encompassing diagnosis. 'Comprehensive diagnosis' is the result of multiple processes in conservation,

Tipos

El propósito principal del diagnóstico es contribuir a dar forma al tratamiento de conservación. Hay dos tipos de diagnóstico. El primero se definirá como el diagnóstico de un fenómeno, aspecto o problema específico de una obra de arte, denominado en adelante "diagnóstico". El segundo tipo es el diagnóstico integral, se compone de "múltiples diagnósticos" y se analizará en el siguiente párrafo. El significado implícito de diagnóstico es a menudo el resultado de la investigación de un problema particular manifestado en una obra de arte. Los ejemplos incluyen la decoloración de un color en una pintura, mientras se omiten sus otros colores o su lienzo, o la eliminación de una mancha de un componente menor de una instalación multimedia compleja. El diagnóstico en estos casos se limita a una sola condición o problema específico presentado en la obra de arte. Dependiendo de cómo se llegue al diagnóstico, este término puede dividirse en dos subcategorías: científico y pragmático. El primero, que suele estar implícito cuando se usa el término diagnóstico, lo ejecutan típicamente científicos de la conservación y se lleva a cabo utilizando instrumentos de alta tecnología en laboratorios científicos, en muestras que a menudo se extraen de la obra de arte. El término diagnóstico pragmático se refiere al producto de la investigación empírica y metódica realizada por un conservador-restaurador en ejercicio, no necesariamente llevada a cabo con instrumentación científica. Por ejemplo, la evaluación visual a simple vista es la herramienta pragmática más importante (y a veces la única) para el diagnóstico inicial. El diagnóstico científico generalmente surge y se realiza siguiendo uno pragmático.

A menudo, son múltiples los materiales y problemas de conservación que coexisten en una obra que requiere tratamiento, por lo que pueden ser necesarios múltiples diagnósticos (pragmáticos y científicos) para remediar los problemas. Por lo tanto, muchos diagnósticos (algunos que incluso pueden ser contradictorios) pueden tener que integrarse en un diagnóstico que lo abarque todo. El "diagnóstico integral" es el resultado

including determining the condition of an object in relation to its history, values, construction technique, environment, ethics and theories relevant to the artifact, and its past and present and future function. Within this context, 'diagnosis' or 'comprehensive diagnosis' become an interdisciplinary, catchall phrase involving science, theory and practice of conservation, philosophy and ethics, that should meet the conservation needs of the object. By combining diagnoses of a technical-scientific and empirical-pragmatic nature, comprehensive diagnosis achieves the sum or balance of different techniques and interdisciplinary approaches that may not always be compatible, or might be divergent or contradictory. The diagram in Figure 1 summarizes the types of the different diagnoses discussed above.

de múltiples procesos de conservación, incluido el determinar el estado de conservación de un objeto en relación con su historia, valores, técnica de construcción, medio ambiente, ética y teorías relevantes para la obra, y su función pasada, presente y futura. En este contexto, "diagnóstico" o "diagnóstico integral" se convierte en una frase interdisciplinar y global que involucra ciencia, teoría y práctica de la conservación-restauración, filosofía y ética, que debe satisfacer las necesidades de conservación del objeto. Al combinar diagnósticos de carácter técnico-científico y empírico-pragmático, el diagnóstico integral logra la suma o equilibrio de diferentes técnicas y enfoques interdisciplinarios que pueden no siempre ser compatibles, o pueden ser divergentes o contradictorios. El diagrama de la Figura 1 resume los diferentes tipos de diagnóstico mencionados anteriormente.

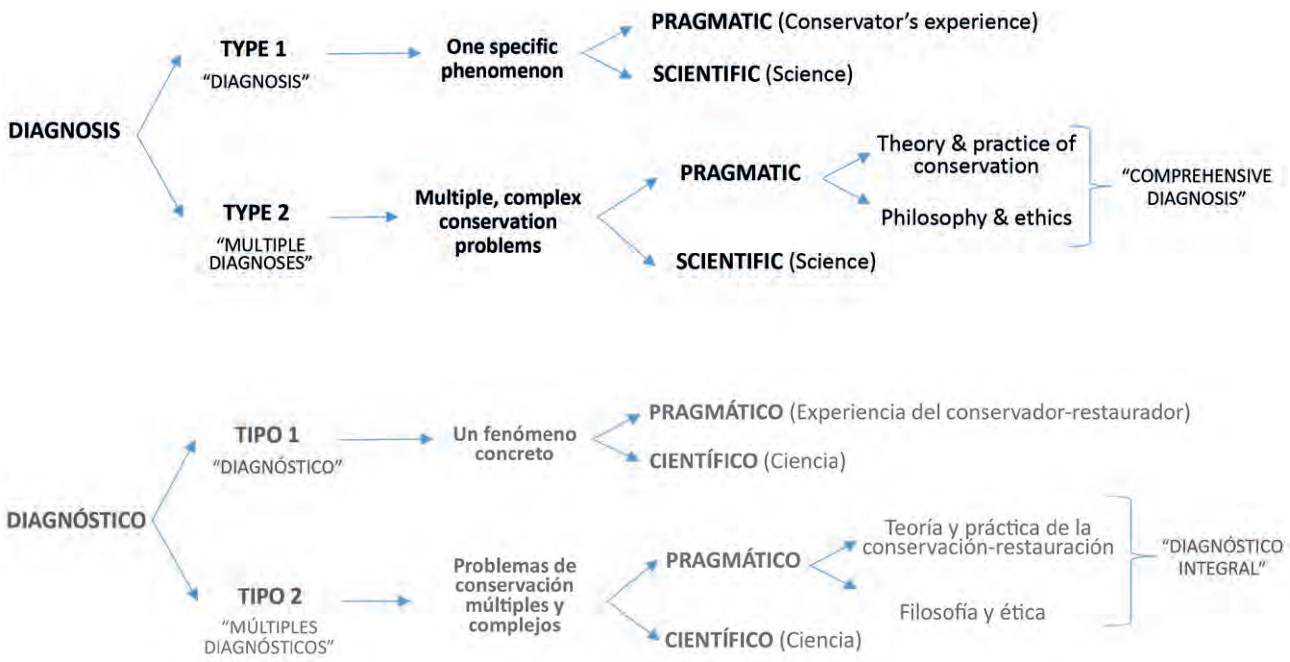


Figure 1 | Types of diagnoses.

Figura 1 | Tipos de diagnóstico.

Role of Diagnosis

There is no conservation treatment without diagnosis. Whether defined as a tool for restoration or diagnosis of a specific problem, diagnosis is made at every step of conservation treatments and technical investigations. Effectively reaching a correct diagnosis is the backbone of conservation and best practice. Therefore, outlining the role of diagnosis in the process of conservation practice deserves further attention.

Diagnosis should be intrinsically connected to the flow of the conservation treatment and may be developed throughout the conservation process. Multiple, consecutive diagnoses may be needed, for example when certain components of the artifact may be inaccessible and therefore several analytical steps may be required or when an unforeseen problem arises during treatment. Diagnosis is not an isolated part of the conservation protocol; it is dynamic and may guide a treatment in a less than linear manner.

The Modified Use of *the Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation*

To discuss this intrinsic, dynamic role of diagnoses in the conservation process, this paper recommends a modified use of *The Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation*, published by the Cologne Institute of Conservation Sciences (Giebeler et al., 2019).[1] Several other publications such as Appelbaum, Fisher and others have addressed conservation processes or

Función del diagnóstico

No hay tratamiento de conservación-restauración sin diagnóstico. Bien definido como una herramienta para la restauración, bien diagnóstico de un problema específico, el diagnóstico se realiza en cada fase de los tratamientos de conservación-restauración y las investigaciones técnicas. Llegar a un diagnóstico correcto de manera efectiva es la columna vertebral de la conservación-restauración y de las buenas prácticas. Por lo tanto, describir la función del diagnóstico en el proceso de la práctica de conservación-restauración merece una mayor atención.

El diagnóstico debe estar intrínsecamente relacionado con el flujo del tratamiento de conservación y puede desarrollarse a lo largo del proceso de conservación-restauración. Pueden ser necesarios múltiples diagnósticos consecutivos, por ejemplo, cuando ciertos componentes de la obra pueden ser inaccesibles y, por lo tanto, pueden ser necesarias varias etapas analíticas o cuando surge un problema imprevisto durante el tratamiento. El diagnóstico no es una parte aislada del protocolo de conservación; es dinámico y puede guiar un tratamiento de una manera no lineal.

El uso adaptado del *Modelo de Toma de Decisiones para Conservación y Presentación de Arte Contemporáneo*

Para debatir esta función intrínseca y dinámica de los diagnósticos en el proceso de conservación, este artículo recomienda el uso adaptado del *Modelo de Toma de Decisiones para la Conservación y Presentación de Arte Contemporáneo*, publicado por el Cologne Institute of Conservation Sciences (Giebeler et al., 2019).[1]

[1] The original, Dutch seven-step version of this Model was developed in 1999 and is still in use (Foundation of the Conservation of Modern Art/Netherlands Institute for Cultural Heritage, 1999). With the collaboration of an international working group, the Cologne Institute of Conservation Sciences (CICS) revised this model in 2018, enhanced it with the concept of reflexivity and added two steps to the original, and subsequently published it in 2019.

[1] La versión original holandesa de siete pasos de este Modelo se desarrolló en 1999 y todavía está en uso (Foundation of the Conservation of Modern Art/Netherlands Institute for Cultural Heritage, 1999). Con la colaboración de un grupo de trabajo internacional, el Instituto de Cologne Institute of Conservation Sciences (CICS) revisó este modelo en 2018, lo mejoró con el concepto de reflexividad y agregó dos pasos al original, y posteriormente lo publicó en 2019.

methodology (Cahn & Celdeiro, 1992; Appelbaum, 2007; Gonzalez, 2002; Bellucci & Frosinini, 2004; Ladrón de Guevara & Elizaga, 2009; Fischer et al., 2012; Fischer et al., 2015; Marçal et al., 2013; Mercalli, 2013). Though *The Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation* was originally developed for the conservation of contemporary art that includes installation, media and performance art, this nine-step model (from now on referred to as the Model) is the most accommodating guiding tool for the dynamic inclusion of various diagnoses when approached from a conservation practice point-of-view.

The Model presents a universal navigation tool for the conservator's journey to devise and execute treatments. It is a logical sequence that serves as an essential guide for all decision-making processes, from the first encounter with the artwork to its completed treatment. However, time and again, its pragmatic application does not progress from one stage to another in a linear series of steps. Reflexivity, added to this model in 2019, is one of the essential features that allows its adaptability to the unique needs of each work of art (Giebeler et al., 2019). This intrinsic, dynamic nature of the Model, allowing room for revisiting and enriching earlier stages of the conservation protocol, renders this model suitable for the inclusion of diagnosis in conservation practice. Similarly, diagnosis may become necessary at any stage of the conservation protocol or re-visitation of previous diagnoses may be required, as seen in Figure 2 for the reflexivity of the Model. While stern codes of ethics and standardised procedures apply, conservation remains a highly creative endeavour, where each treatment is a new venture.

The black dashed line on the right represents the dynamic reflexivity of the Model and is from the original paper. The red marks on the left indicating diagnosis are modifications to the graph by

Otras publicaciones como Appelbaum, Fisher y otros han abordado procesos o metodología de conservación-restauración (Cahn y Celdeiro, 1992; Appelbaum, 2007; Gonzalez, 2002; Bellucci y Frosinini, 2004; Ladrón de Guevara y Elizaga, 2009; Fischer et al., 2012; Fischer et al., 2015; Marçal et al., 2013; Mercalli, 2013). Aunque *el Modelo de Toma de Decisiones para la Conservación y Presentación de Arte Contemporáneo* se desarrolló originalmente para la conservación del arte contemporáneo incluyendo instalación, media y el arte performativo, este modelo de nueve etapas (en adelante denominado el Modelo) es la herramienta orientativa más útil para la inclusión dinámica de diversos diagnósticos cuando se aborda desde el punto de vista de la práctica de la conservación-restauración.

El modelo presenta una herramienta de navegación universal para que el conservador-restaurador diseñe y ejecute tratamientos. Es una secuencia lógica que sirve como guía esencial para todos los procesos de toma de decisiones, desde el primer encuentro con la obra de arte hasta su tratamiento completo. Sin embargo, una y otra vez, su aplicación pragmática no avanza de una etapa a otra en una serie lineal de fases. La reflexividad, añadida a este modelo en 2019, es una de las características esenciales que permite su adaptabilidad a las necesidades únicas de cada obra de arte (Giebeler et al., 2019). Esta naturaleza intrínseca y dinámica del Modelo, que deja espacio para revisar y enriquecer las etapas anteriores del protocolo de conservación-restauración, hace que este modelo sea adecuado para la inclusión del diagnóstico en la práctica de la conservación-restauración. De manera similar, el diagnóstico puede ser necesario en cualquier etapa del protocolo de conservación-restauración o puede ser necesario revisitar los diagnósticos anteriores, como se ve en la Figura 2, para la reflexividad del Modelo. Si bien se aplican estrictos códigos de ética y procedimientos estandarizados, la conservación-restauración sigue siendo una tarea altamente creativa, donde cada tratamiento es una nueva empresa.

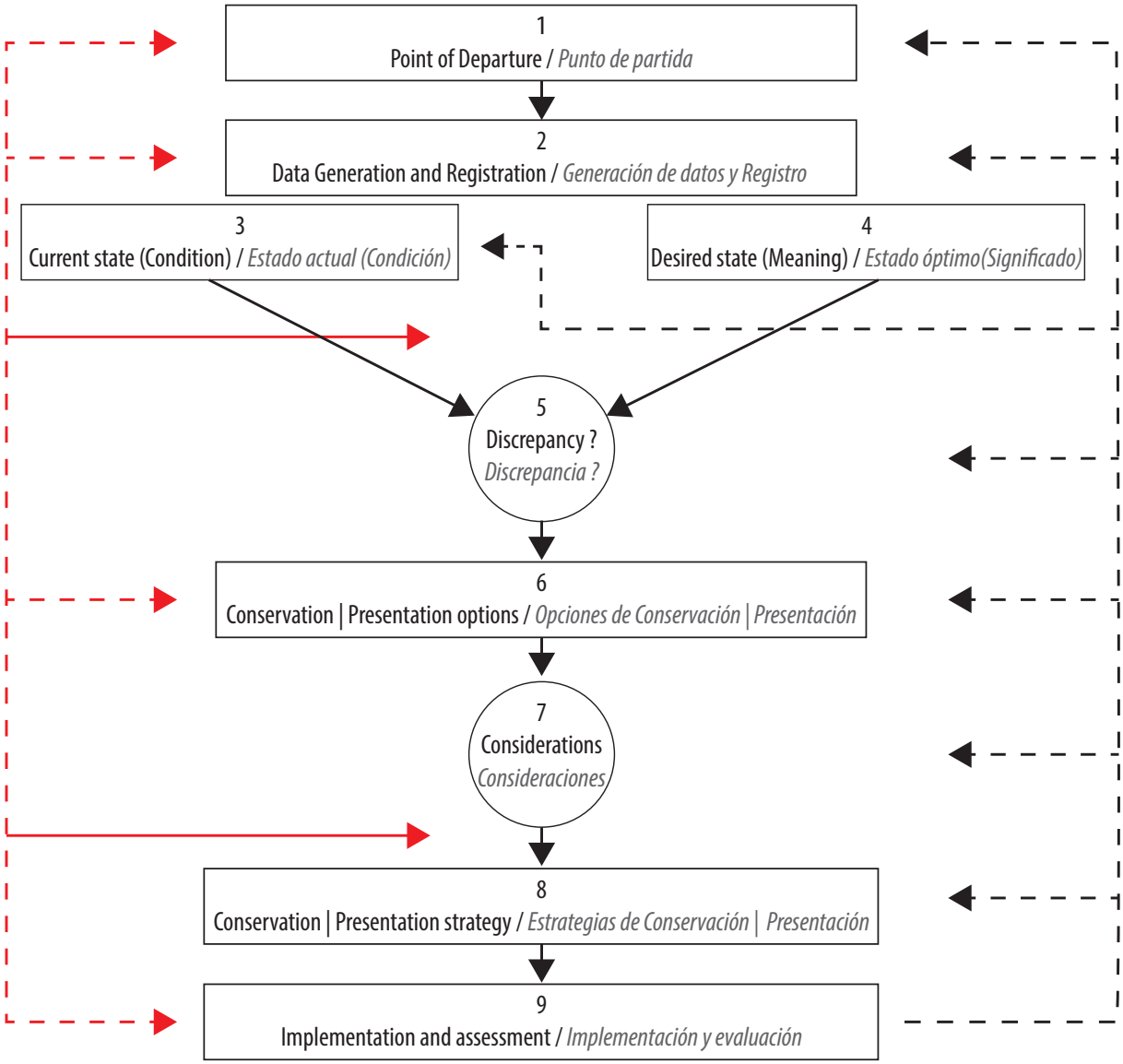


Figure 2 | The modified Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation, 2019. Original image sourced from Giebeler and others in *The Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation* (Giebeler et al., 2019, p.3).

Figura 2 | Modelo de Toma de Decisiones modificado para la Conservación y Presentación de Arte Contemporáneo, 2019. Imagen original extraída de Giebeler and others en *The Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation* (Giebeler et al., 2019, p.3).

the author and indicate the points of diagnoses in a treatment protocol. Within this, the solid red lines denote the two most important points of occurrence, diagnosis for the upper line and comprehensive diagnosis for the lower line.

For the purpose of this article, the Model has been altered to illustrate the integration of diagnoses. How a diagnosis is reached involves multiple factors, starting with an assessment of whether the artifact merits conservation and what level of preservation is required, defined in the Model as step 1, Point of Departure. Step 2, a registration of a list of warning signs of decay, previous interventions and their characteristics, with an estimation of the potential life-span for future functions and the desired state of the art follows. Steps 2, 3 and 4 include a wider historical and material context of the artwork and are essential for a pragmatic diagnosis that may be followed by analytical one(s). Determining the hierarchy of restoration interventions (including future maintenance and prevention) and the degree of acceptable decay, given present and future financial resources based on this diagnosis, relies on this first diagnostic step(s). This may lead to conservation options (step 6) or a more comprehensive diagnosis of an all-encompassing nature that forms the basis of the conservation strategy (step 8). However, multiple diagnoses may present conflicts or competing priorities in the preservation of the artwork that must be considered (step 7) and prioritised prior to forming a comprehensive conservation strategy (step 8). An overall strategy like this requires a comprehensive diagnosis without which the priorities of various conservation aspects in the artwork may not be established. Finally, re-evaluation of the diagnosis may become necessary in cases when the implementation of the conservation strategy on the artifact yields less successful results than expected.

La línea discontinua negra de la derecha representa la reflexividad dinámica del Modelo y es del artículo original. Las marcas rojas discontinuas en la izquierda indican modificaciones del gráfico de la autora y marcan los puntos de diagnóstico en un protocolo de tratamiento. Dentro de este, las líneas rojas remarcan los dos puntos más importantes de incidencia, el diagnóstico para la línea superior, y el diagnóstico integral para la línea inferior.

Con motivo de este artículo, el Modelo ha sido modificado para ilustrar la integración de diagnósticos. La forma en que se llega a un diagnóstico involucra múltiples factores, comenzando con una evaluación de si la obra merece conservación y qué nivel de preservación se requiere, definido en el Modelo como el paso 1, Punto de Partida. Paso 2, registro de una lista de señales de advertencia de deterioro, intervenciones previas y sus características, con una estimación de la vida útil potencial para funciones futuras y el estado de la técnica deseado. Los pasos 2, 3 y 4 incluyen un contexto histórico y material más amplio de la obra de arte y son esenciales para un diagnóstico pragmático que puede ser seguido por uno (o varios) diagnóstico(s) analítico(s). La determinación de la jerarquía de las intervenciones de conservación-restauración (incluido el mantenimiento y prevención futuros) así como del grado de deterioro aceptable -dados los recursos económicos presentes y futuros basados en este diagnóstico-, se basan en este primer paso de diagnóstico. Esto puede conducir a opciones de conservación-restauración (paso 6) o un diagnóstico más completo de naturaleza integral que constituye la base de la estrategia de conservación-restauración (paso 8). Sin embargo, los diagnósticos múltiples pueden presentar conflictos o rivalidad de prioridades en la preservación de la obra de arte que deben de ser tenidos en cuenta (paso 7) y priorizados antes de diseñar una estrategia de conservación-restauración integral (paso 8). Una estrategia global como ésta requiere un diagnóstico integral sin el cual puede que no se puedan establecer las prioridades de varios aspectos de conservación en la obra de arte. Finalmente, la reevaluación del diagnóstico

Figure 2 indicates in solid red the insertion of the two main points of diagnosis between steps 3 and 5, and then again between steps 7 and 8. The diagnosis may serve as both: diagnosis of a specific phenomenon and also as comprehensive diagnosis for an overall conservation strategy. However, diagnosis (or several diagnoses) may take place at any point of the conservation protocol, indicated by the dashed red line on the left of the figure. Finally, the successful implementation and assessment of treatment (step 9) will verify if the correct diagnoses were executed during the treatment. Diagnosis between steps 3 and 5, whether attained by scientific or empirical means, can only be reached by consideration of all the previous steps. Depending on the artifact to be treated, one or more diagnoses may be involved. For example, in the case of a sculpture or painting, characterization of its colourants may require instrumental analysis; however, features of its internal support may be sufficiently diagnosed empirically. However, prior to step 8, a comprehensive diagnosis should be reached to develop an overall conservation strategy. The need for diagnosis may resurface again as part of the implementation (step 9), if implementation resulting from diagnostic results performs unexpectedly, requiring re-evaluation or further diagnosis to resolve the problem. Lastly, the validity of all diagnoses will only be confirmed at the final assessment of the treatment (end of step 9). At any point of the Model, additional diagnoses may be required or previous ones may need to be corrected and re-evaluated, so the nine-step sequence may need to be re-examined or re-visited again from step 1 through 9 several times. Though the Model theory flows in a straight, logical sequence, more often than not, treatment practice is a journey of detours and re-evaluations of diagnoses, returning to previous steps to enrich the final assessment and conclusion of the treatment at step 9. It is imperative that diagnostics is thoroughly integrated into

puede ser necesaria en los casos en que la implementación de la estrategia de conservación-restauración en la obra presente resultados menos satisfactorios de lo esperado.

La Figura 2 indica en rojo (línea continua) la intersección de los dos puntos principales del diagnóstico entre el paso 7 y 8. El diagnóstico puede servir a los dos: diagnóstico de un fenómeno específico y también como diagnóstico integral para una estrategia de conservación-restauración general. Sin embargo, el diagnóstico (o varios diagnósticos) puede tener lugar en cualquier punto del protocolo de conservación, indicado por la línea roja discontinua a la izquierda de la figura. Finalmente, la implementación y evaluación exitosa del tratamiento (paso 9) verificará si se ejecutaron los diagnósticos correctos durante el tratamiento. El diagnóstico entre los pasos 3 y 5, bien logrado por medios científicos, bien empíricos, solo puede alcanzarse considerando todos los pasos anteriores. Dependiendo de la obra a tratar, pueden estar involucrados uno o más diagnósticos. Por ejemplo, en el caso de una escultura o pintura, la caracterización de sus colorantes puede requerir un análisis instrumental; sin embargo, las características de su soporte interno pueden diagnosticarse suficientemente de manera empírica. Sin embargo, antes del paso 8, se debe llegar a un diagnóstico integral para desarrollar una estrategia de conservación general. La necesidad de diagnóstico puede resurgir nuevamente como parte de la implementación (paso 9), si la implementación resultante de los resultados del diagnóstico se realiza de manera inesperada, lo que requiere una reevaluación o un diagnóstico adicional para resolver el problema. Por último, la validez de todos los diagnósticos solo se confirmará en la evaluación final del tratamiento (final del paso 9). En cualquier punto del Modelo es posible que se necesiten diagnósticos adicionales o que los anteriores deban corregirse y reevaluarse, por lo que la secuencia de nueve pasos puede necesitar ser reexaminada o revisada nuevamente desde el paso 1 al 9 varias veces. Aunque la teoría del Modelo fluye en una secuencia lógica y directa, muy a menudo, la práctica del tratamiento es

a project as opposed to playing a complementary role in the restoration of a work. This dynamic and integrated diagnosis forms the mirror image of the reflexivity of the Model indicated along the right side of Figure 2. A fundamental design feature of the Model, the term reflexivity addresses the non-linear, intrinsic dynamics of the flow of decision-making, and allows for return and reflection of each step throughout the process.

Whose Diagnosis is it?

Diagnosis is based on evidence and is the outcome of a methodical process that reaches a supposedly objective valuation. However, the objectivity and accuracy of a diagnosis is relative and highly influenced by the human involvement and circumstances producing it. Diagnosis can be made: by one individual, by consensus, or by majority; and by analytical means or based on empirical observations or experience of said individual(s). Thus, to some degree, diagnosis also incorporates a subjective factor. The degree of subjectivity depends on various aspects. Diagnosis is bound to the skills and personal judgement of various experts, even though it follows the rules of an objective, accurate and rational process. Accumulated professional experience, especially in relation to the artwork, may influence the quality of the outcome. The philosophy and attitude of the restorer towards the object(s) under study are equally important, as this demonstrates awareness of the impact of the final outcome. How subjective a diagnosis may also depend on other modes of decision-making that are perhaps less conscious and more intrinsically embedded, such as culture and even ethnicity. Thus, some subjective factor remains present in all diagnoses.

Circumstances affecting the accuracy of diagnosis include the availability of materials and equipment, location and inspection conditions (for example lighting and weather), as well as the accessibility

un viaje de desvíos y reevaluaciones de los diagnósticos, volviendo a los pasos anteriores para enriquecer la evaluación final y la conclusión del tratamiento en el paso 9. Es imperativo que el diagnóstico esté completamente integrado en un proyecto en lugar de desempeñar un papel complementario en la conservación-restauración de una obra. Este diagnóstico dinámico e integrado forma la imagen especular de la reflexividad del Modelo indicada a lo largo del lado derecho de la Figura 2. Una característica fundamental del diseño del Modelo, el término reflexividad se refiere a la dinámica intrínseca no lineal del flujo de la toma de decisiones y permite el retorno y la reflexión de cada paso a lo largo del proceso.

¿De quién es este diagnóstico?

El diagnóstico se basa en la evidencia y es el resultado de un proceso metódico que alcanza una valoración supuestamente objetiva. Sin embargo, la objetividad y precisión de un diagnóstico es relativa y está muy influenciada por la participación humana y las circunstancias que lo producen. El diagnóstico puede ser realizado: por un solo individuo, por consenso o por mayoría; y por medios analíticos o basados en observaciones empíricas o experiencia de dicho (s) individuo (s). Por tanto, hasta cierto punto, el diagnóstico también incorpora un factor subjetivo. El grado de subjetividad depende de varios aspectos. El diagnóstico está ligado a las habilidades y al juicio personal de varios expertos, aunque siga las reglas de un proceso objetivo, preciso y racional. La experiencia profesional acumulada, especialmente en relación con la obra de arte, puede influir en la calidad del resultado. La filosofía y actitud del restaurador hacia el/los objeto(s) en estudio es igualmente importante, ya que demuestra conciencia del impacto del resultado final. El grado de subjetividad de un diagnóstico también depende de otros modos de toma de decisiones que quizás sean menos conscientes y más intrínsecamente arraigados, como la cultura e incluso la etnia. Por tanto, algún factor subjetivo permanece presente en todos los diagnósticos.

of the art. These factors may also define the limits of diagnosis. Other constraints may include finances, geographical confines, and the historical period in which the diagnosis was made. Diagnosis is not a fully objective process, although it is intended to be; this is true both for science and conservation practice.

Private Practice

The aforementioned circumstances affecting diagnosis are nowhere more important than in private practice. Diagnosis is the most essential first step in conservation practice when considering a new project. Heightened independence in decision-making, limited continuous collegial support, and often lack of shared responsibility when compared to the institutional setting, render diagnostic skills a major conservation asset for a private conservator. The importance of diagnostic skills in private practice is elevated because of financial implications, where the private conservator has to make efficient use of labour and choose cost-effective methods and materials against the costs of rent, tax obligations and other miscellaneous factors.

Diagnosis in private practice may also be considered an essential business skill. The more effectively a conservator in private practice reaches a pragmatic diagnosis or, preferably, an initial comprehensive diagnosis, the more accurate the contract will be and the greater chance there will be for a financially successful business plan. Though a precise diagnosis is of primary importance for conserving works of art, if the client finds the diagnosis too expensive and does not want to pay for it, the conservator may feel that best practices still require it. In this case, the overall project costs may become financially unsustainable for the conservator and may even jeopardise the existence of the very company that preserves the art. Effective, accurate diagnosis is an essential tool to run a viable and

Las circunstancias que afectan a la precisión del diagnóstico incluyen la disponibilidad de materiales y equipos, la ubicación y las condiciones de inspección (por ejemplo, iluminación y clima), así como la accesibilidad de la obra de arte. Estos factores también pueden definir los límites del diagnóstico. Otras limitaciones pueden incluir los medios económicos, los límites geográficos y el período histórico en el que se realizó el diagnóstico. El diagnóstico no es un proceso totalmente objetivo, aunque pretende serlo; Esto es cierto tanto para la ciencia como para la práctica de la conservación-restauración.

Práctica privada

Las circunstancias antes mencionadas que afectan al diagnóstico en ningún lugar son más importantes que en la práctica privada. El diagnóstico es el primer paso esencial en la práctica de la conservación-restauración cuando se empieza un nuevo proyecto. La mayor independencia en la toma de decisiones, el apoyo colegiado continúo limitado y, a menudo, la falta de responsabilidad compartida en comparación con el entorno institucional, hacen que las habilidades de diagnóstico sean un activo importante para un conservador privado. La importancia de las habilidades de diagnóstico en la práctica privada es elevada debido a las implicaciones económicas, donde el conservador privado tiene que hacer un uso eficiente de la mano de obra y elegir métodos y materiales rentables frente a los costes de alquiler, obligaciones tributarias y otros factores diversos.

El diagnóstico en la práctica privada también puede considerarse una habilidad empresarial esencial. Cuanto más eficazmente llegue un conservador en la práctica privada a un diagnóstico pragmático o, preferiblemente, a un diagnóstico integral inicial, más preciso será el contrato y mayores serán las posibilidades de que sea un plan de negocios económicamente exitoso. Aunque un diagnóstico preciso es primordial para la conservación-restauración de obras de arte, si el cliente considera que el diagnóstico es demasiado caro y no quiere pagar por él, el conservador-restaurador puede que las mejores prácticas lo

successful company. Developing and strengthening diagnostic skills is vital and more critical in private as compared to institutional practice for the reasons mentioned above. To achieve this, the ability to swiftly discern and prioritise inconspicuous, but important attributes of the artifact is vital. In addition to evaluating visual evidence, acute reasoning and decision-making capabilities are essential. Proper diagnosis is the bedrock of the correct estimate for a project, with an assessment of labour, timing, material and analytical needs, all of which are highly sensitive factors in running a private practice. Private conservators usually belong to a comparatively small practice and tend to have more limited access to analytical labs, funding, grants, and peer support for decision-making, compared to conservation practice in institutional settings. Diagnostic expertise ensures best practice and efficiency of the business, as well as influences financial success and survival of the conservator's livelihood. The ability to make appropriate diagnoses is one of the most essential tools for the practising conservator.

Examples

Using the Model as a navigation tool, the following two case studies present a broad, but characteristic range of diagnoses. The first treatment is based solely on pragmatic diagnosis, with no analytical diagnostics involved. The second is an example where the analytical diagnosis was not only indispensable in planning a conservation protocol, but required substantial scientific interpretation to render it applicable in the treatment. This case study highlights that a pragmatic or analytical diagnosis may not always be directly transferable to practical application in the treatment and underlines the significance of interpretation with diagnosis.

Ruth Asawa

The classical term *sculpture* typically denotes three-dimensional objects with solid surfaces and

necesitan. En este caso, los costes generales del proyecto pueden volverse económicamente insostenibles para el conservador--restaurador e incluso pueden poner en peligro la existencia de la propia empresa. El diagnóstico eficaz y preciso es una herramienta esencial para dirigir una empresa viable y exitosa. Desarrollar y fortalecer las habilidades de diagnóstico es vital y más crítico en la práctica privada en comparación con la institucional por las razones mencionadas anteriormente. Para lograr esto, es vital la capacidad de discernir y priorizar rápidamente los atributos discretos, pero importantes del objeto. Además de evaluar la evidencia visual, haber desarrollado la capacidad de razonamiento y toma de decisiones es esencial. El diagnóstico adecuado es la base para presupuestar un proyecto correctamente, con una evaluación de la mano de obra, el tiempo, los materiales y las necesidades analíticas, todos ellos factores muy sensibles en la gestión de la práctica privada. Los conservadores-restauradores privados generalmente pertenecen a una práctica comparativamente pequeña y tienden a tener un acceso más limitado a laboratorios analíticos, financiamiento, subvenciones y apoyo de colegas en la toma de decisiones, en comparación con la práctica de conservación en entornos institucionales. La experiencia en el diagnóstico garantiza las buenas prácticas y la eficacia del negocio, además de influir en el éxito económico y en la supervivencia del medio de vida del conservado-restaurador. La capacidad de realizar diagnósticos adecuados es una de las herramientas esenciales para el conservador-restaurador en ejercicio.

Ejemplos

Utilizando el Modelo como herramienta de navegación, los siguientes dos casos de estudio presentan una amplia, pero característica gama de diagnósticos. El primer tratamiento se basa únicamente en un diagnóstico pragmático, sin diagnósticos analíticos implicados. El segundo es un ejemplo en el que el diagnóstico analítico no solo era indispensable para planificar un protocolo de conservación-restauración, sino que requería una interpretación científica sustancial para que fuera aplicable

unexposed interiors, such as a cast bronze statue. Not so for the Japanese American artist Ruth Asawa (1926-2013). Designed to be transparent, and often hanging from one point from their top, her sculptures consist of multiple concentric spheres that share the same centre, the largest completely surrounding the others that are gradually smaller. Made of wire in a manner resembling knitting or basket weaving, all inner spheres remain highly visible, yet entirely inaccessible within the overall form. A recent exhibition of her works at the Pulitzer Arts Foundation, St. Louis, Missouri, the USA, seen in Figure 3, demonstrates clearly the transparency of her works. Using a single continuous line of wire, Asawa started with the smallest sphere in the centre, completing the form at the point where all the spheres hang at the top, permanently enclosing the inner spheres and rendering them unreachable.

The following example, one of such works by her, highlights the challenges conservators may encounter when faced with the combination of high visibility and physical inaccessibility to surfaces to be treated. It is also a case study requiring no scientific-analytical investigation. Reaching a diagnosis at the first encounter with one of these sculptures was fairly simple and straightforward. Low magnification showed textured silvery paint on the wires, resembling powdered gold paint, and occasional losses which exposed fluffy red-brown corrosion (step 3, condition). Previous experience with Asawa's works suggested that this state of the object is undesired and diverges from the artist's original intent (step 4, desired state). The ferrous wire, indicated by a magnet, is a typical medium for the artist, but is usually used uncoated, displaying a light, semi-sheen, naturally aged, oxidised surface. After continued inspection of various surface areas of the sculpture, this pragmatic diagnosis established that the sculpture had been repainted (step 5,

en el tratamiento. Este caso de estudio destaca que un diagnóstico pragmático o analítico puede no siempre ser directamente transferible a una aplicación práctica en el tratamiento y subraya la importancia de la interpretación con el diagnóstico.

Ruth Asawa

El término clásico *escultura* normalmente denota objetos tridimensionales con superficies sólidas e interiores no expuestos, como una estatua de bronce fundido. No es así para la artista japonesa estadounidense Ruth Asawa (1926-2013). Diseñadas para ser transparentes y, a menudo colgadas de un punto de su parte superior, sus esculturas consisten en múltiples esferas concéntricas que comparten el mismo centro, la más grande rodeando completamente a las otras que son gradualmente más pequeñas. Hechas de alambre de una manera que se asemeja al tejido de punto o cestería, todas las esferas internas permanecen muy visibles, pero completamente inaccesibles dentro de la forma de mayor tamaño. Una exposición reciente de sus obras en la Pulitzer Arts Foundation, St. Louis, Missouri, EE. UU., (Fig. 3), demuestra claramente la transparencia de sus obras. Usando una sola línea continua de alambre, Asawa comenzó con la esfera más pequeña en el centro, completando la forma en el punto donde todas las esferas cuelgan en la parte superior, encerrando permanentemente las esferas internas y haciéndolas inalcanzables.

El siguiente ejemplo, uno de dichos trabajos, destaca los desafíos en que los conservadores-restauradores pueden encontrar cuando se enfrentan a la combinación de alta visibilidad e inaccesibilidad física a las superficies a tratar. También es un caso de estudio que no requiere investigación científico-analítica. Llegar a un diagnóstico en el primer encuentro con una de estas esculturas fue bastante simple y directo. Una observación bajo pocos aumentos mostró pintura plateada texturizada en los alambres, que se asemeja a pintura dorada en polvo, y pérdidas ocasionales que exponen una corrosión marrón rojiza esponjosa (paso 3, estado de conservación).

Figure 3 | Installation view of Ruth Asawa: Life's Work, 2018. Pulitzer Arts Foundation, St. Louis (Schenkenberg, 2018). Photograph Alise O'Brien.

Figura 3 | Vista de la instalación de Ruth Asawa: Life's Work, 2018. Pulitzer Arts Foundation, St. Louis (Schenkenberg, 2018). Fotografía de Alise O'Brien

discrepancy). This first diagnosis proved sufficient to gauge three determining factors, all of which are of essential importance in private practice: establishing the overall goal of a treatment (i.e. removal of the paint and treatment of underlying corrosion),

La experiencia previa con las obras de Asawa sugiere que este estado del objeto no es el deseado y difiere de la intención original de la artista (paso 4, estado deseado). El alambre ferroso, indicado por un imán, es un recurso típico de la artista, pero generalmente lo

reaching a decision to take or leave the job, and an initial overall financial estimate for the treatment. This allowed the treatment options to be outlined (step 6 in the Model). Reaching a supposed cause of the current state and the goal of a treatment in the Decision-Making Model was positive, but is uncommon for a first inspection. To propose conservation options (step 6) often requires multiple encounters with the artifact, in addition to more time-consuming evaluations of steps 1 to 5. These steps often involve, for example, additional archival research, contact with artists or their foundation, inquiries among peers, contact with fabricators. In this case, previous experience with the artist's works, these types of objects and materials, and the wider historical context greatly expedited reaching the first pragmatic diagnosis.

Naturally, this first diagnosis posed further, larger questions and hypotheses. How can one remove paint from a knitted wire mesh consisting of myriads of tiny crevices, on an object that is constructed in a way that renders these crevices mechanically inaccessible? What tools and methods could be used for such a job, the operation of which will determine the treatment's financial viability (step 7)?

The diagnosis did not establish the definite cause of the degradation, but it did aid in forming a hypothesis of why and how the sculpture may have acquired its present condition. Follow-up research (step 2) into the history and ownership of the work confirmed this hypothesis, upgrading the first diagnosis to a verified conclusion. The sculpture had been stored, for a certain period of time, in a high humidity environment and corroded in an unsightly manner. Then, instead of appropriate treatment of the corrosion, the sculpture was sprayed with commercial silver paint, in an attempt to improve its appearance.

usa sin recubrimiento, mostrando una superficie ligera, semi-brillante, envejecida naturalmente y oxidada. Después de la inspección prolongada de varias áreas de la superficie de la escultura, este diagnóstico pragmático estableció que la escultura había sido repintada (paso 5, discrepancia). Este primer diagnóstico resultó suficiente para calibrar tres factores determinantes, todos de importancia esencial en la práctica privada: establecer el objetivo general de un tratamiento (es decir, eliminación de la pintura y tratamiento de la corrosión subyacente), llegar a la decisión de tomar o dejar el trabajo, y una propuesta de presupuesto general para el tratamiento. Esto permitió delinear las opciones de tratamiento (paso 6 en el Modelo). Determinar la supuesta causa del estado actual y el objetivo del tratamiento en el Modelo de Toma de Decisiones fue positivo, pero es poco común para una primera inspección. Para proponer opciones de conservación (paso 6) a menudo se requieren múltiples encuentros con la obra, además de evaluaciones de los pasos 1 a 5 que requieren más tiempo. Estos pasos a menudo implican, por ejemplo, investigación de archivos adicionales, contacto con artistas o su fundación, consultas a otros profesionales, contacto con fabricantes. En este caso, la experiencia previa con las obras de la artista, este tipo de objetos y materiales, y el contexto histórico más amplio, agilizaron enormemente el llegar al primer diagnóstico pragmático.

Naturalmente, este primer diagnóstico planteó preguntas e hipótesis más amplias. ¿Cómo se puede quitar la pintura de una malla de alambre tejida que consta de miríadas de pequeñas grietas, en un objeto que está construido de una manera que hace que estas grietas sean mecánicamente inaccesibles? ¿Qué herramientas y métodos podrían usarse para tal trabajo, cuya operación determinará la viabilidad económica del tratamiento (paso 7)?

El diagnóstico no estableció la causa definitiva de la degradación, pero ayudó a formar una hipótesis de por qué y cómo la escultura pudo haber adquirido su estado actual. La investigación de seguimiento (paso 2) sobre

This first diagnosis could be relied upon for the potential first phase of the treatment, that is, for removal of the silver paint and subsequently the corrosion. Both required second and third revised diagnoses; the former determined the solubility of the paint in a manner that did not require brushing or agitation of the silver paint and the latter resolved the removal of the rust. In each instance, returning to step 2, Data Generation, became necessary. Removal of the rust posed technical and aesthetic questions. For specifics about the degree to which the discrepancy between the current and desired state should be resolved, it was imperative to corroborate with the artist's estate (step 5). It was confirmed that the wire should display a moderate sheen of gently aged metal.

Several commercial rust removers were evaluated, as well as ammonium citrate and oxalic acid, all of which seemed effective only with vigorous brushing of the surface, an option unsuitable for this object. Testing with an ultrasonic bath produced very limited success and the size of the tank for the ultrasonic bath housing the object posed further challenges. This result needed further testing, redirecting the progress of the treatment protocol back to the question of how to solve the discrepancy (step 5) between the current and the desired state of the object. Finally, immersion in a methylene-chloride-based gel proved effective in removing the silver paint with no surface agitation. The gel was then removed by moderate water pressure.

The uncovered, corroded wire required a revised diagnosis to verify the alloy of the metal. Largely inaccessible under the paint at the time of the first diagnosis, the now-exposed rusty wire provided better access to determine the precise alloy. The wire, anticipated to be low-carbon bailing or galvanised steel, required a different corrosion

la historia y la propiedad del trabajo confirmó esta hipótesis, actualizando el primer diagnóstico a una conclusión verificada. La escultura había sido almacenada, durante un cierto período de tiempo, en un ambiente de alta humedad y corroída de manera antiestética. Más tarde, en lugar de un tratamiento adecuado para la corrosión, la escultura se roció con pintura plateada comercial, en un intento de mejorar su apariencia.

Este primer diagnóstico podría haber sido la base de la posible primera fase del tratamiento, es decir, para la eliminación de la pintura plateada y, posteriormente, de la corrosión. Ambos requirieron un segundo y tercer diagnóstico revisado; el primero determinó la solubilidad de la pintura de una manera que no requiriese cepillado o agitación de la pintura plateada y el segundo resolvió la remoción del óxido. En cada caso, se hizo necesario volver al paso 2, Generación de datos. La eliminación del óxido planteaba cuestiones técnicas y estéticas. Para obtener detalles sobre el grado en que se debía resolver la discrepancia entre el estado actual y el deseado, era imperativo corroborar con los herederos de la artista (paso 5). Se confirmó que el alambre debería mostrar un brillo moderado de metal ligeramente envejecido.

Se evaluaron varios eliminadores de óxido comerciales, así como el citrato de amonio y el ácido oxálico, todos los cuales parecían efectivos solo con un cepillado vigoroso de la superficie, una opción inadecuada para este objeto. La prueba con un baño de ultrasonidos produjo un éxito muy limitado y el tamaño del tanque para el baño de ultrasonidos que alojara el objeto planteaba dificultades adicionales. Este resultado necesitaba más pruebas, redirigiendo el progreso del protocolo de tratamiento a la cuestión de cómo resolver la discrepancia (paso 5) entre el estado actual del objeto y el deseado. Finalmente, la inmersión en un gel a base de cloruro de metileno resultó eficaz para eliminar la pintura plateada sin agitación de la superficie. A continuación, el gel se eliminó mediante agua a una presión moderada.

Figure 4 | Immersion in phosphoric acid based solution for rust removal. Areas appearing white in the bath indicate chemical reaction with the corrosion. Photo by the author ©.

Figura 4 | Inmersión en solución a base de ácido fosfórico para remover el óxido. Las áreas en blanco en el baño indican reacción química en la corrosión. Foto de la autora ©.

treatment depending on the alloy. The diagnosis characterizing the alloy was reached via spot tests and confirmed that the metal of the sculpture was a low-carbon bailing wire. In the absence of excess

El alambre corroído descubierto requirió un diagnóstico revisado para verificar la aleación del metal. En gran parte inaccesible debajo de la pintura en el momento del primer diagnóstico, el alambre oxidado ahora expuesto

Figure 5 | Low-carbon steel wire mock-ups showing the results of various submersion tests performed. The second from the left represents the executed treatment. Photo by the author ©.

Figura 5 | Probetas de alambre de acero con bajo contenido de carbono que muestran los resultados de varias pruebas de inmersión realizadas. El segundo de la izquierda representa el tratamiento realizado. Foto de la autora ©.

wire to collect a sample for analysis and the wire too small for characterisation by portable X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), this second diagnosis did not involve instrumental analysis. Based on the alloy diagnosis, immersion in a solution based on phosphoric acid was executed to remove the rust (Fig. 4). After rinsing the object, it then received a final sodium nitrite bath ($NaNO_2$) to prevent future flash rust on the wires (Sangouard

proporcionó un mejor acceso para determinar la aleación precisa. El alambre, que se preveía que fuese alambre de acero de bajo contenido en carbono en bobina o acero galvanizado, requería un tratamiento anticorrosivo diferente según la aleación. Al diagnóstico que caracterizaba la aleación se llegó a través de pruebas puntuales y confirmó que el metal de la escultura era un alambre de acero en bobina con bajo contenido de carbono. En ausencia de alambre sobrante para extraer una muestra para análisis

et al., 2015).[2] Note that prior to the phosphoric acid bath, wire mock-ups of the same alloy as the object were tested to develop this conservation strategy (Fig. 5). This successful test potentially advanced the treatment to step 8 of the Model (conservation strategy). The conservation strategy developed on mock-ups was then successfully applied to the object (step 9). Assessment of the treatment (step 9) involved a last pragmatic diagnosis, which consisted of evaluating the surface qualities of the treated wire and confirming its aesthetic quality with the Estate of Ruth Asawa. The issue of the wire's desired sheen and surface quality had been previously addressed with the estate at step 4; however, the now-exposed surface of the rust-free wire offered an improved opportunity to re-evaluate the issue of its desired appearance. By briefly going back to step 4 in the process and having the aesthetic quality of the surface re-confirmed by the foundation, the final assessment yielded a richer and more in-depth final verification of a successful treatment (step 9).

The treatment strategy confirmed on the mock-ups was successfully executed on the object; therefore, re-adjustment of the diagnosis in the final implementation phase became unnecessary. Repeated returns to previous steps of the Model enriched the conservation protocol and also highlighted that diagnosis is dynamically and intricately intertwined with the decision-making process and conservation practice. Returns to previous phases in the course of a treatment are not steps back but instead are gradual improvements in the logical flow of the decision-making process.

[2] Note that application of this sodium nitrite treatment to alloys containing lead (not present in this case) will cause a spectacular white bloom of corrosion.

y siendo el alambre demasiado pequeño para caracterización por espectroscopía de fluorescencia de rayos X portátil (XRF), este segundo diagnóstico no involucró análisis instrumental. Basándose en el diagnóstico de la aleación, se ejecutó la inmersión en una solución a base de ácido fosfórico para eliminar el óxido (Fig. 4).

Tras enjuagar el objeto, éste recibió un baño final de nitrito de sodio ($NaNO_2$) para evitar la futura oxidación de los cables (Sangouard et al., 2015).[2] Debe tenerse en cuenta que previo al baño en ácido fosfórico, se probó con probetas hechas de cables de la misma aleación que el objeto para desarrollar esta estrategia de conservación (Fig. 5). El éxito potencial de esta prueba hizo avanzar el tratamiento al paso 8 del Modelo (estrategia de conservación). La estrategia de conservación desarrollada en probetas se aplicó con éxito al objeto (paso 9). La valoración del tratamiento (paso 9) implicó un último diagnóstico pragmático, que consistió en evaluar las cualidades superficiales del alambre tratado y confirmar su calidad estética con los herederos de Ruth Asawa. La cuestión del brillo deseado en el alambre y la calidad de la superficie se había abordado previamente con los herederos en el paso 4; sin embargo, la superficie ahora expuesta del alambre sin óxido ofrecía la oportunidad para reevaluar mejor el problema de su apariencia deseada. Al volver brevemente al paso 4 del proceso y hacer que la base vuelva a confirmar la calidad estética de la superficie, la evaluación final proporcionó una verificación final más rica y profunda de un tratamiento exitoso (Paso 9).

La estrategia de tratamiento confirmada en las probetas se ejecutó con éxito en el objeto; por lo tanto, se hizo innecesario reajustar el diagnóstico en la fase final de implementación. Los repetidos retornos a los pasos anteriores del Modelo enriquecieron el protocolo de conservación y también destacaron que el diagnóstico está

[2] Téngase en cuenta que la aplicación de este tratamiento con nitrito de sodio a las aleaciones que contienen plomo (que no está presente en este caso) provocará un espectacular brote blanco de corrosión.

Figure 6 | Installation view Judd from "Virtual Views: Judd Exhibition Galleries" (The Museum of Modern Art, 2020).

Figura 6 | Vista de la instalación de Judd de "Virtual Views: Judd Exhibition Galleries" (The Museum of Modern Art, 2020).

Donald Judd

Galvanized steel was one of Donald Judd's (1928-1994) signature materials. Figure 6, an installation photo taken at the Museum of Modern Art's *Judd* exhibition in 2020, shows two works made in such galvanized steel installed on the wall. A similar work by Judd, one of the artist's early, multi-unit, rectilinear works, also made of galvanized steel, is an example of an artifact where the treatment required scientific diagnosis (Fig. 6). Judd's fabricator made the units using hot-dipped galvanised sheets.

entrelazado de manera dinámica e intrincada con el proceso de toma de decisiones y la práctica de conservación. Los retornos a fases anteriores en el curso de un tratamiento no son pasos hacia atrás, sino mejoras graduales en el flujo lógico del proceso de toma de decisiones.

Donald Judd

El acero galvanizado fue uno de los materiales característicos de Donald Judd (1928-1994). La Figura 6, una foto de instalación tomada en la exposición *Judd* en the Museum of Modern Art en 2020, muestra dos obras

Figure 7 | Representative area of the brown/black crust on the bottom of the units. Photo by the author ©.

Figura 7 | Área representativa de la costra marrón/negra en la parte inferior de las unidades. Foto de la autora ©.

He cut, brake formed and then assembled them using mechanical joins with occasional tack solder on areas that are hidden from public view. The bottom interior of the units displayed a thick, dark brown/black crust that seemed to match or supersede the hardness of the galvanized surface and covered approximately 75% of the entire bottom surface (Figs. 7 and 8).

Based on familiarity with two other examples of the same object that were made by the same

realizadas en acero galvanizado instaladas en la pared. Una obra similar de Judd, una de las primeras obras rectilíneas de unidades múltiples del artista, también hecha de acero galvanizado, es un ejemplo de obra donde el tratamiento requirió un diagnóstico científico (Fig. 6). El fabricante de Judd hizo las unidades con láminas galvanizadas por inmersión en caliente. Las cortó, dobló y ensambló usando uniones mecánicas con puntos de soldadura ocasionales en áreas ocultas a la vista del público. El interior de la parte inferior de las unidades mostraba una costra gruesa de color marrón oscuro/negro que

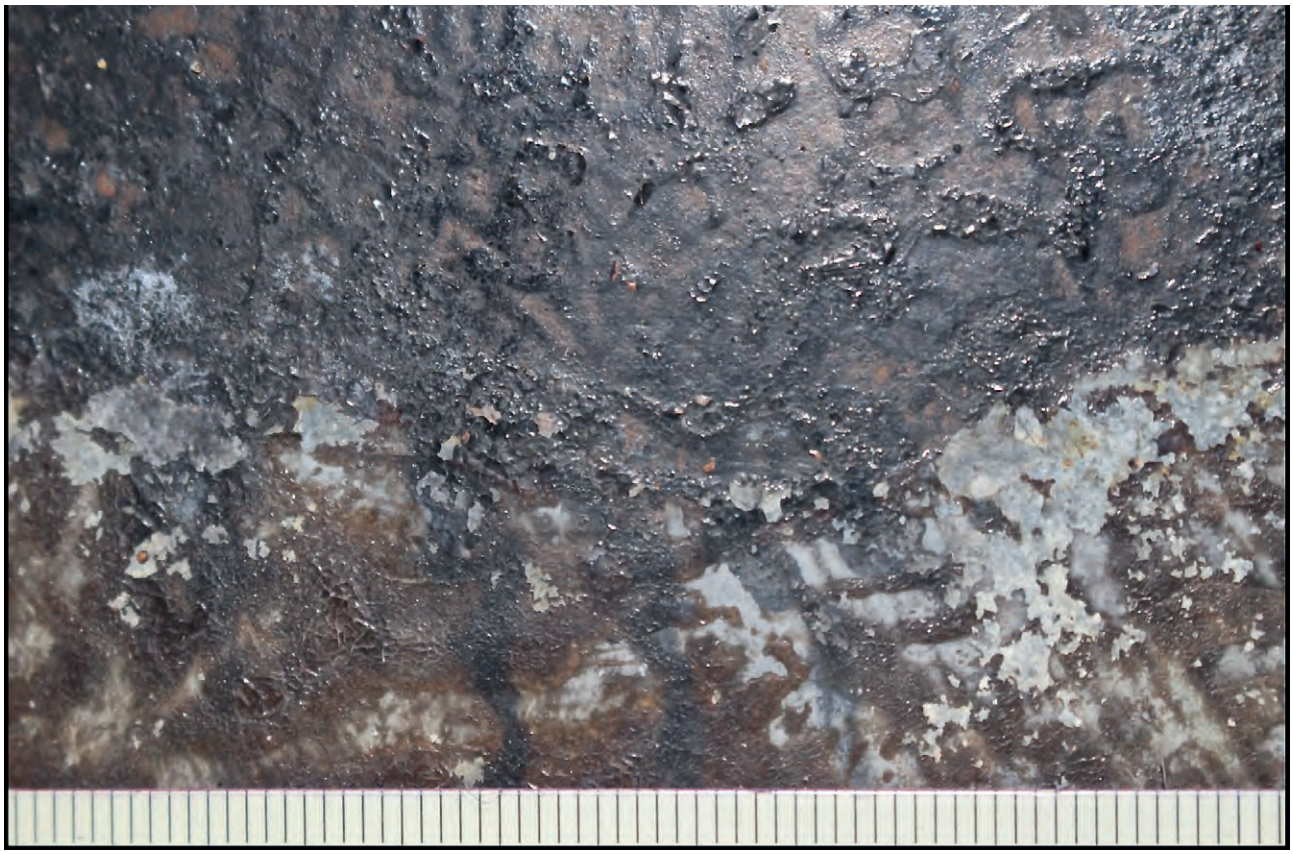


Figure 8 | Close up of the brown/black crust on the hot-dipped galvanised steel. Millimetre scale shows along the bottom edge of the image. Photo: the author©.

Figura 8 | Detalle de la costra marrón/negra en el acero galvanizado en caliente. La escala milimétrica se muestra a lo largo del borde inferior de la imagen. Foto de la autora ©.

fabricator within a year prior to this piece, it was apparent that these brown/black hard deposits were accidental. The conservator's personal experience with Judd's works in general and an initial visual inspection did not contribute to a more informative, pragmatic diagnosis, but established that the brown/black crust was an undesirable feature of the object that needed to be removed. At most, this diagnosis provided information for step 5, Discrepancy of the Model. It was not clear at this stage whether the undesirable deposits were unappealing aesthetically

parecía igualar o reemplazar la dureza de la superficie galvanizada y cubría aproximadamente el 75% de toda la superficie del fondo (Figs. 7 y 8).

En base a la familiaridad con otros dos ejemplos del mismo objeto realizados por el mismo fabricante un año antes de esta pieza, era evidente que estos depósitos duros de color marrón/negro fueron accidentales. La experiencia personal del conservador-restaurador con las obras de Judd en general y la inspección visual inicial no contribuyeron a un diagnóstico más informativo

or potentially harmful to the material wellbeing of the object.

A more thorough and methodical inspection of the work that included empirical examination and various mechanical and solvent tests for removability (step 2) failed to yield an improved pragmatic diagnosis, so an analytical investigation to characterise the binder of the crust was requested and performed by Art Analysis and Research, an analytical company in the conservation field.[3] This meant there would be multiple diagnoses addressing the same problem at step 2. The goal of the scientific diagnosis of the medium was to characterize the brown/black crust so that it could be chemically solubilized and removed. Chemical removal was preferred, as the crust appeared to be harder and mechanically more resistant than the galvanised surface underneath. Moreover, hot-dipped, galvanized steel exhibits a highly textured, characteristic spangle pattern that is as significant a feature of the work and its authenticity, as impasto is for a painting. However, the instrumental analysis produced a diagnosis that seemed inconclusive for direct application in the planned treatment. The methods used included Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), microscopic examination and cross sectional analysis. FTIR confirmed the absence of wax, proteins and epoxy resins, but could not rule out the presence of lipids, carbohydrates and synthetic vinyl acrylics. GC-MS results listed benzoic and quinic acids. Benzoic acid, with a 94.8 match quality, is gallic acid, which indicates the presence of tannins. Components present in tannic acid include quinic acid, benzoic acid and free fatty acids. The analytical diagnosis characterised the binder to be a carbohydrate-based material with benzoic and quinic acids

[3] Unpublished report by Art Analysis & Research (AA&R), Inc. 14, May 2019.

y pragmático, pero establecieron que la costra marrón/negra era una característica no deseada en el objeto y que necesitaba ser eliminada. A lo sumo, este diagnóstico proporcionó información para el paso 5, Discrepancia del modelo. No estaba claro en esta etapa si los depósitos no deseados eran poco atractivos estéticamente o potencialmente dañinos para el bienestar material del objeto.

Una inspección más minuciosa y metódica del trabajo que incluyó un examen empírico y varias pruebas mecánicas y de disolventes para la eliminación (paso 2) no resultaron en un diagnóstico pragmático mejorado, por lo que se solicitó a Art Analysis and Research, una empresa de análisis en el área de la conservación,[3] una investigación analítica para caracterizar el aglutinante de la costra. Esto significaba que habría múltiples diagnósticos que abordarían el mismo problema en el paso 2. El objetivo del diagnóstico científico del material era caracterizar la costra marrón/negra para poder solubilizarla y eliminarla químicamente. Se prefirió la eliminación química, ya que la costra parecía ser más dura y mecánicamente más resistente que la superficie galvanizada subyacente. Además, el acero galvanizado por inmersión en caliente muestra un patrón floreado o en forma de lentejuelas muy texturizado característico que es un rasgo significativo de la obra y su autenticidad, del mismo modo que lo es el empaste de una pintura. Sin embargo, el análisis instrumental proporcionó un diagnóstico que no parecía concluyente para su aplicación directa en el tratamiento planificado. Los métodos utilizados incluyeron espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), examen microscópico y análisis estratigráfico. El FTIR confirmó la ausencia de ceras, proteínas y resinas epoxi, pero no pudo descartar la presencia de lípidos, carbohidratos y acrílicos vinílicos sintéticos. Los resultados de la GC-MS evidenciaron

[3] Informe sin publicar de Art Analysis & Research (AA&R), Inc. 14, mayo de 2019.

present at a high concentration. The conclusion was that the brown/black material present on the interior bottom surface of the units was probably composed of a lipid-based material of vegetable origin and a carbohydrate-based substance that could be plant gum, with the presence of a vinyl acrylic. This result failed to provide a diagnosis that readily lead to a treatment.

New investigations were initiated into mechanically removing the crust because the analytical results were not helpful for solubilizing it. Carbon dioxide snow proved unsuccessful in removing the brown/black layer; the supposition had been that the thermal shock of the cold carbon dioxide would separate the brown/black crust from the metal support. Removal of the crust with dry ice or pellets, which would have been a step-up in scale and impact was considered; however, legalities, permissions, transport expenses of the sizeable units and hire of the equipment would have been substantial. This provided the impetus to attempt re-interpreting the seemingly inconclusive analytical diagnosis that had stagnated the decision-making process at step 3. To advance to options for removal of the crust (step 6), the scientific diagnosis required proper interpretation.

Concurrently, the treatment and storage history of the work was also revisited (step 2, Data Generation) in the hope of finding some link with the analytical diagnosis. This yielded new details of a conservation treatment from 1995, listing *Conquest Polymeric Rust Converter* being used for the corrosion treatment of the galvanized steel. The manufacturer described this product as a non-flammable, water-based emulsion that contained no petroleum. The main ingredients were a vinyl acrylic polymer and tannic acid (Chemsearch FE, 2013). Correspondence with the manufacturer and consultations with a colleague who had experience

ácidos benzoico y quínico. El ácido benzoico, con una coincidencia de 94,8, es ácido gálico, lo que indica la presencia de taninos. Los componentes presentes en el ácido tánico incluyen ácido quínico, ácido benzoico y ácidos grasos libres. El diagnóstico analítico caracterizó al aglutinante como un material a base de carbohidratos con ácidos benzoico y quínico presentes en alta concentración. La conclusión fue que el material marrón/negro presente en la superficie inferior interior de las unidades probablemente estaba compuesto por un material a base de lípidos de origen vegetal y una sustancia a base de carbohidratos que podría ser goma vegetal, con la presencia de un acrílico vinílico. Este resultado no proporcionó un diagnóstico que condujera fácilmente a un tratamiento.

Se iniciaron nuevas investigaciones sobre la eliminación mecánica de la costra porque los resultados analíticos no ayudaron a solubilizarla. La limpieza con nieve carbónica no logró eliminar la capa marrón/negra; se suponía que el choque térmico del dióxido de carbono frío separaría la costra marrón/negra del soporte metálico. Se consideró la remoción de la costra con hielo seco o gránulos, lo que habría sido un aumento en la escala y el impacto; sin embargo, la legalidad, los permisos, los considerables gastos de transporte de las unidades y el alquiler del equipo habrían sido sustanciales. Esto proporcionó el empuje necesario para intentar reinterpretar el diagnóstico analítico aparentemente inconcluso que había estancado el proceso de toma de decisiones en el paso 3. Para avanzar en las opciones para la eliminación de la costra (paso 6), el diagnóstico científico requería una interpretación adecuada.

Al mismo tiempo, también se revisó el historial de tratamientos y almacenamiento de la obra (paso 2, Generación de datos) con la esperanza de encontrar algún vínculo con el diagnóstico analítico. Esto descubrió nuevos detalles de un tratamiento de conservación-restauración de 1995, que cita el Transformador Polimérico de Óxido Conquest que se utilizó para el tratamiento de

using Conquest indicated that the material was applied to, and presumably left on the surface as per the manufacturer's instructions.[4,5]

Based on this newly collected, additional data, the assistance of several conservation scientists was enlisted to re-interpret the scientific diagnosis. The tannic/benzoic acid of the diagnosis seemed to corroborate the 1995 treatment, which used Conquest as a rust converter, thus forming a new hypothesis that where a coating of Conquest was applied, it was left on the surface and dried. Developed for steels only, Conquest does not require removal after application but instead dries in three to seven days to a brown/black after which it then requires a protective coat of paint. The Material Safety Data Sheet for Conquest lists tannic acid and a vinyl acrylic copolymer (Chemsearch FE, 2013). However, a corrosion protection study conducted at the Canadian Conservation Institute (CCI) and published in 1995, the year of the Conquest treatment on this object, found large amounts of tannic acid and vinyl chloride in Conquest (Binnie et al., 1995; Binnie, 1995; Moffat, 1988).[6] Acrylics are readily soluble in acetone, but aged vinyl chlorides are hard to dissolve (Horie, 1987, p. 32). If applied to pure zinc, Conquest would have dried to a clear (or slightly matt) layer. Were there any free fatty acids, they would have reacted with the zinc to form zinc soaps, thus making it hard for the Conquest coating to adhere. Possibly, there may have been bare steel

corrosión del acero galvanizado. El fabricante describe este producto como una emulsión a base de agua no inflamable que no contiene petróleo. Los ingredientes principales fueron un polímero acrílico de vinilo y ácido tánico (Chemsearch FE, 2013). La correspondencia con el fabricante y las consultas con un colega que tenía experiencia en el uso de Conquest indicaron que el material se aplicó y presumiblemente se dejó en la superficie según las instrucciones del fabricante.[4,5]

En base a estos nuevos datos adicionales recién recopilados, se solicitó la ayuda de varios científicos de la conservación para reinterpretar el diagnóstico científico. El ácido tánico / benzoico del diagnóstico parecía corroborar el tratamiento de 1995, que utilizó Conquest como transformador de óxido, formándose así una nueva hipótesis que establecía que donde se aplicó una capa de Conquest, se dejó en la superficie y se secó. Desarrollado solo para aceros, Conquest no requiere remoción después de la aplicación, sino que se seca en tres a siete días formando una capa marrón/negro después de lo cual requiere una capa protectora de pintura. La hoja de datos de seguridad de Conquest enumera el ácido tánico y un copolímero acrílico de vinilo (Chemsearch FE, 2013). Sin embargo, un estudio de protección contra la corrosión realizado por el Canadian Conservation Institute (CCI) y publicado en 1995, año del tratamiento con Conquest en este objeto, encontró grandes cantidades de ácido tánico y cloruro de vinilo en Conquest (Binnie et al., 1995; Binnie, 1995; Moffat, 1988).[6] Los acrílicos son fácilmente solubles en acetona, pero los cloruros de vinilo envejecidos

[4] Personal communication with the author. Technical Services Department, Chemsearch, Division of NCH Corp. Irving, Texas (Muneerah Travis) Muneerah.travis@mch.com; 469-276-7046. 05.07.2020. For small quantity purchases Conquest is also sold under the names of 'Salvage' and 'Metal Medic'.

[5] Personal communications between the author and Susan Maltby, private conservator, Maltby & Associates, Inc. Toronto, Canada. Emails and phone discussion 14 and 15, June 2020.

[6] Additional studies, also by CCI relevant to this treatment include Binnie, 1995; Moffat, 1988; see in bibliography.

[4] Comunicación personal con la autora. Departamento de Servicios Técnicos, Chemsearch, División de NCH Corp. Irving, Texas (Muneerah Travis) Muneerah.travis@mch.com; 469-276-7046. 05.07.2020. Para compras de pequeñas cantidades, Conquest también se vende bajo los nombres de "Salvage" y "Metal Medic".

[5] Comunicaciones personales entre el autor y Susan Maltby, conservadora-restauradora privada, Maltby & Associates, Inc. Toronto, Canadá. Correos electrónicos y discusión telefónica 14 y 15 de junio de 2020.

[6] Los estudios adicionales, también realizados por CCI y relevantes para este tratamiento, incluyen a Binnie, 1995; Moffat, 1988; ver en bibliografía.

or rust spots through the galvanized layer of the steel, where Conquest, as a rust converter, would have reacted with the steel and turned the area dark brown/black. Unreacted tannins could have remained in the dried coating. With the addition of high humidity (as evidenced by the white streaks on the galvanized interior of the units), the steel rusted and the iron ions diffused into the Conquest coating, reacting with the tannins, causing the brown/black colour, and forming iron tannates.

Although elaborate, this postulation provided a possible explanation for the existence of the brown/black crust evident in the interior bottoms of the units. Presuming that this was the phenomenon observed, this interpretation of the diagnosis advanced the conservation protocol to step 6, Conservation Options, to the possibility of forming a Conservation Strategy (step 8). Though the possible nature and origin of the brown/black crust narrowed down the possible range of agents to remove the crust chemically, another diagnosis to determine the solubility of the brown/black crust was necessary (return to step 2). Making mock-ups to emulate naturally aged Conquest on rusted, hot-dipped, galvanized steel was unfeasible and therefore a pragmatic diagnosis was carried out, which meant a solvent test on inconspicuous areas of the object. Renaissance Metal De-Corroder (by Talas), an aqueous amine complex of hydrocarboxylic acid produced by the reaction of triethanolamine and citric acid, was used as the primary agent for removing the brown crust. Testing the de-corroder meant going back to step 2 in the Model. However, as the treatment performed as expected during a large-scale implementation on the object, the treatment protocol was advanced to step 9.

Successful conclusion of the treatment (step 9) confirmed the validity of all diagnoses, while also highlighting the importance of collective considerations (step 7, Considerations) and peer

son difíciles de disolver (Horie, 1987, p. 32). Si se hubiera aplicado sobre zinc puro, Conquest se habría secado hasta formar una capa transparente (o ligeramente mate). Si hubiera ácidos grasos libres, habrían reaccionado con el zinc para formar jabones de zinc, lo que dificultaría la adherencia del recubrimiento Conquest. Posiblemente, puede haber acero desnudo o manchas de óxido a través de la capa galvanizada del acero, donde Conquest, como un transformador de óxido, habría reaccionado con el acero y convertido el área en marrón oscuro/negro. Los taninos sin reaccionar podrían haber quedado en el recubrimiento seco. Con la adición de alta humedad (como lo demuestran las rayas blancas en el interior galvanizado de las unidades), el acero se oxida y los iones de hierro se difunden en el revestimiento Conquest, reaccionando con los taninos, provocando el color marrón/negro y formando tanatos de hierro.

Aunque compleja, esta afirmación proporcionó una posible explicación a la existencia de la costra marrón/negra evidente en el fondo interior de las unidades. Suponiendo que este era el fenómeno observado, esta interpretación del diagnóstico adelantó el protocolo de conservación del paso 6, Opciones de conservación, a la posibilidad de formar una Estrategia de conservación (paso 8). Aunque la posible naturaleza y origen de la costra marrón/negra redujo la posible variedad de agentes para eliminar la costra químicamente, fue necesario otro diagnóstico para determinar la solubilidad de la costra marrón/negra (vuelta al paso 2). Hacer probetas para emular Conquest envejecido naturalmente en acero oxidado, galvanizado en caliente no era factible y, por lo tanto, se llevó a cabo un diagnóstico pragmático, lo que significó una prueba de disolvente en áreas no visibles del objeto. Se seleccionó Renaissance Metal De-Corroder (de Talas), un complejo de amina acuosa de ácido hidrocarboxílico producido por la reacción de trietanolamina y ácido cítrico, para eliminar la costra marrón. Probar el eliminador de corrosión significó volver al paso 2 del modelo. Sin embargo, como el tratamiento se realizó como se esperaba durante una implementación a gran escala en el objeto, el protocolo del tratamiento avanzó al paso 9.

collaboration in the course of treatment. The instrumental analysis did not inform the treatment until further information was obtained. This case study also shows that interpretation of pragmatic and analytical diagnoses may become indispensable to implement diagnostic results in practice. In this case, without substantial interpretation of the analytical diagnosis, the conservation strategy and proper treatment would not have been accomplished.

Conclusion

This paper discussed the significance of diagnosis in conservation practice and in the methodological framework of conservation. Defined here in its broader sense, the term diagnosis encompasses a phenomenon achieved by methodical, evidence-based research. This paper discussed different types of diagnoses (including analytical, pragmatic, multiple and comprehensive) used by a practicing conservator in the treatment of an artifact. It is part of a dynamic and often nonlinear conservation protocol that affects all steps, from planning to full completion of a treatment. Therefore, as presented here with examples of art by Ruth Asawa and Donald Judd, diagnosis may often require re-evaluation and improvement throughout a treatment. Both case studies underscored the need for constant re-assessment of complex and often unanticipated problems that demand a great deal of ingenuity from the conservator, especially when dealing with modern and contemporary works of art. The case studies also highlighted how intrinsically the conservation process is subject to constant detours and re-evaluations, rather than being straightforward in nature. The dynamic diagnostic process of both treatments integrated well into the methodological framework of *The Decision-Making Model for Contemporary Art Conservation and Presentation*, published in 2019.

La conclusión exitosa del tratamiento (paso 9) confirmó la validez de todos los diagnósticos, al tiempo que destacó la importancia de las consideraciones colectivas (paso 7, Consideraciones) y la colaboración entre colegas en el curso del tratamiento. El análisis instrumental no orientó el tratamiento hasta que se obtuvo más información. Este caso de estudio también muestra que la interpretación de los diagnósticos pragmáticos y analíticos pueden volverse indispensable para implementar los resultados del diagnóstico en la práctica. En este caso, sin una interpretación sustancial del diagnóstico analítico, la estrategia de conservación y el tratamiento adecuado no se habrían logrado.

Conclusión

Este artículo presenta la importancia del diagnóstico en la práctica de la conservación-restauración y en el marco metodológico de la conservación-restauración. Definido aquí en su sentido más amplio, el término diagnóstico abarca un fenómeno logrado mediante una investigación metódica basada en la evidencia. Este artículo analiza los diferentes tipos de diagnóstico (incluidos los analíticos, pragmáticos, múltiples y completos) utilizados por un conservador-restaurador en ejercicio en el tratamiento de una obra. Es parte de un protocolo de conservación-restauración dinámico y, a menudo, no lineal que afecta todos los pasos, desde la planificación hasta la finalización completa de un tratamiento. Por lo tanto, como se presenta aquí con ejemplos de obras de arte de Ruth Asawa y Donald Judd, el diagnóstico a menudo puede requerir una reevaluación y una mejora a lo largo de un tratamiento. Ambos casos de estudio subrayaron la necesidad de una reevaluación constante de problemas complejos y, a menudo, imprevistos que exigen una gran cantidad de ingenio por parte del conservador, especialmente cuando se trata de obras de arte modernas y contemporáneas. Los casos de estudio también destacaron cuán intrínsecamente el proceso de conservación-restauración está sujeto a desvíos y reevaluaciones constantes, en lugar de ser de naturaleza sencilla. El proceso de diagnóstico dinámico de ambos

Though intended to be objective, both pragmatic and scientific diagnoses remain subjective to various degrees, due to human involvement in the process. Diagnosis may assume a somewhat different but significant role in private conservation practice due to various factors, such as the tighter finances, more constrained time-frames, and the client-conservator relationship. These may have a more direct impact on business decisions than in institutional practice. Private conservators may also play a more immediate role in diagnoses in their practice, which greatly depends on their experience, conservation philosophy, resources, and peer group available for decision-making. The increased command of the private conservator over diagnosis thus comes with advantages and disadvantages.

Acknowledgements

The author would like to thank the following people for their contribution to this project: Ruth Asawa Estate, the Judd Foundation, Kate Sullivan archeological conservator; Lyndsie Selwyn, conservation Scientist; Nancy Binnie, conservation scientist; Jenny Poulin, conservation scientist; Susan Maltby, private conservator Maltby & Associates; Elizabeth Moffat, conservation Scientist; Nica Rieppi, conservator, chief investigator, AA&R; Muneerah Travis assistant director, Technical Services NCH Corporation; and Anita Duquette, archivist. Special thanks go to the three editors of this volume, Anna Vila Espuña, Alison Murray and Laura Fuster López, who made publishing of this essay and volume happen.

tratamientos se integró bien en el marco metodológico del *Modelo de toma de decisiones para Conservación y Presentación de Arte Contemporáneo* publicado en 2019.

Aunque pretenden ser objetivos, tanto los diagnósticos pragmáticos como los científicos siguen siendo subjetivos en diversos grados, debido a la participación humana en el proceso. El diagnóstico puede asumir un papel algo diferente, pero significativo en la práctica de conservación-restauración privada debido a varios factores, como los presupuestos más ajustados, los plazos más restringidos y la relación cliente/conservador-restaurador. Estos pueden tener un impacto más directo en las decisiones comerciales que en la práctica institucional. Los conservadores-restauradores privados también pueden desempeñar un papel más inmediato en el diagnóstico en su práctica, lo que depende en gran medida de su experiencia, filosofía de conservación-restauración, recursos y grupo de colegas disponibles para la toma de decisiones. Que el conservador-restaurador privado tenga un mayor dominio del diagnóstico tiene, por tanto, ventajas y desventajas.

Agradecimientos

La autora quiere agradecer la las siguientes personas por su contribución en este proyecto: Ruth Asawa Estate, the Judd Foundation, Kate Sullivan conservadora-restauradora de material arqueológico; Lyndsie Selwyn, científica de la conservación; Nancy Binnie, científica de la conservación; Jenny Poulin, científica de la conservación; Susan Maltby, conservadora-restauradora en práctica privada Maltby & Associates; Elizabeth Moffat, científico de la conservación; Nica Rieppi, conservadora-restauradora, investigadora jefe, AA&R; Muneerah Travis asistente de dirección, Technical Services NCH Corporation; and Anita Duquette, archivista. Un agradecimiento especial es para las tres editoras de este volumen, Anna Vila Espuña, Alison Murray and Laura Fuster López, quienes han hecho posible la publicación de este ensayo y volumen.

References | Bibliografía

Appelbaum, B. (2007). *Conservation Treatment Methodology*. Oxford, United Kingdom: Elsevier Butterworth-Heinemann.

Bellucci, R., & Frosinini, C. (2004). 'Restituzione tridimensionale e proposta metodologica: Un "modelo" per la diagnostica integrata'. *Kermes: La Rivista Del Restauro*, *17*(53), 29-38.

Binnie, N. (1995). *Tannin-based Rust Converters. Conservation Processes and Materials Research*. Canadian Conservation institute. 20. Unpublished updated handout.

Binnie, N.E., Sewyn, L.S., Schlichting, C., & Rennie-Bisaillion, D.A. (1995). 'Corrosion protection of outdoor iron artifacts using commercial rust converters'. *Journal of the international institute for conservation*, *20*, 26-40.

Cahn, A.L., & Celdeiro Estrada, F.E. (1992). 'Diagnóstico y valoración en conservación. Una metodología práctica a través de ejemplos'. In *Congreso Internacional: Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación, Canarias Del 13 Al 18 Julio '92* (Tomo 2, pp. 188-191). La Laguna, Canary Islands: Nueva Grafica S.A.L.

Chemsearch FE. (2013). *Safety data sheet: CONQUEST.* (0638-CONQUEST). Retrieved from https://associatedfeed-msds-bucket.s3.amazonaws.com/uploads/safety_data_sheet/safety_data_sheet/140/Conquest-

Fischer, A., Greiff, S., & Funke, J. (2012). 'The process of Solving Complex Problems'. *The Journal of Problem Solving*, *4*(1). https://doi.org/10.7771/1932-6246.1118

Fischer, A., Holt, D., & Funke, J. (2015). 'Promoting the growing field of dynamic decision making'. *Journal of Dynamic Decision Making*, *1*(1), 1-3. https://doi.org/10.11588/jddm.2015.1.23807

Foundation for the Conservation of Modern Art/ Netherlands Institute for Cultural Heritage (1999). The decision-making model for the conservation and restoration of modern and contemporary art. Retrieved from https://www.sbmk.nl/source/documents/decision-making-model.pdf

Giebeler, J., Heydenreich, G., Sartorius, A., & Fischer, A. (2019). *The decision-making model for contemporary art conservation and presentation* (Version 1.1). Köln, Germany: Cologne Institute of Conservation Sciences, University of Technology, Arts and Sciences. Retrieved from https://www.th-koeln.de/mam/downloads/deutsch/hochschule/fakultaeten/kulturwissenschaften/f02_cics_gsm_fp__dmmcacp_190613-1.pdf

González, O.L. (2002). 'Aproximación al concepto de diagnóstico en la disciplina de la restauración'. *Filigrana*, (3), 5-10.

Horie, C.V. (1987). *Materials for conservation*. London, UK: Butterworths-Heinemann.

Ladrón de Guevara González, B., & Elizaga Coulombié, J. (2009). 'Diagnóstico para la conservación de patrimonios culturales en uso activo: Propuesta metodológica'. *Conserva*, (13), 61-79.

Marçal, H., Macedo, R., Nogueira, A. & Duarte, A. (2013). 'Whose decision is it? Reflections about a decision-making model based on qualitative methodologies'. *In CeROArt. Conservation, exposition, Restauration d'Objets d'Art (No. HS). Association CeROArt asbl.* https://doi.org/10.4000/ceroart.3597

Mercalli, M. (2013). 'Scienza e restauro: Le indagini diagnostiche alla base delle scelte critiche di intervento'. *Progetto Restauro* (65), 2-3.

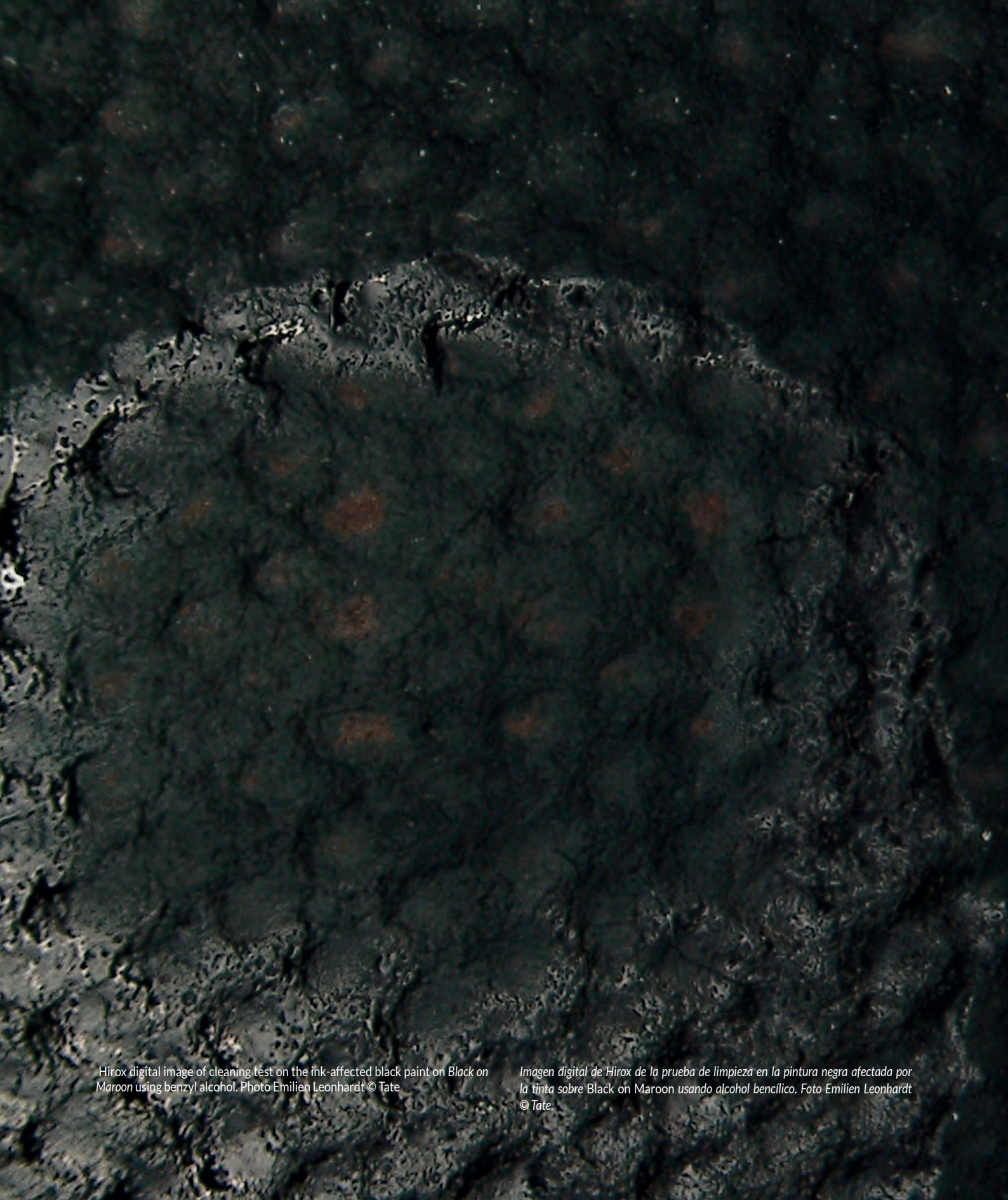
Moffat, E. (1988). 'Analysis of Rust Converters'. In *Canadian Conservation Institute Analytical report*, ARS 2702. Unpublished.

Sangouard, E., Nordgren, E., Spohn, R., Brunke, K., & Krop, D. (2015). 'Evaluation of sodium nitrite as a corrosion inhibitor for USS Monitor artifacts'. *Studies in Conservation*, *60*(4), 253-266. https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000145

Schenkenberg, T.H. (2018). Pulitzer Arts Foundation. *Ruth Asawa: Life's work.* Retrieved from https://pulitzerarts.org/exhibition/ruth-asawa/

Stigter, S., & Bridgland, J. (2017). 'A behaviour index for complex artworks: A conceptual tool for contemporary art conservation'. In *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017*. Paris, France: ICOM Committee for Conservation.

The Museum of Modern Art (MoMA). (2020, April 23). Judd exhibition galleries: Explore the ways that Donald Judd's objects defined space, from a guide to the galleries of MoMA's Judd exhibition. https://www.moma.org/magazine/articles/291



Hirox digital image of cleaning test on the ink-affected black paint on *Black on Maroon* using benzyl alcohol. Photo Emilien Leonhardt © Tate

Imagen digital de Hirox de la prueba de limpieza en la pintura negra afectada por la tinta sobre Black on Maroon *usando alcohol bencílico. Foto Emilien Leonhardt © Tate.*

REFLECTIONS ON THE DIAGNOSTIC TOOLS AND METHODOLOGIES USED TO SUPPORT THE CONSERVATION TREATMENT OF MARK ROTHKO'S PAINTING *BLACK ON MAROON*, 1958

REFLEXIONES SOBRE LAS HERRAMIENTAS DE DIAGNÓSTICO Y LAS METODOLOGÍAS UTILIZADAS EN EL TRATAMIENTO DE CONSERVACIÓN DE LA OBRA BLACK ON MAROON, *1958 DE MARK ROTHKO*

Bronwyn Ormsby [a*], Rachel Barker [b], Melinda H. Keefe [c], Felipe Donate [c]
[a] *Tate Britain, Conservation Department, United Kingdom*
[b] *Rachel Barker Associates, United Kingdom*
[c] *Dow Chemical Company, United States*

* *bronwyn.ormsby@tate.org.uk*

Introduction

In October 2012, one of Tate's Seagram Mural paintings *Black on Maroon* (1958) [Tate, T01170][1] (Fig. 1) was damaged using a dense, solvent-rich, black tag-ink which immediately set Tate into motion. The project that followed involved a

[1] https://www.tate.org.uk/art/artworks/rothko-black-on-maroon-t01170. Accessed 25.9.2020.

Introducción

En octubre de 2012, una de las pinturas pertenecientes a The Seagram Murals de la Tate *Black on Maroon* (1958) [Tate, T01170][1] (Fig. 1) sufrió un acto vandálico tras ser dañada con un rotulador de tinta negra densa, rica en disolventes. La gravedad de este incidente movilizó a la Tate de forma inminente. El proyecto que siguió in-

[1] https://www.tate.org.uk/art/artworks/rothko-black-on-maroon-t01170. Consultado el 25.9.2020.

conservation team consisting of Patricia Smithen[2] (one of the then Heads of Conservation, in this case responsible for Tate Programme), Rachel Barker (Painting Conservator for Tate Modern) and Bronwyn Ormsby (then Senior Conservation Scientist), and a project management team which included members of Tate's Curatorial department, the then Director Sir Nicolas Serota, and others, with Patricia Smithen as the Conservation Department representative on both teams.

The Rothko Conservation Project[3] was thus born, resulting in an 18-month program which successfully enabled the return of *Black on Maroon* to display at Tate Modern in May 2014. While the primary aim of the project was to facilitate re-display, this extraordinary moment in the painting's history afforded a degree of examination, reflection and investigation which is both rare and professionally daunting. To support the project, an advisory committee was created, and a project plan agreed upon, which included several opportunities for wider consultation with colleagues and regular reporting on progress. In addition, Tate Digital committed to filming throughout the treatment,[4] and colleagues from around the world, including established research partners at Dow, offered their support to help address the myriad challenges that lay ahead.

In 1970, then Tate Director Sir Norman Reid received nine of the approximately forty Seagram Murals by Rothko into Tate's collection. Reid described this gift by Rothko as a 'princely gesture'.[5] These paintings have been on near-permanent

volucró a un equipo de conservación formado por Patricia Smithen[2] (una de las entonces Jefas de Conservación, en este caso responsable del Programa Tate), Rachel Barker (Conservadora de Pintura para Tate Modern), y Bronwyn Ormsby (entonces Científica Senior de Conservación), junto a un equipo de gestión del proyecto que incluía a miembros del departamento de gestión cultural de la Tate, el entonces director Sir Nicolas Serota y otros especialistas, con Patricia Smithen como representante del Departamento de Conservación en ambos equipos.

Así nació el *Rothko Conservation Project*,[3] que dio como resultado un programa de 18 meses que permitió el regreso con éxito de *Black on Maroon* a la Tate Modern en mayo de 2014. Si bien el objetivo principal del proyecto era facilitar la re-exposición, este momento insólito en la historia de la pintura permitió un grado de examen, reflexión e investigación poco común y laborioso a nivel profesional. Para apoyar proyecto, se creó un comité asesor del proyecto y se acordó un plan del proyecto, que permitía una consulta más amplia con colegas e informes regulares sobre el progreso del proyecto. Además, Tate Digital se comprometió a filmar todo el tratamiento,[4] y colegas de todo el mundo, incluidos colegas de investigación en Dow, ofrecieron su apoyo para ayudar a abordar los innumerables desafíos que se avecinaban.

En 1970, el entonces director de la Tate, Sir Norman Reid, recibió nueve de las aproximadamente cuarenta pinturas dentro de The Seagram Murals de Rothko en la colección del museo. Reid describió este regalo de Rothko como un *'gesto espléndido'*.[5] Estas pinturas han estado en exposición casi permanente desde entonces, originalmente en la Tate en Millbank, más tarde en una habitación especialmente diseñada para ellas en la Tate

[2] https://www.queensu.ca/art/patricia-smithen. Accessed 25.9.2020.

[3] https://www.tate.org.uk/about-us/projects/rothko-conservation-project. Accessed 25.9.2020.

[4] https://youtu.be/AGqAggmwyMU. Accessed 25.9.2020.

[5] https://www.theguardian.com/culture/2002/dec/07/artsfeatures. Accessed 12.8.20.

[2] https://www.queensu.ca/art/patricia-smithen. Consultado el 25.9.2020.

[3] https://www.tate.org.uk/about-us/projects/rothko-conservation-project. Consultado el 25.9.2020.

[4] https://youtu.be/AGqAggmwyMU. Consultado el 25.9.2020.

[5] https://www.theguardian.com/culture/2002/dec/07/artsfeatures. Accedido 12.8.20.

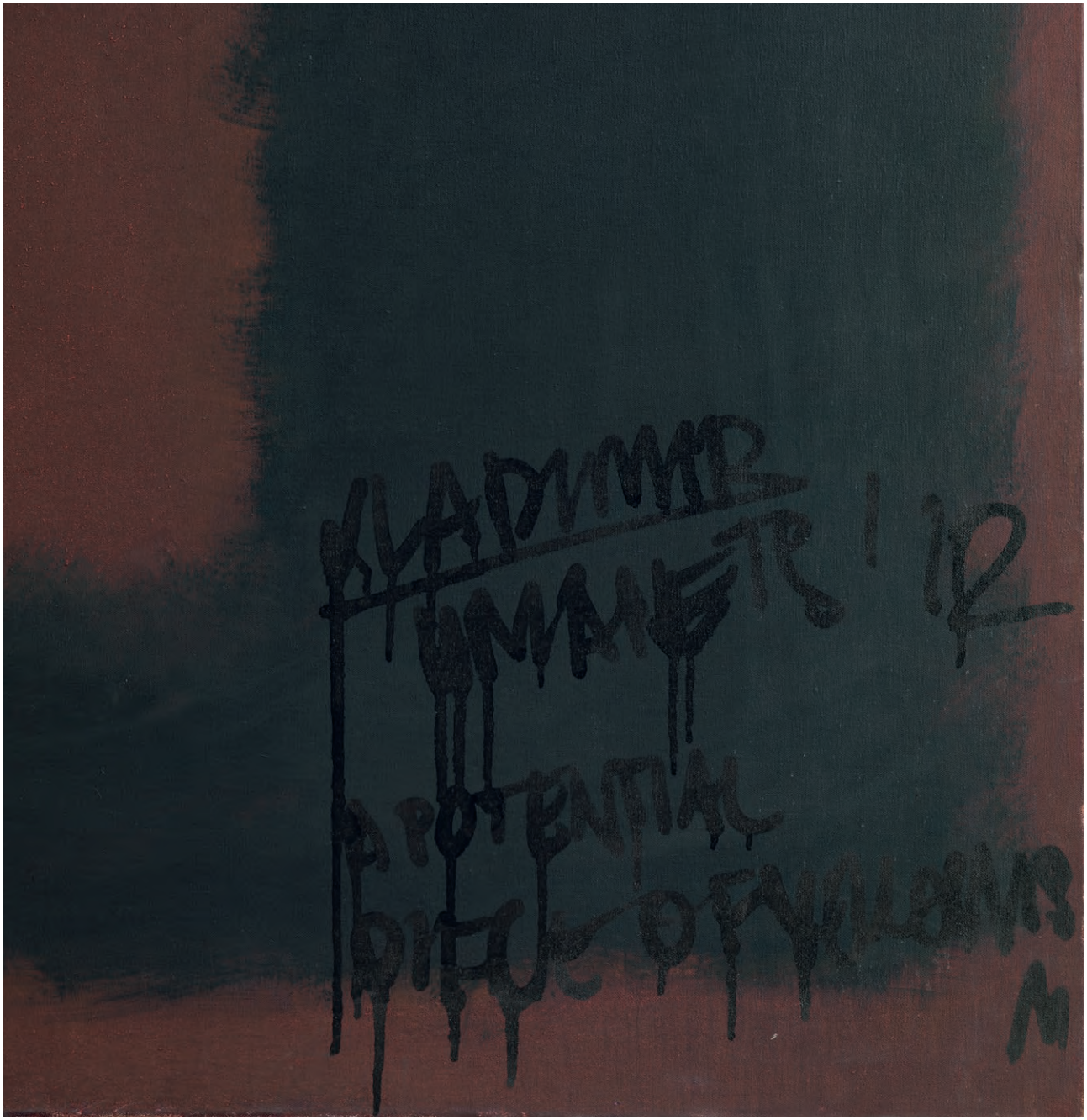


Figure 1 | Detail of the ink-affected area at the lower right corner Mark Rothko's *Black on Maroon* (1958), (Tate, T01170) before treatment. Photo Tate Photography © Kate Rothko Prizel and Christopher Rothko/DACS 2020.

Figura 1 | Detalle del área afectada por la tinta en la esquina inferior derecha *Black on Maroon de* Mark Rothko (1958), (Tate, T01170) antes del tratamiento. Foto Tate Photography © Kate Rothko Prizel y Christopher Rothko / DACS 2020.

display since then, originally at Tate in Millbank, latterly in a specially designed room at Tate Modern, and since September 2020, again on display at Tate Britain.[6] It was critical therefore to understand the art-historical and incorporeal impact these paintings have on the viewer, alongside their scientific and material aspects.

Understanding these paintings is far from straightforward: the composition, a black 'figure' superimposed on a red 'field' (Carlyle et al., 2008, p. 77) has been interpreted in countless ways (Breslin, 1998, p. 400). Regarding understanding their material composition, significant amounts of research and investigation had been carried out prior to the 2012 incident which culminated in a highly informative essay for the 2007-8 Tate exhibition catalogue by Carlyle et al. (2008) on the materiality of Tate's Seagram Murals. Nonetheless, further limited investigation was critical for the development of an appropriate, low-risk method for removing the ink and to ensure optimal recovery of the painting's material and aesthetic integrity.

Although some of the details and outcomes of this project have been published (Barker et al., 2014; Barker & Ormsby, 2015; Ormsby et al., 2014), some questions remained unresolved and yet further questions had been asked since redisplay. This paper aims to summarise and reflect upon the breadth of the tools employed pre-, during- and post- the 2012-14 project (see Table 1). The information presented represents key stages of the project such as: investigating the painting materials and construction, characterising the ink material, devising the ink removal system, documenting the treatment process,

[6] https://www.tate.org.uk/visit/tate-britain/display/turner-collection/mark-rothko-seagram-murals. Accessed 25.9.2020.

Modern, y desde septiembre de 2020, nuevamente en exposición en la Tate Britain.[6] Como parte del proceso de estudio de las obras y su significado, era fundamental por tanto comprender el impacto histórico-artístico e incorpóreo que estas pinturas tienen en el espectador, junto con sus aspectos científicos y materiales.

La comprensión de estas pinturas está lejos de ser sencilla: la composición, una 'figura' negra superpuesta sobre un 'campo' rojo (Carlyle et al., 2008, p. 77) se ha interpretado de innumerables maneras (Breslin, 1998, p. 400). Con respecto a la comprensión de su composición material, la investigación completada sobre las pinturas de The Seagram Murals de la Tate era ya extensa antes del incidente de 2012., que culminó en un texto muy revelador para el catálogo de Carlyle et al. (2008) de la exposición organizada en la Tate en 2007-2008 sobre la materialidad de los Seagram Murals de la Tate. No obstante, era fundamental realizar una investigación más precisa para el desarrollo de un método apropiado y de bajo riesgo que permitiera eliminar la tinta y garantizar la recuperación óptima de la integridad material y estética de la pintura.

Aunque se han publicado algunos de los detalles y resultados de este proyecto (Barker et al., 2014; Barker y Ormsby, 2015; Ormsby et al., 2014), algunas preguntas quedaron sin resolver, al mismo tiempo que otras preguntas habían surgido desde la reexposición de la obra. Este artículo tiene como objetivo resumir y reflexionar sobre la amplitud de las herramientas empleadas antes, durante y después del proyecto desarrollado entre 2012 y 2014 (ver Tabla 1). La información presentada en este artículo muestra las etapas clave del proyecto, tales como el proceso de investigación de los materiales y la construcción de la pintura, la caracterización de la tinta, el diseño del sistema de remoción de tinta, la documentación del tratamiento de intervención, la reintegración de

[6] https://www.tate.org.uk/visit/tate-britain/display/turner-collection/mark-rothko-seagram-murals. Consultado el 25.9.2020.

reintegrating the surface and post-redisplay investigations aimed at exploring the legacy and implications of residual ink remaining within the painting structure.

Exploring Materials and Technique

As mentioned, much of the initial technical information pertaining to the materials used in *Black on Maroon (1958)* was derived from earlier work carried out by Carlyle et al. (2008, p. 87). In their explorations of Tate's Seagram Murals a range of analytical and imaging techniques were used to explore the pigments, media and layer structures of the works, resulting in rich and novel information about their making.[7] For the 2012 project, limited sampling of the painting was permitted, with the stipulation that sampling campaigns had to be approved by stakeholders via the project management team.

One of the first tasks in 2012 was to review the cumulative analytical results from previous, complex investigations and to compare and align these with the painting's appearance and structure as viewed in 2012. From this, any remaining material questions were identified and discussed, to help support the preparation of the test sample (Barker et al., 2014) and subsequent conservation treatment. The chronicling of past analytical and imaging results proved challenging due to changing

[7] The techniques used by various scientists and conservators which contributed to the results chronicled in the Carlyle et al. publication included: microscopy, polarised light microscopy, technical photography in various lights, digital microscopy, cross-section analysis, scanning electron microscopy - energy dispersive x-ray analysis (SEM-EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and FTIR - near infrared spectroscopy (FTIR-NIR), FTIR-imaging, fibre optic-FTIR, X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry (pyGCMS), Direct Temperature Resolved Mass Spectrometry (DTMS), nano-spray Electrospray Ionisation Mass Spectrometry (ESI-MS), see Carlyle et al., 2008, pp. 238-239.

la superficie y una serie de investigaciones posteriores a la visualización destinadas a explorar el legado e implicaciones de la tinta residual que permanece todavía dentro de la estructura de la obra.

Explorando materiales y técnica

Tal y como se ha mencionado anteriormente, gran parte de la información técnica inicial relativa a los materiales utilizados en *Black on Maroon* (1958) partió de trabajos previos realizados por Carlyle et al. (2008: 87). En el estudio de las obras de The Seagram Murals en la Tate se utilizó una variedad de técnicas analíticas y de imagen para explorar los pigmentos, el aglutinante y las estructuras estratificada de la obra, lo que proporcionó información rica y novedosa sobre su creación.[7] Para el proyecto de 2012, fue posible extraer un número limitado de muestras de la pintura, bajo la premisa de que las campañas de muestreo tenían que ser aprobadas por los interesados a través del equipo de gestión del proyecto.

Una de las primeras tareas en 2012 fue revisar los resultados analíticos acumulados en las investigaciones anteriores, para compararlos y contrastarlos con la apariencia y la estructura de la pintura tal y como se encontraba en 2012. A partir de esto, se identificaron y debatieron las cuestiones materiales no abordadas hasta ahora con el fin de preparar la reproducción (Barker et al., 2014) y diseñar el posterior tratamiento de conservación. El registro de los resultados analíticos y de imagen anteriores resultó ser un desafío debido a los cambios

[7] Las técnicas utilizadas por varios científicos y conservadores que contribuyeron a los resultados narrados en Carlyle et al. La publicación incluyó: microscopía, microscopía de luz polarizada, fotografía técnica en varias luces, microscopía digital, análisis de sección transversal, microscopía electrónica de barrido - análisis de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y FTIR - cerca espectroscopía infrarroja (FTIR-NIR), imágenes FTIR, fibra óptica-FTIR, espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF), cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), cromatografía de gases de pirólisis-espectrometría de masas (pyGCMS), espectrometría de masas resuelta a temperatura directa (DTMS), espectrometría de masas por ionización por electropulverización por nanopulverización (ESI-MS), véase Carlyle et al., 2008, págs.238-239.

Table 1 | Summary of diagnostic tools employed for the investigation and conservation of *Black on Maroon*, 1958 by Mark Rothko (Tate, T01170).

Tabla 1 | Resumen de las herramientas de diagnóstico empleadas para la investigación y conservación de *Black on Maroon*, 1958 por Mark Rothko (Tate, T01170).

Investigation phase *Fase de investigación* (2012 onwards) *(2012 en adelante)*	Tools and techniques employed	Material aspect investigated	*Herramientas y técnicas empleadas*	*Aspecto del material investigado*
Painting material technique and characterisation *Caracterización de la técnica y de los materiales pictóricos*	Technical photography (visible, ultraviolet (UV), false-colour infrared (IRR)	Condition, layer structure, location of materials, and identification of materials through luminiscence	*Fotografía técnica (visible, ultravioleta (UV), infrarrojo falso-color (IRR)*	*Estado de conservación, estructura de capas, ubicación de materiales e identificación de materiales mediante luminiscencia*
	Cross-section analysis	Paint layer structure	*Análisis de estratigrafías*	*Estructura de los estratos pictóricos*
	Stereo-microscopy	Inspection of painting surface	*Estereomicroscopía*	*Inspección de la superficie pictórica*
	Digital microscopy (Hirox)	Detailed, high-resolution images of painting surface	*Microscopía digital (Hirox)*	*Imágenes detalladas y de alta resolución de la superficie pictórica*
	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	Paint media, pigment, extender and coating identification in removed samples	*Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*	*Identificación del aglutinante pictórico, pigmento, diluyente y recubrimiento en muestras extraídas*
	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray analysis (SEM-EDX)	Pigment identification	*Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray analysis (SEM-EDX)*	*Identificación de pigmentos*
	Raman spectroscopy	Pigment identification: synthetic organic pigments	*Espectroscopía Raman*	*Identificación de pigmentos: pigmentos orgánicos sintéticos*
	Microfading	Fading potential in visible light of colourants	*Micro-desvanecimiento*	*Desvanecimiento potencial de colorantes en luz visible*
	Solvent tests (discrete)	Paint solubility	*Tests de solubilidad (puntuales)*	*Solubilidad de la pintura*
Ink behaviour and solubility characterisation *Caracterización del comportamiento y de la solubilidad de la tinta*	Microfading	Ink colourant lightfastness	*Micro-desvanecimiento*	*Desvanecimiento por luz del colorante de la tinta*
	Paper chromatography	Ink solubility and colourant exploration	*Cromatografía papel*	*Exploración del colorante y de la solubilidad de la tinta*
	Solvent tests using swabs	Ink solubility	*Tests de solubilidad mediante hisopo*	*Solubilidad de la tinta*
	Accelerated ageing	Ink solubility and cross-linking potential	*Envejecimiento acelerado*	*Solubilidad de la tinta y potencial de reticulación*
	Physical tests	Ink molecular weight, brittleness	*Ensayos físicos*	*Peso molecular de la tinta, friabilidad*
	HSP determination via the CHEMCOMP(SM) Solvent Property Modeling Service	Hansen Solubility Parameters and solvent matching for ink removal development	*HSP determination via the CHEMCOMP(SM) Solvent Property Modeling Service*	*Parámetros de solubilidad de Hansen y discriminación de disolventes para la eliminación de tinta*
Ink constituent characterisation during project *Caracterización de los constituyentes de la tinta durante el proyecto*	FTIR spectroscopy	Colourants, polymer and solvent identification	*FTIR espectroscopía*	*Identificación de colorantes, polímero y disolvente*
	Raman spectroscopy	Polymer and colourant identification	*Espectroscopía Raman*	*Identificación de colorante y polímero*
	SEM-EDX	Colourant identification	*SEM-EDX*	*Identificación de colorante*

(Table 1 continues on next page)

(Tabla 1 continúa en la página siguiente)

(Table 1 continues from previous page)

(Tabla 1 continúa de la página anterior)

Investigation phase *Fase de investigación* (2012 onwards) *(2012 en adelante)*	Tools and techniques employed	Material aspect investigated	*Herramientas y técnicas empleadas*	*Aspecto del material investigado*
Ink constituent characterisation during project *Caracterización de los constituyentes de la tinta durante el proyecto*	Headspace Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID)	Solvent identification	*Headspace Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID)*	*Identificación de disolvente*
	Pyrolysis Gas Chromatography- Mass Spectrometry (PyGCMS)	Polymer, colourants, and additive identification	*Pyrolysis Gas Chromatography- Mass Spectrometry (PyGCMS)*	*Identificación de polímero, colorantes y aditivos*
	Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS)	Polymer and additive identification	*Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS)*	*Identificación de polímero y aditivos*
	Direct Temperature Resolved Mass Spectrometry (DTMS)	Polymer and colourant identification	*Direct Temperature Resolved Mass Spectrometry (DTMS)*	*Identificación de polímero y colorantes*
	Matrix Assisted Laser Desorption ionisation Mass Spectrometry (MALDI-MS)	Polymer and colourant identification	*Matrix Assisted Laser Desorption ionisation Mass Spectrometry (MALDI-MS)*	*Identificación de polímero y colorantes*
	Nano-Electrospray Ionisation Mass Spectrometry (ESI-MS)	Polymer and colourant identification	*Nano-Electrospray Ionisation Mass Spectrometry (ESI-MS)*	*Identificación de polímero y colorantes*
Treatment refinement methodology and painting evaluation during treatment *Metodología de refinamiento del tratamiento y evaluación de la pintura durante el tratamiento*	Systematic solvent and cleaning system options; Excel, notes and imaging, treatment diary.	Evaluating options for lowest risk and documentation of decision-making process	*Opciones de sistemas de limpieza y disolventes sistemáticos; Excel, notas e imágenes, diario de tratamiento.*	*Evaluación de opciones para el riesgo más bajo y documentación del proceso de toma de decisiones*
	Empirical observation and documentation, raking light, visible light.	Assessment of surface at macro scale	*Observación y documentación empírica, luz rasante, luz visible.*	*Evaluación de la superficie a escala macro*
	Stereo-binocular microscopy	Assessment of surface at low magnification during testing and treatment phases	*Microscopía estereobinocular*	*Evaluación de la superficie a bajo aumento durante las fases de prueba y tratamiento*
	UV light examination	Both macro and low magnification scales to assess surface change during testing and treatment phases	*Examen con luz UV*	*Escalas macro y de bajo aumento para evaluar el cambio de superficie durante las fases de prueba y tratamiento*
	Digital microscopy (Hirox)	Assessing efficacy of cleaning systems and micro-scale and effects on painting surface - during solvent blend development phase (only).	*Microscopía digital (Hirox)*	*Evaluación de la eficacia de los sistemas de limpieza y la microescala y sus efectos en la superficie de pintura, durante la fase de desarrollo de la mezcla de solventes (solo).*
	Photography - overal, details, macro images, visible, UV light.	Mapping progress of ink removal process	*Fotografía: general, detalles, imágenes macro, visible, luz UV.*	*Mapeo del progreso del proceso de eliminación de tinta*

(Table 1 continues on next page)

(Tabla 1 continúa en la página siguiente)

(Table 1 continues from previous page)

(Tabla 1 continúa de la página anterior)

Investigation phase *Fase de investigación* (2012 onwards) *(2012 en adelante)*	Tools and techniques employed	Material aspect investigated	*Herramientas y técnicas empleadas*	*Aspecto del material investigado*
Post-treatment legacy evaluations *Evaluaciones posteriores al tratamiento*	Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)	Colourants, polymer and solvent identification	*Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*	*Identificación de polímero, colorantes y disolventes*
	TLC, Ultra-high performance liquid chromatography coupled with a Ultraviolet detector (UHPLC-UV)	Colourant separation and identification	*TLC, Ultra-high performance liquid chromatography coupled with a Ultraviolet detector (UHPLC-UV)*	*Separación e identificación de colorantes*
	Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (PyGCMS)	Polymer, colourant and additive identification	*Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (PyGCMS)*	*Identificación de polímero, colorantes y aditivos*
	Gas Chromatography- Mass Spectroscopy (GCMS)	Polymer, oil component and additive identification	*Gas Chromatography- Mass Spectroscopy (GCMS)*	*Identificación de polímero, componente oleoso y aditivos*
	Matrix assisted laser desorption ionisation time of flight mass spectroscopy (MALDI)	Polymer, colourant identification	*Matrix assisted laser desorption ionisation time of flight mass spectroscopy (MALDI)*	*Identificación de polímero y colorantes*
	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS)	Metal ion components of colourants	*Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS)*	*Componentes metálicos de los colorantes*
	Size Exclusion Chromatography (SEC)	Molecular weight of constituents - tetrahydrofuran (THF) soluble components	*Size Exclusion Chromatography (SEC)*	*Peso molecular de los constituyentes - componentes solubles en tetrahidrofurano (THF)*
	Tensile testing (ongoing)	Effect of ink imbibement on cotton duck canvas fibre tensile strength.	*Ensayos de tracción (en curso)*	*Efecto de la imbibición de tinta en la resistencia a la tracción de la fibra de lona de algodón.*

technologies and documentation practices, including knowing the exact positions and specific layer structures of previous samples taken (in some cases) and limitations around the spatial resolution and penetration depth of some of the techniques used in previous campaigns (see Table 1). The most influential difficulty, however, remained the inherently varied physical and chemical nature of the Seagram Murals themselves.

tecnológicos y de las prácticas de documentación, estos incluían falta de información sobre la localización exacta de las muestras tomadas y las estructuras específicas de sus capas (en algunos casos) y ciertas limitaciones en torno a la resolución espacial y la profundidad de penetración de algunas de las técnicas utilizadas en campañas anteriores (ver Tabla 1). Sin embargo, la dificultad más destacada seguía siendo la naturaleza física y química intrínsecamente diversa de los propios Seagram Murals.

Rothko was a master at inter-layering seemingly incompatible paint media and localised pigmented and unpigmented coatings, which were applied thinly, often diluted with turpentine or water, and intended, at least partially, to blend into each other. His paint media included both natural (egg, animal glue, and oil) and synthetic resins (oil-modified alkyd, phenol-formaldehyde modified alkyd, acrylic and possible polyvinyl acetate) which were combined with localised egg and dammar resin glazes which were either pigmented or not (Carlyle et al., 2008, pp. 86-87). Not surprisingly, the surface character and layer structure varies across *Black on Maroon* from millimetre to millimetre. With time, the adhesion of the layers and the cohesion of single layers have weakened, with micro-cracking, efflorescence and pin-point delamination all common features of his painting surfaces, in addition to the well-known fading of his lithol red pigments (Standeven, 2008).

This paint complexity and fragility imparts difficult physical sampling conditions, where several layers of friable and brittle paint are removed together, or the samples fracture into fragments during the process. Portable instrumentation efficiency and specificity is also challenged by multiple media types, surface texture effects and beam penetration through several thin paint layers. All of these issues, combined in particular with the ongoing oxidation of the natural polymers present, result in challenging analytical data interpretation with a high likelihood of some materials not being detected by some of the techniques employed. It can be argued therefore that gaining a thorough material understanding of these murals remains somewhat elusive, which perhaps unintentionally aligns with Rothko's desires to keep his painting practice unknown (Breslin, 1993, p. 470). Nonetheless, these iterative analytical characterization campaigns, and particularly when combined

Rothko era un maestro intercalando de técnicas pictóricas aparentemente incompatibles y el uso de barnices coloreados y transparentes aplicados de forma local, en capas finas, a menudo diluidas con trementina o agua, y que tenían la intención, al menos parcialmente, de mezclarse entre sí. Los aglutinantes empleados incluían resinas naturales (huevo, cola animal y aceite) y resinas sintéticas (alquídicas modificadas con aceite, alquídicas modificadas con fenol-formaldehído, acrílicas y posible acetato de polivinilo) que se combinaban con veladuras puntuales realizadas con huevo y goma dammar, con y sin color (Carlyle et al., 2008, pp. 86-87). No es sorprendente que el carácter de la superficie y la estructura de las capas varíen en *Black on Maroon* de milímetro a milímetro. Con el tiempo, la adherencia entre las capas y la cohesión de cada capa se han visto debilitadas, con microfisuras, eflorescencias y delaminación localizadas, características comunes de la superficie de sus pintura, además de la conocida decoloración de sus pigmentos rojos litol-rubina (Standeven, 2008).

Esta complejidad y fragilidad hace que las condiciones físicas de muestreo sean difíciles, bien porque se extraen diferentes capas de pintura friable y quebradiza a la vez, o bien porque las muestras se rompen en fragmentos durante el proceso. La eficacia y especificidad de la instrumentación portátil también se ve afectada por la variedad de técnicas pictóricas, los efectos de textura de la superficie y la penetración de la luz a través de varias capas delgadas de pintura. Todos estos problemas, combinados en particular con la oxidación progresiva de los polímeros naturales presentes, dan como resultado una interpretación compleja de los datos analíticos con una alta probabilidad de que algunos materiales no sean detectados por algunas de las técnicas empleadas. Por lo tanto, se puede argumentar que obtener una comprensión material completa de estos murales sigue siendo algo difícil de alcanzar, lo que quizás sin querer se vincula con la intención de Rothko de mantener su práctica pictórica desconocida (Breslin, 1993, p. 470). No obstante, estas campañas iterativas de caracterización analítica, y

with technical photography, have facilitated a significantly enhanced understanding of these complex, evolving paintings, which negated the need to take substantial numbers of additional samples during the 2012-14 project.[8]

The small number of painting samples taken during the 2012-14 project were analysed using microscopy, elemental analysis using Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX), and both Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy (see Table 1).[9] One key sample included a cross-section taken with permission through the ink affected area of the black figure (Fig. 2) which directly informed the layers used in the representative sample (next section) and confirmed that the uppermost dammar glazing had been removed during the initial, solvent-rich ink application. Another finding included the partial characterisation of a thin, orange underlayer below the black figure, visible in the cross-section (Figs. 2 and 3), which was identified as containing yellow ochre, chalk, kaolin and PR49:0 sodium lithol red (Stenger, 2013). In this case, the PR49:0 identification differed from the PR49:1 noted by Carlyle et al. (2008, p. 87).[10]

particularmente cuando se combinan con la fotografía técnica, han facilitado una comprensión significativamente mejorada de estas obras complejas y en evolución, lo que evitó la necesidad de tomar un número sustancial de muestras adicionales durante el proyecto desarrollado en 2012-2014.[8]

La pequeña cantidad de muestras de pintura tomadas durante el proyecto 2012-2014 se analizaron mediante microscopía óptica, análisis elemental mediante microscopía electrónica de barrido y dispersión de rayos X (SEM-EDX), y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman (ver Tabla 1).[9] Una muestra estratigráfica del área afectada por la tinta de la figura negra (Fig. 2), extraída con permiso, fue clave para identificar de forma directa las capas utilizadas en la misma (explicado en la siguiente sección) y confirmaba que la goma dammar de la veladura se había eliminado durante la aplicación inicial de tinta rica en disolvente. Otro hallazgo fue la caracterización parcial de una capa inferior naranja delgada debajo de la figura negra, visible en la sección transversal (Figs. 2 y 3), que contenía ocre amarillo, tiza, caolín y litol-rubina de sodio PR49:0 (Stenger, 2013). En este caso, la identificación PR49:0 difería de la PR49:1 señalada por Carlyle et al. (2008, pág.87).[10]

[8] To augment limitations in the 2012-14 project, a thorough investigation into archival and art historical literature was undertaken, alongside a series of discussions around the materiality of these paintings with Jeffrey Weiss, David Anfam, Jay Krueger, Sandra Amman and Carol Mancusi-Ungaro, across the course of the project.

[9] In addition to the painting, samples were also analysed from two other canvases painted by Rothko: one sequentially painted 'test painting' lent for the duration of the project, providing fascinating insight into how Rothko trialled both materials and layer effects; the other large, maroon-pigmented, primed cotton-duck sample, found in Rothko's studio and possibly prepared for use by the artist, was donated to Tate by Christopher Rothko and Kate Rothko Prizel. During the project, the priming layer was analysed and found to consist of an animal glue and pigment preparation.

[10] Attempts were made to characterise the painting medium of this sample. As this proved difficult with the small sample taken, the same alkyd-phenol formaldehyde medium blend was used (see Barker et al., 2014); however, in the cross-section (Fig. 2), this layer has a similar UV luminiscence to the egg glaze. Further sampling or chemical imaging would be beneficial when the painting is next in the studio.

[8] Para aumentar las limitaciones en el proyecto 2012-14, se llevó a cabo una investigación exhaustiva sobre la literatura histórica de archivo y arte, junto con una serie de discusiones sobre la materialidad de estas pinturas con Jeffrey Weiss, David Anfam, Jay Krueger, Sandra Amman y Carol Mancus. Ungaro, a lo largo del proyecto.

[9] Además de la pintura, también se analizaron muestras de otros dos lienzos pintados por Rothko: una 'pintura de prueba' pintada secuencialmente y prestada durante la duración del proyecto, que proporcionaba una visión fascinante de cómo Rothko probó tanto materiales como efectos de capa; la otra muestra grande de retorta algodón imprimada, pigmentado en marrón, que se encontró en el estudio de Rothko y posiblemente preparada para su uso por el artista, fue donada a Tate por Christopher Rothko y Kate Rothko Prizel. Durante el proyecto, se analizó la capa de imprimación y se vio que consistía en una preparación de pigmento y cola animal.

[10] Se intentó caracterizar el aglutinante pictórico de esta muestra. Como esto resultó difícil con la pequeña muestra tomada, se utilizó la misma mezcla de medio de formaldehído alquídico-fenol (ver Barker et al., 2014); Sin embargo, en la sección transversal (Fig. 2), esta capa tiene una luminiscencia UV similar al temple de huevo. Sería beneficioso obtener más muestras o imágenes químicas cuando la pintura estuviera accesible en el estudio.

Reflections on a Representation

Rothko's *Black on Maroon* offered no appropriate sites for discreet testing of conservation treatment materials and processes. In addition to containing thin, multi-layered paints, the uppermost glazing and paint layers are exceptionally solvent-sensitive and porous, and the ink used during the incident was relatively resistant to solvent and mechanical action. It was clear from the outset that the team would need to create a mock-up sample which mirrored the material structure of the painting, using contemporary materials (i.e. not historically accurate), as part of the methodology for determining an effective, low-risk, ink-removal strategy.

Attempts to simulate the exact visual appearance of the painting were abandoned early on as Rothko's handling and application of materials had naturally been mastered over the course of a long career. The effects he achieved were idiosyncratic and created, in part, through what Tate curator, Matthew Gale, describes as the 'miraculous feeling Rothko aspired to when making the paintings.'[11] However, as the team was sufficiently well-informed with respect to the painting's aesthetic, material composition and stratigraphy, a sample painting was created (Barker et al., 2014). The 'representative sample' (Fig. 4) was thus constructed using pigmented glue-size, paint and glaze layers which mimicked the known painting materials and structure, while providing ample sections representing the ink-affected areas of the painting, i.e., the glazed black figure and the porous maroon field. Once completed, the sample was cut into sections and artificially aged so that during testing it would ideally respond in a manner similar to the

[11] https://www.youtube.com/watch?v=AGqAggmwyMU. Tate curator Matthew Gales speaks at 16.49 minutes into the film and describes the Seagram Mural paintings as possessing the 'miraculous feeling Rothko aspired to when making the works'.

Reflexiones sobre la representación

Black on Maroon de Rothko no presentaba áreas apropiadas para realizar pruebas discretas con los materiales y procesos del tratamiento de conservación. Además de presentar varias capas de pinturas delgadas superpuestas, las capas superiores de veladura y pintura eran excepcionalmente sensibles a los disolventes además de porosas, y la tinta utilizada durante el incidente fue relativamente resistente a los disolventes y la acción mecánica. Estaba claro desde el principio que el equipo necesitaría crear una reproducción que reflejara la estructura material de la pintura, utilizando materiales contemporáneos (es decir, no históricamente exactos), como parte de la metodología para determinar una estrategia efectiva y de bajo riesgo para la eliminación de la tinta.

La idea de simular la apariencia visual exacta de la pintura se desestimó desde el principio ya que Rothko había perfeccionado su técnica pictórica de forma natural a lo largo de una larga carrera. Los efectos que él ofrecía eran idiosincrásicos y estaban creados, en parte, a través de lo que el comisario de la Tate, Matthew Gale, describe como el "sentimiento milagroso al que Rothko aspiraba cuando creaba sus pinturas".[11] Sin embargo, como el equipo estaba lo suficientemente bien informado con respecto a la estética, composición material y estratigrafía de la pintura, se pudo crear una reproducción pictórica (Barker et al., 2014). La "reproducción representativa" (Fig. 4) se elaboró utilizando un apresto de cola con pigmento, pintura y veladuras que imitaban los materiales y la estructura conocidos, al tiempo que proporcionaba amplias secciones que representaban las áreas de la pintura afectadas por la tinta, como por ejemplo, la figura negra velada y el área granate porosa. Una vez completada, la reproducción se cortó en fragmentos que se envejecieron artificialmente para que durante los ensayos

[11] https://www.youtube.com/watch?v=AGqAggmwyMU. El curador de Tate, Matthew Gales, habla a los 16.49 minutos de la película y describe los Seagram Murals como si poseyeran el "sentimiento milagroso al que Rothko aspiraba al hacer las obras".

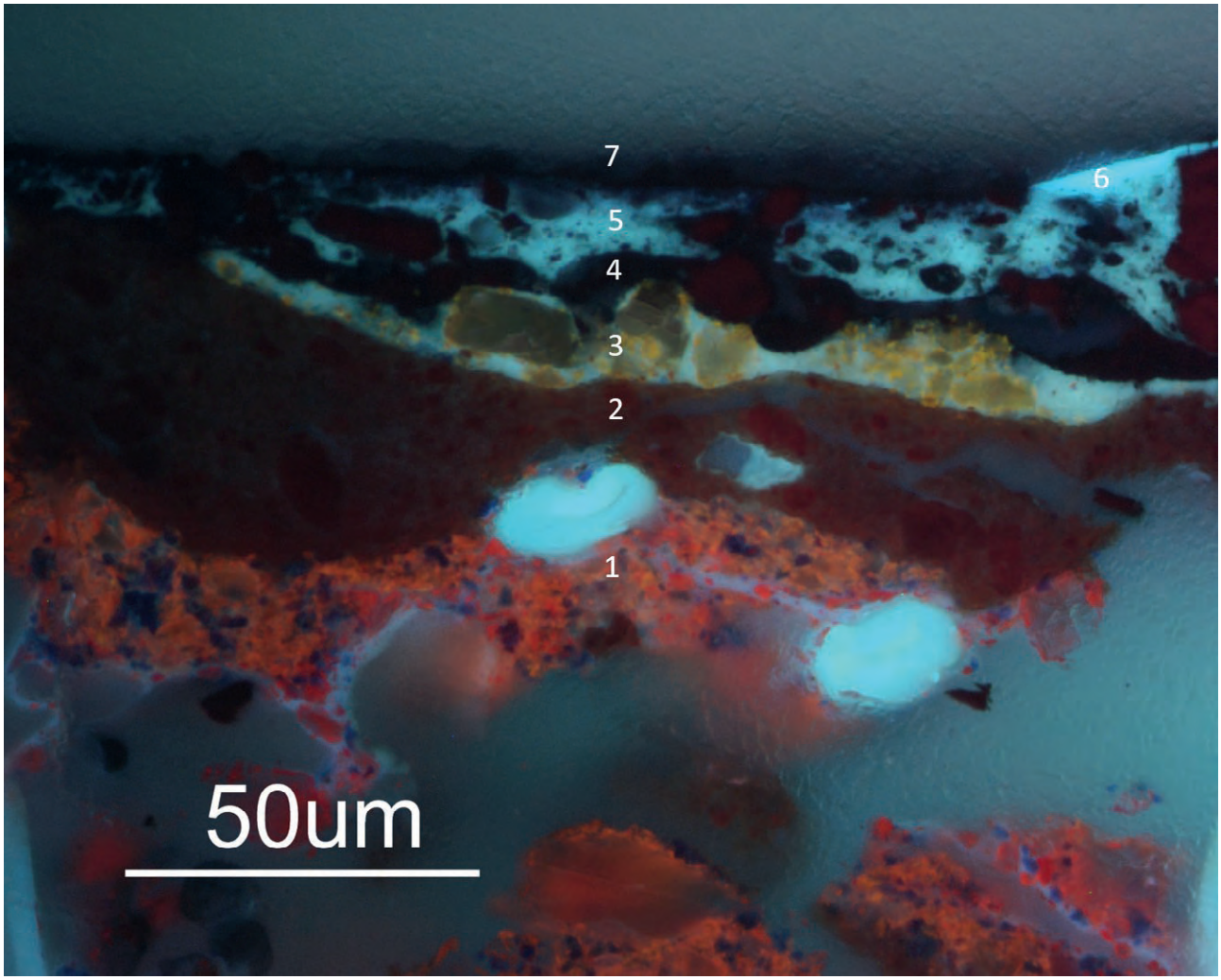


Figure 2 | Cross-section at 500 x in UV taken from the ink-affected black figure paint of *Black on Maroon* 1958 (Tate, T01170) showing the complex layer structure of that area. Seven layers are visible: 1) pigmented animal glue size with PR49:1 and ultramarine blue; 2) double layer of red field paint comprised of an oil-modified alkyd and phenol-formaldehyde medium, with cadmium red, iron oxide, ultramarine blue, PR49:1, and bone black; 3) orange layer with undetermined medium with PR49:0 and ochre; 4) black figure layer comprised of an oil-modified alkyd and phenol-formaldehyde medium with iron oxide and bone black; 5) pigmented egg glaze; 6) dammar resin glaze (affected by ink in several areas) and 7) remnants of the incident tag ink. Photo: Jaap Boon © Tate.

Figura 2 | Sección transversal a 500 x en UV tomada de la pintura de figuras negras afectada por la tinta de *Black on Maroon*, 1958 (Tate, T01170) que muestra la compleja estructura de capas de esa área. Son visibles siete capas: 1) cola animal pigmentada con PR49: 1 y azul ultramar; 2) doble capa de pintura del área roja compuesta por un medio alquídico modificado con aceite y fenol-formaldehído, con rojo de cadmio, óxido de hierro, azul ultramar, PR49: 1 y negro hueso; 3) capa naranja con aglutinante indeterminado con PR49: 0 y ocre; 4) capa de figura negra compuesta por un medio alquídico modificado con aceite y fenol-formaldehído con óxido de hierro y negro óseo; 5) veladura de huevo pigmentado; 6) esmalte de resina dammar (afectado por la tinta en varias áreas) y 7) restos de la tinta del incidente. Foto: Jaap Boon © Tate.

Figure 3 | The scalpel marks the point where a tiny sample was taken from this orange paint layer which lies underneath the black figure and over the maroon. Photo Bronwyn Ormsby © Tate.

Figura 3 | El bisturí marca el punto donde se tomó una pequeña muestra de esta capa de pintura naranja que se encuentra debajo de la figura negra y sobre la granate. Foto Bronwyn Ormsby © Tate.

50+ year-old painting. Finally, the sample sections were tagged with the same ink (Barker et al., 2014; Barker & Ormsby, 2015) in readiness for the cleaning-test phase of the project.

Perhaps unsurprisingly, due to remaining uncertainties around the materials used in *Black on Maroon*, the use of contemporary materials and the absence of Rothko's unique mastery of his materials, the representative sample surface had a vastly different character from the painting. The surface was glossier, more uniform, devoid of the pitted, porous surface of the red field paint and lacking the translucent, cracked surface of the black field paint. Recreating the anomalous paint Rothko had

respondieran de manera similar a la pintura de más de 50 años. Finalmente, se pintaron las secciones de la reproducción con la misma tinta (Barker et al., 2014; Barker y Ormsby, 2015) en preparación para la fase de prueba de limpieza del proyecto.

Tal vez como era de esperar, debido a las incertidumbres que persistían en torno a los materiales utilizados en *Black on Maroon*, el uso de materiales contemporáneos y la ausencia de dominio de la técnica de Rothko, la superficie de la reproducción tenía un aspecto muy diferente al de la pintura original. La superficie era más brillante, más uniforme, carecía de la superficie porosa y picada de la pintura del área roja y carecía de la superficie translúcida y agrietada de la pintura del área negra. Recrear la pintura

used for the body of the red field and black figure proved extremely challenging. Additionally, medium analysis of Rothko's paint by Carlyle et al. (2008) had identified phenol-formaldehyde and alkyd-based oil as key paint media.[12] Recreating the phenol formaldehyde paint in particular was fraught with uncertainty, as was deciding on ratios of the two identified media, the pigment loading, the percentage diluent, the brush loading and application process, with no real reference other than the 'look' of the painting. The process proved to be little more than guesswork. Perhaps of most value was the deep looking and discussion that initiated the design and manufacture of the representative sample. These discussions oriented the treatment team, enabling a harnessed approach that fundamentally assisted the recovery of the visual and material integrity of Rothko's work.[13]

anómala que Rothko había usado para el grueso del área roja y la figura negra resultó extremadamente complicado. Además, el análisis del aglutinante de la pintura de Rothko realizado por Carlyle et al. (2008) había identificado fenol-formaldehído y resinas alquídicas de base oleosa como aglutinantes de la pintura.[12] La recreación de la pintura de fenol-formaldehído fue un trabajo particularmente complicado, al igual que lo fue la elección de las proporciones de los dos aglutinantes identificados, la carga de pigmento, el porcentaje de diluyente, la carga de la brocha y el proceso de aplicación, ya que no había ninguna referencia real más que el 'aspecto' de la pintura. Así, el proceso iba más allá del planteamiento de conjeturas. Quizás lo más valioso fue el análisis profundo y el debate que inició el diseño y la elaboración de la reproducción representativa. Estas conversaciones orientaron al equipo de tratamiento, lo que permitió un enfoque controlado que resultó fundamental en la recuperación de la integridad visual y material de la obra de Rothko.[13]

[12] Phenolic resins have also been identified in other works, for example 'Sam Francis: The Artists Materials' by Debra Burchett-Lere and Aneta Zebala, Getty Publications, 2019. In Chapter 3, p.58 the authors discuss phenolic materials found in two 1960s paintings 'Composition in Blue and White' and 'Blue 3'. Note 41 also discusses the commercial product 'Materis Stic B', an architectural paint for concrete available in the United States and Europe from the 1930's.

[13] A comprehensive list of solvents was trialled on a sample of tagged, white acrylic-emulsion primed-canvas (Ormsby et al., 2014) using a documentation methodology subsequently refined in later projects (Bartoletti et al., 2020a; Bartoletti et al., 2020b, Ormsby et al., 2019). A shortened list of the most effective solvents were then tested on the tagged representative sample. This testing facilitated a more advanced study of the effectiveness of the selected solvents at removing the graffiti ink and recovering the paint, and it enabled further refinement of possible solvents and delivery systems to be used on the painting. The representative sample, alongside a painted canvas gifted to Tate during the course of the project, also proved extremely useful in the exploration of potential retouching systems for restoring areas of the painting's surface that were either etched by the graffiti-ink-carrier solvent or discoloured as a result of the absorption of intractable ink residues.

[12] También se han identificado resinas fenólicas en otros trabajos, por ejemplo 'Sam Francis: The Artists Materials' de Debra Burchett-Lere y Aneta Zebala, Getty Publications, 2019. En el Capítulo 3, p.58, los autores comentan los materiales fenólicos que se encuentran en dos cuadros de los años 60 'Composición en azul y blanco' y 'Azul 3'. La nota 41 también analiza el producto comercial "Materis Stic B", una pintura industrial para hormigón disponible en los Estados Unidos y Europa desde la década de 1930.

[13] Se probó una lista completa de disolventes en una muestra de lienzo imprimado con emulsión acrílica blanca que presentaba tinta negra (Ormsby et al., 2014) utilizando una metodología de documentación subsecuentemente ajustada en proyectos posteriores (Bartoletti et al., 2020a; Bartoletti et al., 2020b, Ormsby et al., 2019). A continuación se probó una lista abreviada de los disolventes más efectivos en la reproducción realizada con el grafiti. Esta prueba facilitó un estudio más avanzado de la eficacia de los disolventes seleccionados para eliminar la tinta de grafiti y recuperar la pintura, y permitió un mayor refinamiento de los futuros disolventes y sistemas de aplicación que se utilizarían en la pintura. Tanto la reproducción como un lienzo pintado regalado a la Tate durante el transcurso del proyecto, resultaron extremadamente útiles en la exploración de posibles sistemas de retoque para restaurar áreas de la superficie de la pintura que fueron dañadas o decoloradas por el disolvente portador de tinta de grafiti como resultado de la absorción de residuos de tinta intratables.

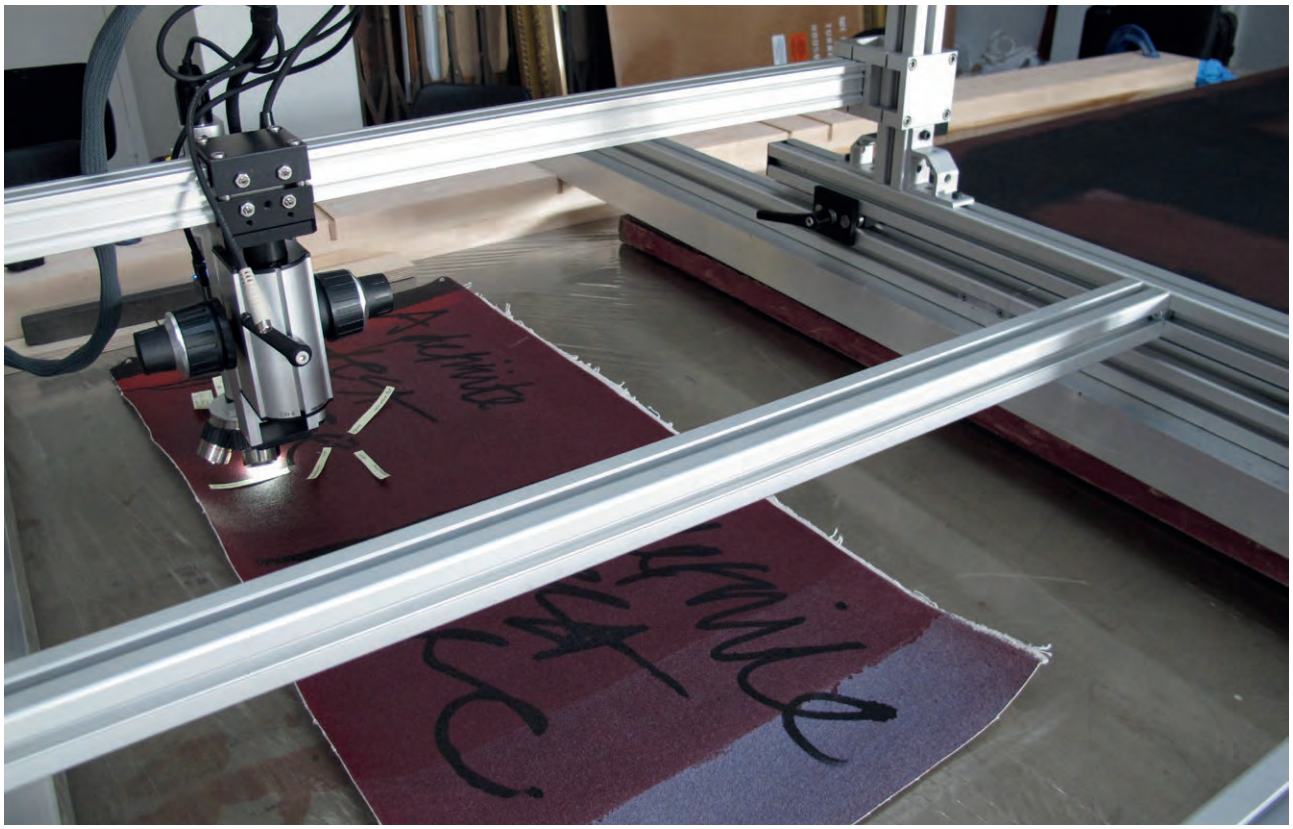


Figure 4 | A portion of the aged and tagged representative sample under the Hirox digital microscope during the testing phase. Photo Bronwyn Ormsby © Tate.

Figura 4 | Una porción de la muestra representativa envejecida y etiquetada bajo el microscopio digital Hirox durante la fase de prueba. Foto Bronwyn Ormsby © Tate.

Characterising the Unknown

Designing an appropriate ink removal strategy necessarily began with gaining a fundamental understanding of the ink properties (Fig. 5). The product used was *Molotow Coversall Cocktail Buff-Resistant ink*,[14] advertised by the manufacturer as highly staining, having high covering power and permanence. At the time of the incident, a Safety

[14] Molotow Masterpiece Coversall Cocktail Ink Product Information. https://shop.molotow.com/en/marker-refills/coversalltm-cocktail.html. Accessed 21.06.2020.

Caracterizando lo desconocido

El diseño de una estrategia adecuada para la eliminación de tinta comenzó necesariamente con la obtención de una comprensión fundamental de las propiedades de la tinta (Fig. 5). El producto utilizado fue la tinta Molotow Coversall Cocktail Buff-Resistant,[14] anunciada por el fabricante como pintura altamente colorante, con alto poder cubriente y permanente. En el momento del

[14] La ficha de producto Molotow Masterpiece Coversall Cocktail Ink cubre toda la información sobre la tinta para cóctel. https://shop.molotow.com/en/marker-refills/coversalltm-cocktail.html. Consulta: 21-06-2020.

Data Sheet was not available and attempts to elicit technical details on the ink properties during the 18-month treatment period were unsuccessful. It therefore became a key priority to identify the ink solubility characteristics and constituents to support the development of an effective, low-risk ink removal strategy (for the painting and the conservator) and longer-term conservation plan.

The proprietary ink product was thus evaluated during the project using a suite of empirical and analytical techniques (Table 1) aimed at characterising the constituents and properties by an international team of scientists at Tate and Dow with support gratefully received from scientists at the National Gallery of Art, Washington DC, and ColArt UK (Ormsby et al., 2014).

Formulation deconstruction can be exceedingly difficult to achieve without wider contextual and industry knowledge, hence resolving the individual components in the mixture proved challenging, with much of this work slowly continuing post-project. In this case the presence of paramagnetic material coupled with a high concentration of multiple organic dyes which were difficult to separate into individual components resulted in a technically intensive research project unto itself. These efforts were focused into four main areas: identification of the ink solvents, identification of the ink solubility, identification of the ink colorants, and identification of polymeric binder or other constituents.

The research carried out in direct support of the conservation treatment process spanned 50% of the project length. Within this period, the team focused on the following critical technical questions about the ink used: What is the solubility profile of the dried ink? Does the ink solubility change quickly? Can solvents be tailored to remove the ink while also being low-risk to the underlying paints

incidente, no se disponía de una hoja de datos de seguridad y, a pesar de los intentos, no fue posible obtener detalles técnicos sobre las propiedades de la tinta durante el período de 18 meses que duró el tratamiento. Por lo tanto, la prioridad del estudio fue identificar las características y componentes de solubilidad de la tinta para respaldar el desarrollo de una estrategia de eliminación de tinta efectiva y de bajo riesgo (para la pintura y el conservador) y un plan de conservación a más largo plazo.

Para ello, el producto de tinta patentado fue analizado durante el proyecto por un equipo internacional de científicos de Tate y de Dow con el apoyo recibido de científicos de la National Gallery of Art de Washington DC y ColArt UK (Ormsby et al., 2014) utilizando un conjunto de técnicas empíricas y analíticas (Tabla 1) destinadas a caracterizar los componentes y las propiedades.

La deconstrucción de la formulación de una pintura puede ser extremadamente difícil de lograr sin un conocimiento más amplio del contexto y de la industria, por lo que fue un desafío identificar los componentes individuales en la mezcla de la tinta, y gran parte de este trabajo continuó tras el proyecto. En este caso, la presencia de material paramagnético junto con una alta concentración de múltiples colorantes orgánicos que eran difíciles de separar en componentes individuales resultó en un proyecto de investigación técnicamente intenso en sí mismo. Estos esfuerzos se centraron en cuatro áreas principales: identificación de los disolventes de la tinta, identificación de la solubilidad de la tinta, identificación de los colorantes de la tinta e identificación del aglutinante polimérico u otros constituyentes.

La investigación realizada como apoyo directo al proceso de tratamiento de conservación abarcó el 50% de la duración del proyecto. Durante este período, el equipo se centró en las siguientes cuestiones técnicas críticas sobre la tinta utilizada: ¿Cuál era el perfil de solubilidad de la tinta seca? ¿Había cambios inmediatos en la solubilidad de la tinta? ¿Era posible adaptar los disolventes

Figure 5 | Conservation Scientist Dr. Bronwyn Ormsby sampling the ink affected area of *Black on Maroon* by Mark Rothko (Tate, T01170). Photo Patricia Smithen, 2012 © Tate.

Figura 5 | La conservadora-científica Dr. Bronwyn Ormsby muestreando el área afectada por la tinta en *Black on Maroon* de Mark Rothko (Tate, T01170). Foto Patricia Smithen, 2012 © Tate.

and glazes? How can it be ensured that any dissolving ink does not flow into the surrounding areas during treatment?

The ink solubility profile started with the formulated product, which was fortunately purchased within weeks of the incident. During the research phase, the ink carrier solvent was identified using headspace Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID) as a polar solvent mixture composed primarily of a 2:1 ethanol and

para eliminar la tinta y, al mismo tiempo, reducir el riesgo sobre las pinturas y esmaltes subyacentes? ¿Cómo se aseguraba que la tinta que se disolviera no fluyera hacia las áreas circundantes durante el tratamiento?

El perfil de solubilidad de la tinta comenzó con el producto formulado, que pudo afortunadamente comprarse a las pocas semanas del incidente. Durante la fase de investigación, el disolvente de la tinta se analizó mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID) y se identificó como una mezcla

1-methoxy-2-propanol blend, with other solvents (e.g., methanol, 2-butanone and ethyl acetate) present at trace levels (<1%) (Ormsby et al., 2014). High magnification observations and simple scratch tests of dried ink samples revealed the ink was prone to brittle fracture and therefore likely to be of relatively low molecular weight. Initial solubility tests using swabs applied under a microscope revealed the dried material remained soluble in the two key carrier solvents, thus indicating that the ink did not undergo a rapid crosslinking process, which would have significantly altered its solubility profile.

The ink solubility was further characterized in detail to support the cleaning solvent system selection. To start, simple paper chromatography experiments revealed that the ink remained highly soluble in polar solvents including a range of alcohols and ketones.[15] In order to determine whether the ink solubility profile changed with time (rendering removal as urgent), the ink was applied to a commercial, acrylic-primed canvas and light aged to the equivalent of 20 years in museum display conditions @ 200 lux (~ 33 days, 15,000 average lux, UV free, 21°C, 55% relative humidity).[16] Swab tests carried out on both the light-aged and unaged control samples using methanol and acetone revealed that the solubility of light-aged ink remained similar to the unaged control; thus enabling a period of extensive testing prior to the conservation treatment.

de disolventes polares compuesta principalmente por una mezcla 2:1 de etanol y 1-metoxi-2-propanol, con otros disolventes. (p. ej., metanol, 2-butanona y acetato de etilo) presentes en niveles traza (<1%) (Ormsby et al., 2014). Paralelamente, los análisis con microscopía de gran aumento y pruebas simples de rayado de muestras de tinta seca revelaron que la tinta era propensa a la fractura frágil y, por lo tanto, probablemente tenía un peso molecular relativamente bajo. Las pruebas de solubilidad iniciales con hisopos aplicados bajo un microscopio revelaron que el material seco permanecía soluble en dos de los disolventes de la composición, lo que indica que la tinta no experimentaba una rápida reticulación, lo que habría alterado significativamente su perfil de solubilidad.

La solubilidad de la tinta se caracterizó en detalle para respaldar la selección del sistema de disolvente de limpieza. Para empezar, unos sencillos experimentos de cromatografía realizados en papel revelaron que la tinta seguía siendo altamente soluble en disolventes polares, incluida una variedad de alcoholes y cetonas.[15] Para determinar si el perfil de solubilidad de la tinta cambiaba con el tiempo (lo que determinaría la urgencia por la eliminación en la obra), la tinta se aplicó a un lienzo comercial con imprimación acrílica y sometido a envejecimiento hasta el equivalente a 20 años en condiciones de exposición de museo a 200 lux (~ 33 días, 15.000 lux promedio, sin rayos UV, 21 ° C, 55% de humedad relativa).[16] Tras esto, se realizaron pruebas de limpieza con hisopo tanto en las probetas envejecidas con luz y en las sin envejecer usando metanol y acetona, lo que reveló que la solubilidad de la tinta envejecida permanecía similar a la probeta de control sin

[15] This was carried out by former ColArt chemist Paul Lamoureaux. Unpublished report, 25th October 2012.

[16] Accelerated ageing conditions were chosen based on typical museum conditions as best as possible (UV filtered daylight fluorescent tubes, 21°C, 55% RH) which was the lowest achievable RH within the Sanyo MLR-351H versatile environmental test chamber. Assuming reciprocity, twenty years equivalent exposure @ 200 lux for 8 hours/day equates to about 33 days at 15,000 Lux for 24 hours/day. For a useful article on accelerated ageing see: Luxford and Thickett, (2011) http://dx.doi.org/10.1080/19455224.2011.581118. Accessed 11.1.2021.

[15] Esto fue realizado por el ex químico de ColArt Paul Lamoureaux. Informe inédito, 25 de octubre de 2012.

[16] Las condiciones de envejecimiento acelerado se eligieron en base a las condiciones típicamente encontradas en el museo (tubos fluorescentes de luz diurna con filtro UV, 21°C, 55% de HR), que fue la HR más baja posible dentro de la versátil cámara de prueba ambiental Sanyo MLR-351H. Si se tenía en cuenta la reciprocidad, veinte años de exposición equivalente a 200 lux durante 8 horas / día equivalen a aproximadamente 33 días a 15.000 lux durante 24 horas / día. Para obtener un artículo útil sobre el envejecimiento acelerado, consulte: Luxford y Thickett, (2011) http://dx.doi.org/10.1080/19455224.2011.581118. Consulta: 11-1-2021.

At this stage, established research partners, the Dow research and development team, offered to help characterize the dried ink solubility further utilizing the CHEMCOMP™ Solvent Property Modelling Service[17] to accelerate the research (Donate, 1997). In this process visual solubility assessments of the dried ink in 18 solvents of varying polarity were provided as inputs into the Solfit program of the CHEMCOMP™ Service. The resulting Hansen Solubility Parameter (HSP) values were calculated for the dried ink (measured in $(J/cc)^{½}$): Hansen Dispersion Parameter (17.94); Hansen Polar Parameter (7.91) and Hansen Hydrogen Bonding Parameter (12.01) (Ormsby et al., 2014), which saved significant time through not having to generate a full Teas solubility parameter chart. As with Teas diagrams, the balance of the HSP forces determines the interaction between solvents and solutes. With the calculated HSP values, the CHEMCOMP™ Solvent Property Modeling Service was then used to facilitate solvent selection. The ink HSP values were entered into a search by the solubility properties program and solubility predictions were generated. From the over 600 solvents in the database, solvents with high ink-solubility prediction values (i.e., low Relative Energy Density (RED) values) and low predicted values for painting solubility (i.e., high RED values for long oil-alkyd paints modelled as a surrogate for the painting in the software) were identified. This subset was further refined to exclude solvents with significant health and safety concerns.

Sixteen solvents that met the above criteria were tested in the Dow solvent laboratory on the ink applied to acrylic-primed canvas (dried for four and 30 days in ambient conditions). For this, a few drops of each solvent was applied to the surface for

[17] https://www.dow.com/en-us/market/mkt-paints-inks-coatings/sub-paints-industrial-coatings.html. Accessed 28.9.2020.

En esta etapa, el equipo de investigación y desarrollo de Dow (colaboradores de la investigación), se ofrecieron para ayudar a caracterizar la solubilidad de la tinta seca utilizando el Servicio de Modelado de Propiedades Solventes CHEMCOMP™[17] para acelerar la investigación (Donate, 1997). En este proceso, se realizaron evaluaciones visuales de solubilidad de la tinta seca en 18 disolventes de polaridad variable que sirvieron como entradas al programa Solfit del servicio CHEMCOMP™. Los valores del parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) resultantes se calcularon para la tinta seca (medidos en $(J/cc)^{½}$), obteniendo: Parámetro de Dispersión de Hansen (17,94); Parámetro Polar de Hansen (7.91) y Parámetro de Enlace de Hidrógeno de Hansen (12.01) (Ormsby et al., 2014), que ahorraron un tiempo significativo al no tener que generar un gráfico completo de parámetros de solubilidad de Teas. Al igual que con los Triángulos de Teas, el equilibrio de las fuerzas HSP determina la interacción entre disolventes y solutos. Con los valores de HSP calculados, se utilizó el Servicio de Modelado de Propiedades del Disolvente CHEMCOMP™ para facilitar la selección del disolvente. Los valores de HSP de tinta se introdujeron en una búsqueda mediante el programa de propiedades de solubilidad y se generaron predicciones de solubilidad. De los más de 600 disolventes en la base de datos, se identificaron, por un lado, disolventes con valores altos de predicción de la solubilidad de la tinta (es decir, valores bajos de Densidad de Energía Relativa (RED)) y por otro, valores predictivos bajos para la solubilidad de la pintura (es decir, valores RED altos para pinturas alquídicas largas en aceite que servían de sustituto de la tinta en el software). Este subconjunto se perfeccionó aún más para excluir los disolventes con importantes problemas de salud y seguridad.

envejecer; permitiendo así un período de pruebas exhaustivas antes del tratamiento de conservación.

[17] https://www.dow.com/en-us/market/mkt-paints-inks-coatings/sub-paints-industrial-coatings.html. Consulta: 28-9-2020.

different time periods (10-20 seconds and 2 minutes) and then cleaned using ready-made cotton swabs. The cleaning efficacy was evaluated visually and ranked for the neat solvents and blends. The same group of solvents were also tested on a two-year-aged, solvent-borne, green alkyd paint, which represented one of the media types in the painting prior to the availability of the representative sample. Solvent risk factors assessed on the green alkyd paint were swelling, pigment transfer, gloss change, and any evidence of paint solubilization. The general classes of solvents that demonstrated high solubility in the ink and minimal risk to the alkyd paint were alcohols, ethers, esters, and ketones.

The bleeding behaviours of the ink in subsets of these solvents were then evaluated by the degree of dried ink mobility on chromatography paper. Specific solvent recommendations based on the modelling predictions and subsequent experimental results included methanol, benzyl alcohol, diethylene glycol monomethyl ether, ethyl lactate, acetone, dimethyl sulfoxide (DMSO) and ethylene glycol diethyl ether (Ormsby et al., 2014). Ethyl lactate was noted to have particularly high ink solubility, both neat and upon dilution, with minimal bleeding behaviour. In addition, two microemulsion systems were identified: INVERT™ 2000 Microemulsion (limonene-containing water-in-oil (W/O) microemulsion) (Keefe et al., 2011); and a mineral spirits-based W/O microemulsion containing linear alkylbenzene sulfonate (LAS) surfactant in a formulation similar to those trialled on acrylic paints (Ormsby et al., 2016). The Tate team were then provided with the full modelling and experimental results for their detailed consideration and evaluation.

En el laboratorio de disolventes de Dow se probaron dieciséis disolventes que cumplían con los criterios anteriores en la tinta aplicada a lienzo con imprimación acrílica (secados durante cuatro y 30 días en condiciones ambientales). Para ello, se aplicaron unas gotas de cada disolvente a la superficie durante diferentes períodos de tiempo (10-20 segundos y 2 minutos) y luego se limpiaron con hisopos de algodón listos para usar. La eficacia de limpieza se evaluó visualmente y se clasificó para los disolventes puros y las mezclas. El mismo grupo de disolventes también se probó en una pintura alquídica verde a base de disolvente de dos años de edad, que representaba uno de los tipos de aglutinantes de la pintura antes de la disponibilidad de la reproducción. Los factores de riesgo de disolvente evaluados en la pintura alquídica verde fueron hinchazón, transferencia de pigmento, cambio de brillo y cualquier evidencia de solubilización de la pintura. Las familias de disolventes que demostraron una alta solubilidad en la tinta y un riesgo mínimo para la pintura alquídica fueron los alcoholes, éteres, ésteres y cetonas.

A continuación, se evaluó el comportamiento de penetración de la tinta en subconjuntos de estos disolventes mediante el grado de movilidad de la tinta seca sobre el papel de cromatografía. Las recomendaciones de disolventes específicas basadas en las predicciones del modelo y los resultados experimentales posteriores incluyeron metanol, alcohol bencílico, éter monometílico de dietilenglicol, lactato de etilo, acetona, dimetilsulfóxido (DMSO) y éter dietílico de etilenglicol (Ormsby et al., 2014). Se observó que el lactato de etilo tiene una solubilidad de tinta particularmente alta, tanto pura como después de la disolución, con un comportamiento de sangrado mínimo. Además, se identificaron dos sistemas de microemulsión: Microemulsión INVERT™ 2000 (microemulsión de agua en aceite (W / O) que contiene limoneno) (Keefe et al., 2011); y una microemulsión W/O a base de alcoholes minerales que contiene tensioactivo de alquilbenceno sulfonato lineal (LAS) en una formulación similar a las probadas en pinturas acrílicas (Ormsby et al., 2016). A continuación, se proporcionó al equipo de

Treatment Approach and Process

The principal goal of the treatment was to minimize the need for restoration by recovering as much of the paint surface as possible. The approach was essentially tripartite: to ensure an ethical treatment; to find solutions that met the requirements of best practice; and, finally, to deliver a sensitive and effective treatment. This goal was to achieve the delivery of a controlled amount of solvent to enable the swelling of the black ink, and to capture the swollen ink through lifting it from the surface without any bleed-out (or -down) beyond the affected paint/ink margin. Comprehensive, iterative testing supported confident progress towards the treatment of the painting and included solvents such as those derived through the CHEMCOMP™ process alongside other established and novel materials informed from wider modern paint cleaning research (Ormsby et al., 2014). These included solvent delivery processes and options for the safe removal of the swollen ink material; and methods and materials for retouching on the white acrylic canvas, artist-sized canvas and representative sample.

While unknowns remained (the testing substrates offered only approximate information about how the painting would respond to the selected solvent mixtures and delivery systems), the treatment team were able to devise a tailored system for use on the painting. The refined selection of around six solvents was first evaluated on *Black on Maroon* on an area of graffiti ink lying on top of the black figure paint and carefully monitored using a digital (Hirox) microscope (Fig. 6), where the testing sites were captured in high resolution (Fig. 7). After a number of controlled applications of the most promising solvents, a 1:1 blend of benzyl alcohol and ethyl lactate was chosen as the most

Tate el modelo completo y los resultados experimentales para su consideración y evaluación detalladas.

Enfoque y proceso de tratamiento

El objetivo principal del tratamiento era minimizar la necesidad de restauración recuperando para ello la mayor cantidad posible de pintura. El enfoque fue esencialmente tripartito: asegurar un trato ético; encontrar soluciones que cumplieran con los requisitos de las mejores prácticas; y, finalmente, ofrecer un tratamiento sensato y eficaz. Este objetivo era lograr aplicar una cantidad controlada de disolvente que hiciera posible el reblandecimiento de la tinta negra y capturar la tinta reblandecida levantándola de la superficie evitando la difusión (penetración) más allá de la interfase pintura/tinta afectado. Las pruebas integrales e iterativas respaldaron el progreso seguro hacia el tratamiento de la pintura e incluyeron disolventes como los derivados del proceso CHEMCOMP™ junto con otros materiales establecidos y novedosos basados en investigaciones modernas más amplias sobre limpieza de pinturas (Ormsby et al., 2014). Estos incluyeron procesos de aplicación del disolvente y opciones para la remoción segura de la tinta reblandecida; y métodos y materiales para el retoque sobre el lienzo acrílico blanco, el lienzo aprestado por el artista y la reproducción.

Si bien persistieron las incógnitas (las probetas ofrecieron solo información aproximada sobre cómo respondería la pintura a las mezclas de los disolventes seleccionados y a los métodos de aplicación), el equipo de tratamiento pudo diseñar un sistema a medida para usar en la pintura. La selección refinada de unos seis disolventes se evaluó primero en *Black on Maroon*, en un área de tinta de grafiti presente sobre la pintura de la figura negra y se controló cuidadosamente con un microscopio digital (Hirox) (Fig. 6), con el que se documentaron las zonas de testado en alta resolución (Fig. 7). Después de varias aplicaciones controladas de los disolventes más prometedores, se

efficient and low-risk blend, applied using a size '0' sable brush in several controlled applications. This enabled the upper margins of the ink to slowly swell and be removed. The thickness of the ink was gradually reduced by repeating the applications of solvent followed by the removal of the swollen ink until the surface of the paint had been recovered.

As with any conservation treatment, full documentation was of critical importance. This treatment was an unprecedented intervention on an iconic artwork, and the conservation team was aware *ab initio* that the treatment would be of great interest to both the conservation community and the public. Recording the details of the treatment and the methods and materials used was, moreover, considered imperative since it may serve as a guide for future conservators embarking on any remedial treatment or undertaking the almost inevitable reversal of the retouching resulting from fading of the painting. For this purpose, a daily diary was kept, detailing all the insights, testing, materials used, and treatment methods employed. It was agreed that minutes of meetings, discussions and information gleaned from other art world and conservation colleagues would also be recorded. This information would then be digitally archived in the painting conservation record and any materials added to Tate's Conservation Archive. Furthermore, salient information could then be condensed into the final record of treatment. Alongside conventional documentation, the research, testing, and treatment phases were captured in a Tate film with a view to greater accessibility for more widespread, less specialist audiences.[18]

Once the efficacy of the solvent blend (benzyl alcohol and ethyl lactate) had been fully established,

[18] https://www.youtube.com/watch?v=AGqAggmwyMU. Accessed 25.9.2020.

eligió una mezcla 1:1 de alcohol bencílico y lactato de etilo como la mezcla más eficiente y de bajo riesgo, aplicada con un pincel de marta de tamaño "0" en varias aplicaciones controladas. Esto permitió reblandecer los márgenes superiores de la tinta y eliminarlos lentamente. El espesor de la tinta se redujo gradualmente repitiendo las aplicaciones de disolvente seguido de la eliminación de la tinta reblandecida hasta recuperar la superficie de la pintura.

Como ocurre con cualquier tratamiento de conservación, la documentación completa fue de vital importancia. Este tratamiento fue una intervención sin precedentes en una obra de arte icónica, y el equipo de conservación era consciente *ab initio* que el tratamiento sería de gran interés tanto para la comunidad de conservadores como para el público. Además, se consideró imperativo registrar los detalles del tratamiento y los métodos y materiales utilizados, ya que puede servir de guía para futuros conservadores que se embarquen en algún tratamiento de restauración o emprendan la casi inevitable eliminación de los retoques como consecuencia de la decoloración de la pintura. Para ello, se llevó un diario de trabajo en el que se detallaban todas las observaciones, pruebas, materiales utilizados y los métodos de tratamiento empleados. Se acordó que también se grabarían las actas de las reuniones, las discusiones y la información obtenida de otros colegas del mundo del arte y de la conservación. Esta información luego se archivaría digitalmente en el registro de conservación de la pintura y cualquier material agregado al Archivo de Conservación de Tate. Además, la información destacada podría condensarse en el registro final del tratamiento. Junto con la documentación convencional, se elaboró una película de la Tate con la investigación, el testado y las fases del tratamiento con miras a lograr una mayor accesibilidad por parte de un público más amplio y menos especializado.[18]

Una vez establecida completamente la eficacia de la mezcla de disolventes (alcohol bencílico y lactato de

[18] https://www.youtube.com/watch?v=AGqAggmwyMU. Consulta: 25-9-2020.

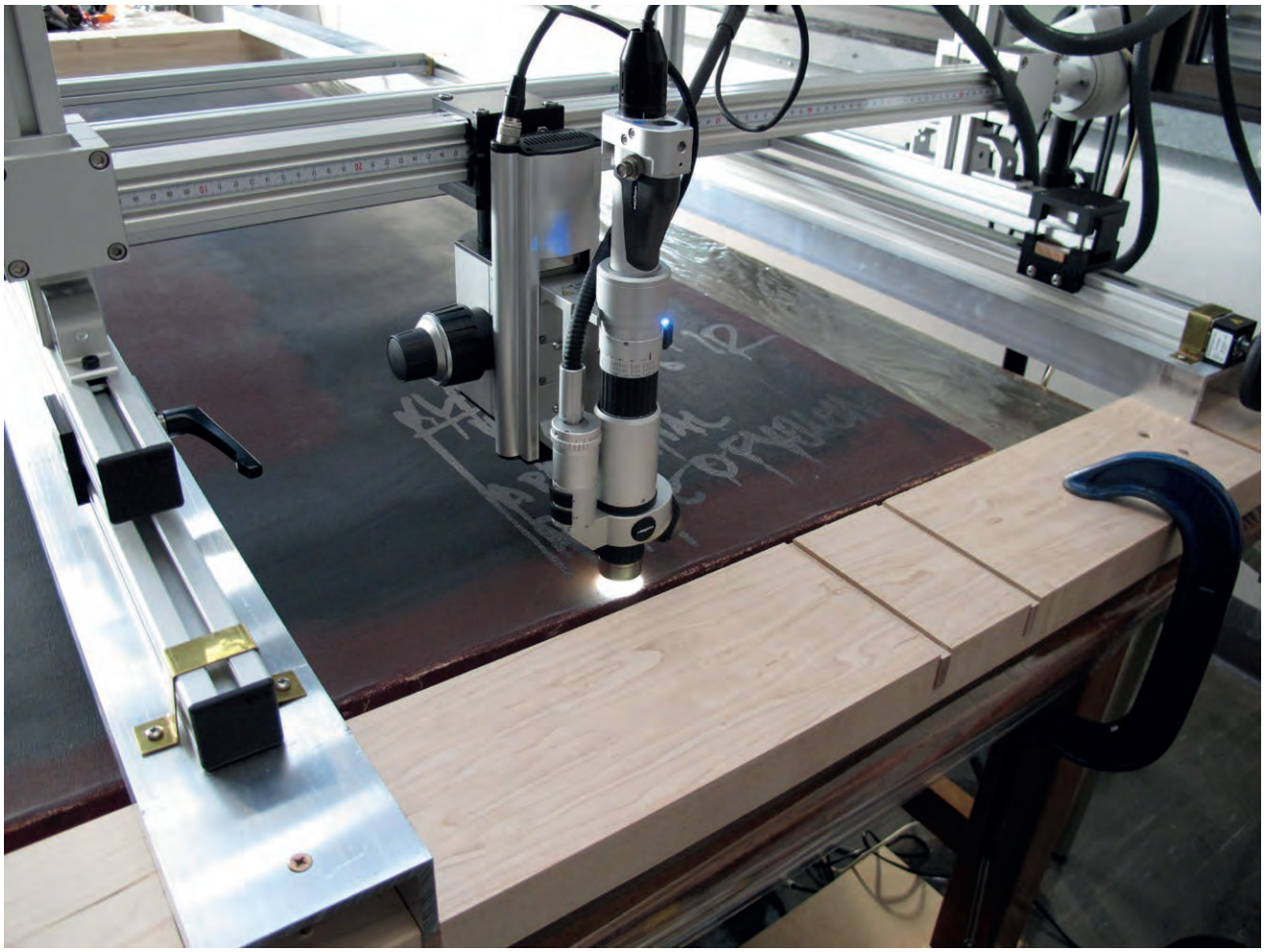


Figure 6 | Monitoring of the initial ink removal tests using a Hirox digital microscope. Photo Bronwyn Ormsby, 2013 © Tate.

Figura 6 | Seguimiento de las pruebas iniciales de eliminación de tinta con un microscopio digital Hirox. Foto Bronwyn Ormsby, 2013 © Tate.

the team was able to focus on the safest way to use it on the ink and painting surfaces. As the solvent had the capacity to disturb Rothko's sensitive paints and glazes, it had to be applied in a suitably controlled manner. The solvent needed to soften the ink slowly, enabling removal of the ink in stages. This gradual approach allowed for a clear margin of error between effecting the removal of the lower margins of the ink film and ensuring the safe

etilo), el equipo pudo centrarse en identificar la forma más segura para aplicar la mezcla sobre las superficies de la pintura y la tinta. Como el disolvente tenía la capacidad de alterar las pinturas y veladuras altamente sensibles de Rothko, la aplicación debía ser de manera controlada. El disolvente debía ablandar la tinta lentamente, permitiendo su eliminación por etapas. Este enfoque gradual permitía un claro margen de error entre efectuar la eliminación de los márgenes inferiores de la película de tinta y

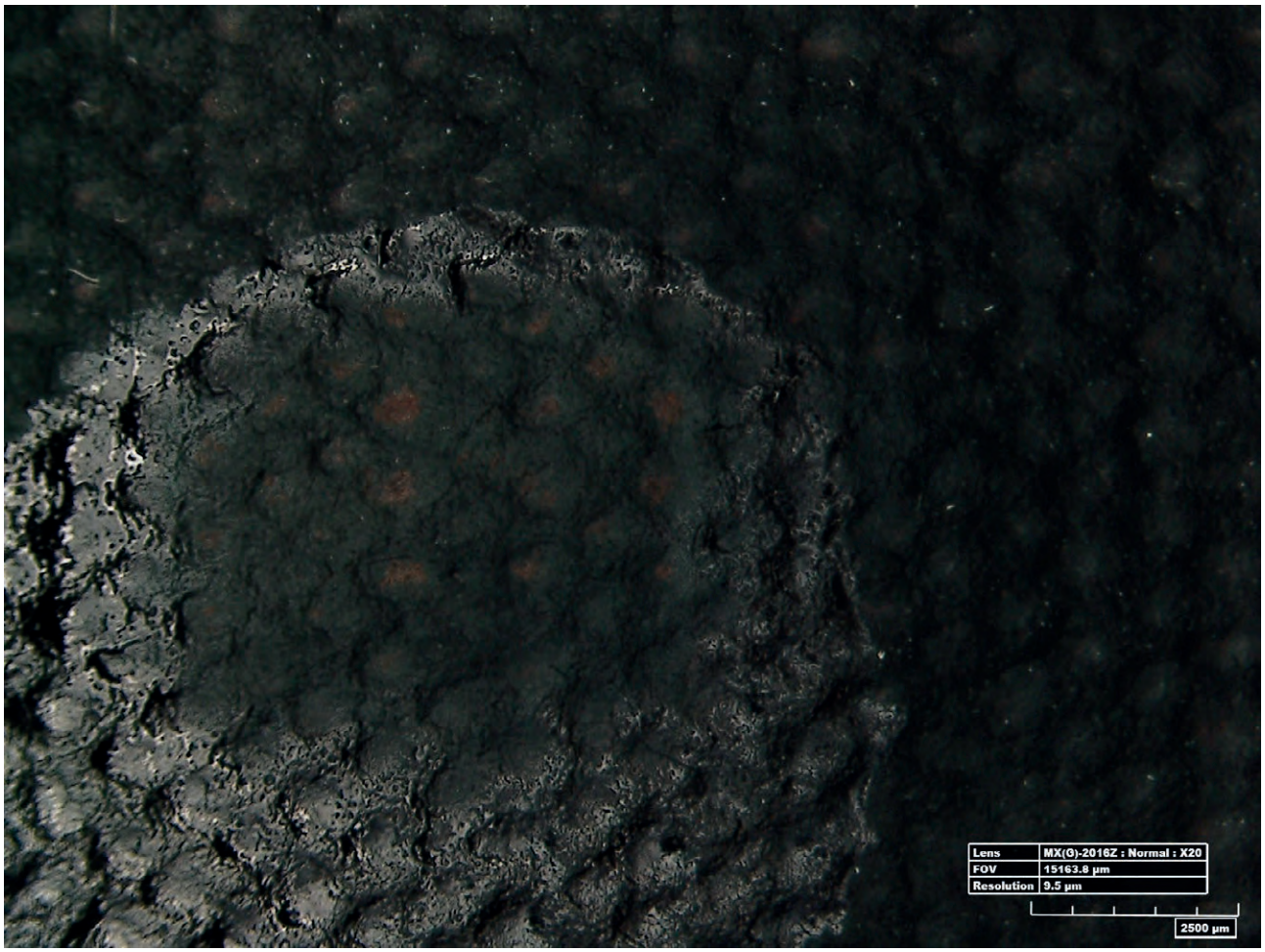


Figure 7 | Hirox digital image of cleaning test on the ink-affected black paint on *Black on Maroon* using benzyl alcohol. Photo Emilien Leonhardt © Tate.

Figura 7 | Imagen digital de Hirox de la prueba de limpieza en la pintura negra afectada por la tinta sobre *Black on Maroon* usando alcohol bencílico. Foto Emilien Leonhardt © Tate.

re-emergence of Rothko's paint surface. It was decided that this entire process would be carried out while viewing the surface with the painting placed horizontal, under magnification using a stereo-binocular microscope (Fig. 8).

Various approaches to the overall treatment and specific elements of it were discussed and

garantizar la reaparición segura de la superficie de la pintura original. Se decidió que todo este proceso se llevaría a cabo con la pintura colocada en posición horizontal, observando el proceso con lupa mediante un microscopio estéreo-binocular (Fig. 8).

El equipo discutió y perfeccionó ampliamente varios enfoques del tratamiento general y elementos

extensively refined by the team, culminating in an agreed method. The solvent blend was applied to a tiny area of ink with a size '0' sable brush. This was left for 5–12 seconds, depending on the conditions in the studio and how long it took for the surface of the ink to soften before the solvent had sufficiently evaporated from the surface. A small section of Evolon tissue,[19] about 10 mm x 10 mm, was placed on to the area of softened ink and gently applied to encourage absorption. This process was repeated several times, gradually reducing the thickness of the ink until original paint began to emerge (Fig. 8). In order not to damage paint on the high points of the weave or leave ink residues within the shallows, the solvent blend was applied to only the pools of ink remaining on the surface. Small pieces of tissue, handled with tweezers, were then gently brushed against these swollen ink residues to lift them from the surface.

At various stages, the painting was examined under conservation studio lighting, under ultraviolet (UV) light and both overall images and macro-graphs were taken by Tate's Photography Department. This provided the team and others with comparable images across the course of the treatment to be used for conservation purposes as well as for dissemination within and beyond the project. The removal of the graffiti ink and the recovery of Rothko's paint was an exacting exercise requiring a high level of patience, precision, and concentration, with an enormous amount of supporting, iterative scientific and technical investigation throughout.

específicos del mismo, culminando en un método acordado. La mezcla de disolventes se aplicó a una pequeña área de tinta con un pincel de marta de tamaño "0". La mezcla se dejaba actuar de 5 a 12 segundos, lo que dependía de las condiciones ambientales en el laboratorio y el tiempo que tardada en ablandarse la superficie de la tinta antes de que el disolvente evaporara lo suficiente. A continuación, se colocaba un pequeño fragmento de tisú Evolon,[19] de aproximadamente 10 mm x 10 mm, sobre el área de tinta ablandada y se apretaba suavemente para estimular la absorción. Este proceso se repitió varias veces, reduciendo gradualmente el grosor de la tinta hasta que comenzaba a emerger la pintura original (Fig. 8). Para no dañar la pintura en los puntos altos del tejido o dejar residuos de tinta en intersticios, la mezcla de disolventes se aplicó solo en los depósitos de tinta en la superficie. Los pequeños trozos de papel, manipulados con pinzas, se frotaron suavemente contra estos residuos de tinta reblandecidos para levantarlos de la superficie.

La pintura se examinó en diferentes momentos bajo la iluminación de un estudio de conservación, bajo luz ultravioleta (UV) y el Departamento de Fotografía de la Tate tomó tanto imágenes generales como macrografías. Esto proporcionó al equipo imágenes comparables a lo largo del tratamiento que se utilizarían con fines de conservación y para su difusión dentro y fuera del proyecto. La eliminación de la tinta de grafiti y la recuperación de la pintura de Rothko fue un ejercicio exigente que requirió un alto nivel de paciencia, precisión y concentración, con una enorme cantidad de investigación científica y técnica iterativa de apoyo en todo momento.

[19] https://evolon.freudenberg-pm.com/en. Accessed 11.1.2021. A compact, lint-free fibre-tissue composed of microfilaments of polyester and polyamide. Provided initially by Petra Demuth, CICS.

[19] https://evolon.freudenberg-pm.com/en. Consulta: 11-1-2021. Un tisú compacto y sin pelusa compuesto por microfilamentos de poliéster y poliamida. Proporcionado inicialmente por Petra Demuth, CICS.

Reintegrating the Surface

The aim of the retouching was two-fold; first, during the incident, the inpainting of lost whole egg and dammar glazes from the surface of the black figure, and second, the integration of intractable graffiti ink residues absorbed into the red field paint.

The team had the opportunity for prolonged examination of the painting surface prior to embarking on restoration, which is a rare luxury when it comes to conservation treatment. During ink removal, the surface was constantly under scrutiny, which meant that potentially suitable inpainting techniques could be simultaneously considered. Having previously established the sensitivity of Rothko's paint to polar and nonpolar solvents, the choice of materials could be refined. Rothko, having added highly fugitive lithol red (PR49) pigment to his paint, had created a light-sensitive painting as determined through microfading (Townsend et al., 2014). As the paint was at risk of continued fading, any lightfast retouching system needed to be reversible, since over time it would no longer colour-match the surrounding paint.

In order to fulfil these criteria, the use of aqueous retouching systems was explored. A section of tagged representative sample was kept aside for inpainting testing. The damage to the painting made by the graffiti ink (solvent etching the surface and ink residues being absorbed into the paint) was simulated and hence provided a similar substrate for testing.[20] An inpainting system was also devel-

[20] As the painting surface was extremely porous, tests were carried out to decide on a suitable barrier material that could seal the paint and prevent inpainting materials absorbing into the paint. Lascaux water-resoluble medium (25% in distilled water) was suitable (https://lascaux.ch/en/products/painting-mediums/lascaux-mediums-and-additives. Accessed 28.9.2020). This left little visual imprint on the surface and appeared to cradle and anchor

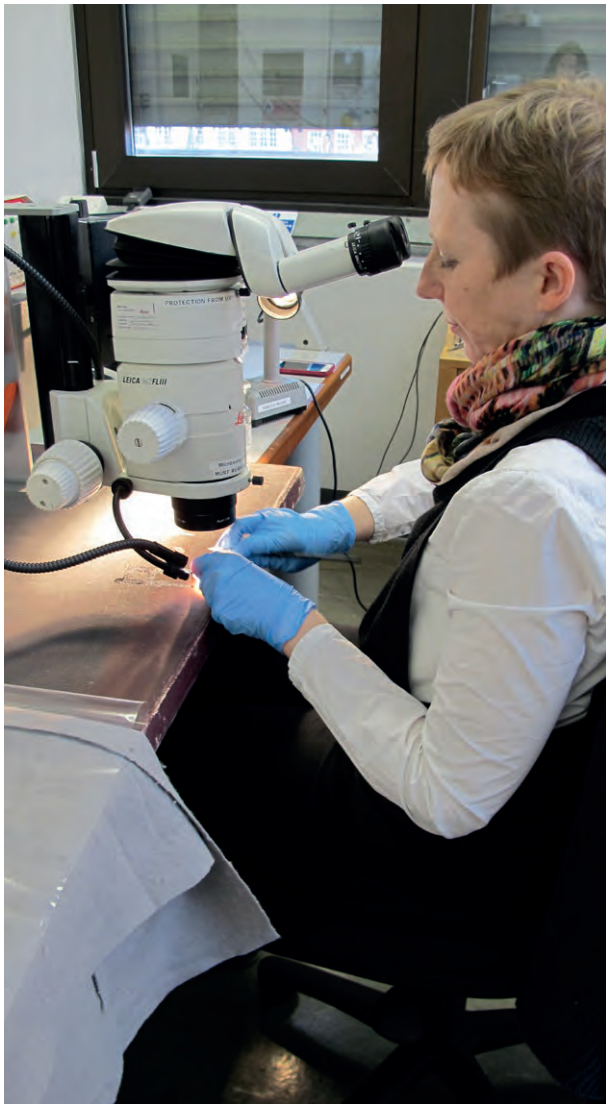
Reintegrando la superficie

El objetivo del retoque era doble: primero, durante el accidente, la reintegración de las veladuras perdidas de temple y dammar de la superficie de la figura negra; y segundo, la integración de residuos de tinta de grafiti absorbidos en la pintura del área roja intratables mediante el proceso de limpieza.

El equipo tuvo la oportunidad de examinar con detenimiento la superficie de la pintura antes de embarcarse en la restauración, un lujo poco común cuando se trata de un tratamiento de conservación. Durante la eliminación de la tinta, la superficie estaba constantemente bajo escrutinio, lo que significaba que podían considerarse simultáneamente técnicas de retoque potencialmente adecuadas. Una vez determinada la sensibilidad de la pintura de Rothko a los disolventes polares y no polares, la elección de materiales podría ajustarse. Rothko, después de haber agregado un pigmento rojo litol altamente sensible (PR49) a su pintura, había creado una pintura sensible a la luz tal y como determina la microdecoloración (Townsend et al., 2014). Como la pintura corría el riesgo de decoloración continua, cualquier sistema de retoque resistente a la luz debía ser reversible, ya que con el tiempo ya no coincidiría con el color de la pintura circundante.

Para cumplir con estos criterios, se exploró el uso de sistemas de retoque acuosos. Una de las muestras con tinta extraída de la reproducción se había guardado para luego emplearse en los ensayos de reintegración pictórica. En ésta se simuló el daño a la pintura causado por la tinta del grafiti (el disolvente absorbido por la superficie y los residuos de tinta que habían penetrado en la pintura) y, por lo tanto, se creó un sustrato similar para el testado.[20] También se desarrolló en la reproducción un

[20] Como la superficie de pintura era extremadamente porosa, se llevaron a cabo pruebas para decidir un material de barrera adecuado que pudiera sellar la pintura y evitar que la pintura absorbiera los materiales de la reintegración. El medio soluble en agua Lascaux (25% en agua destilada) era adecuado (https://lascaux.



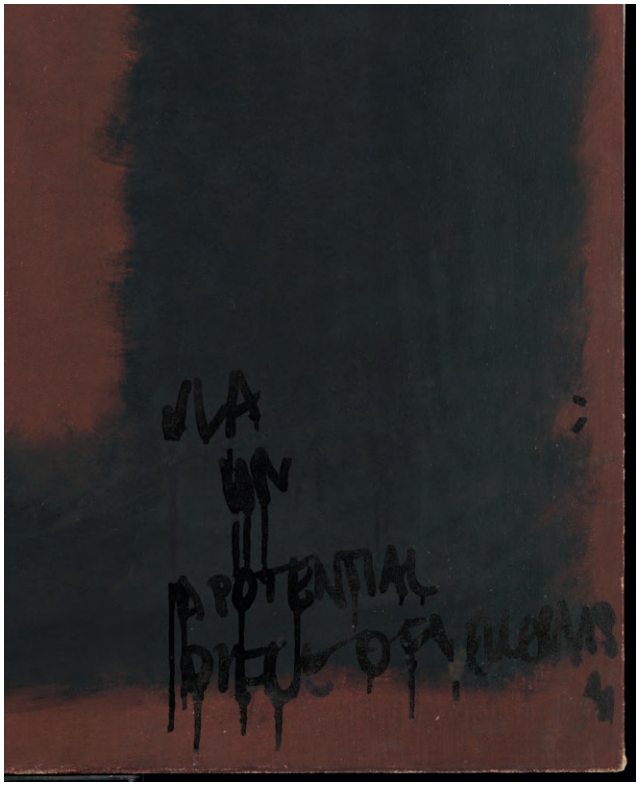


Figure 8 | (Left) Conservator Rachel Barker painstakingly removing swollen ink from the painting surface over a 4-5 month period; Photo Bronwyn Ormsby © Tate and; (right) The corner of *Black on Maroon* during the ink removal process; Photo Tate Photography © Kate Rothko Prizel and Christopher Rothko/DACS 2020.

Figura 8 | (Izquierda) La conservadora Rachel Barker quitando minuciosamente la tinta hinchada de la superficie de la pintura durante un período de 4-5 meses; Foto Bronwyn Ormsby © Tate, y; (derecha) La esquina de *Black on Maroon* durante el proceso de eliminación de tinta; Foto Tate Photography © Kate Rothko Prizel y Christopher Rothko / DACS 2020.

a water-based inpainting material on top. Subsequent to this protective layer being applied, a wide number of aqueous binding-media, pigment combinations and application strategies were tested, with the result that a successful retouching system could then be used on the painting. Intractable graffiti-ink stains in the red paint were initially covered with an opaque watercolour system, composed of hydrated gum Arabic medium, pigmented with Cadmium Orange, Cadmium Red, and Diamond Black, with a trace of Indian Yellow and kaolin (supplied via A. P Fitzpatrick, London). Small, damaged agglomerations of pigment found in Rothko's paint were recreated using the same pigment system above, bound in Golden acrylic gel (regular matt). The agglomerates

ch/en/products/painting-mediums/lascaux-mediums-and-additives. Consulta: 28-9-2020). Esto dejó una pequeña huella visual en la superficie y pareció recoger y anclar el material de pintura a base de agua en la parte superior. Posteriormente a la aplicación de esta capa protectora, se probaron un gran número de técnicas de base acuosa, combinaciones de pigmentos y estrategias de aplicación, con el resultado de que se pudo emplear un sistema de retoque exitoso en la pintura. Las manchas de tinta de grafiti intratables en la pintura roja se cubrieron inicialmente con un sistema de acuarela opaco, compuesto de goma arábiga hidratada, pigmentado con naranja de cadmio, rojo de cadmio y negro diamante, con un rastro de amarillo indio y caolín (suministrado a través de A. P Fitzpatrick, Londres).

oped on the representative sample to apply to the damaged whole egg and dammar glazes on the black figure paint. The damaged black paint was sealed with 20% Lascaux water-resoluble acrylic medium in distilled water. Glazes containing hydrated gum Arabic and pigments, including finely ground mica, Diamond Black and Indian yellow, were applied to the areas of damage using sable brushes. The diagonal direction of inpainting brushwork was essential in order to mimic and recreate Rothko's painting technique (Fig. 9).

Once the painting was re-displayed at Tate Modern, some areas of the inpainting appeared slightly glossy under the overhead tungsten halogen lights. The gloss was adjusted by applying small dots of hydrated Jun Funori,[21] leaving it to partially dry and then brushing over it with Diamond Black pigment. Harnessing pigment to an underlying binding medium (rather than binding the pigment and then applying it) can enable matt inpainting or inpainting adjustments. Having successfully integrated the graffiti damage, the painting could once again be enjoyed as part of Tate's Seagram Murals ensemble.

were possibly pigments added by the artist to a commercial paint, which then clumped and dried in small lumps visible on the painting surface. These were applied to the surface of the retouching using tiny spatulas and then left to dry in small lumps. On top of the material, translucent glazes of dilute gum Arabic and very finely ground pigments were used to mimic the colour, texture, and degraded character of the surrounding undamaged red paint. Finally, glossy touches of Schminke watercolour were added to ensure an accurate surface reflectance and colour.

[21] https://lascaux.ch/en/products/art-handling-and-restauro/starches-and-celluloses. Accessed 28.9.2020.

sistema de retoque a aplicar en las veladuras de dammar y temple dañadas en la pintura negra de la figura. La pintura negra dañada se selló con un medium acrílico Lascaux soluble en agua, al 20% en agua destilada. En las zonas dañadas, se aplicaron veladuras que contenían goma arábiga hidratada y pigmentos, y que incluían mica finamente molida, negro diamante y amarillo indio, aplicados con cepillos de marta. La dirección diagonal de la pincelada en la pintura fue esencial para imitar y recrear la técnica pictórica de Rothko (Fig. 9).

Una vez que la obra volvió a exponerse en la Tate Modern, algunas áreas del retoque parecían ligeramente brillantes bajo las luces halógenas de tungsteno del techo. El brillo se ajustó aplicando pequeños puntos de Jun Funori hidratado,[21] dejándolo secar parcialmente y luego cepillándolo con pigmento Diamond Black. Fijar el pigmento a un aglutinante que subyace (en lugar de aglutinar primero el pigmento y luego aplicarlo) puede permitir recrear pintura mate o bien ajustar el retoque. Habiendo integrado con éxito el daño causado por la tinta, la pintura podría disfrutarse una vez más como parte del conjunto de los Seagram Murals de la Tate.

Las pequeñas concreciones de pigmento dañadas que se encuentran en la pintura de Rothko se recrearon utilizando el mismo sistema de pigmentos anterior, aglutinado en gel acrílico dorado (mate regular). Las concreciones probablemente eran pigmentos agregados por el artista a una pintura comercial, que luego se agruparon y se secaron en pequeños grumos visibles en la superficie de la pintura. Estos se aplicaron a la superficie del retoque con pequeñas espátulas y luego se dejaron secar en pequeños grumos. Sobre el material, se utilizaron esmaltes translúcidos de goma arábiga diluida y pigmentos muy finamente molidos para imitar el color, la textura y el carácter degradado de la pintura roja circundante intacta. Finalmente, se añadieron toques brillantes de acuarela Schminke para garantizar una reflectancia y un color precisos de la superficie.

[21] https://lascaux.ch/en/products/art-handling-and-restauro/starches-and-celluloses. Consulta: 28-9-2020.

Figure 9 | Conservator Rachel Barker during the retouching and surface integration phase of the conservation treatment of Black on Maroon, using conservation lighting to illuminate the painting surface. Photo Bronwyn Ormsby © Tate.

Figura 9 | La conservadora Rachel Barker durante la fase de retoque e integración de la superficie del tratamiento de conservación de *Black on Maroon*, utilizando iluminación de conservación para iluminar la superficie de la pintura. Foto Bronwyn Ormsby © Tate.

Post-Project Investigations and Reflections

Further analytical and property characterization of the ink occurred following the completion of the Project (Table 1), and a detailed review of the analytical characterization of the material will be published separately.[22] The summary provided in Table 1 includes the key learning and critical analytical techniques utilized to address the outstanding questions on the solvent characterization, colorant

[22] Wills, S., Ormsby, et al. Exploring the constituents, properties, and legacy of the graffiti (tag) ink used on Mark Rothko's 'Black on Maroon' 1958, to be submitted to Analytical Chemistry in 2021.

Investigaciones y reflexiones posteriores al proyecto

Tras la finalización del proyecto, se realizó una caracterización analítica y de propiedades en profundidad de la tinta (Tabla 1), además de publicar por separado una revisión detallada de la caracterización analítica del material.[22] El resumen provisto en la Tabla 1 incluye el aprendizaje y las técnicas analíticas clave utilizadas para abordar las cuestiones más importantes acerca de la caracterización

[22] Wills, S., Ormsby, B. et al. Exploring the constituents, properties, and legacy of the graffiti (tag) ink used on Mark Rothko's 'Black on Maroon' 1958. Artículo a presentar en *Analytical Chemistry* en 2021.

composition and presence of any polymeric binder and or additive materials.

This Molotow ink is a solvent-rich, densely coloured product that is designed to be highly staining, and hence contains a high proportion of solvent and colorant. The ink is approximately 27% solids. As noted above and previously reported, the carrier solvents were identified via GC-FID as a 2:1 ethanol and 1-methoxy-2-propanol blend, with other solvents (e.g. methanol, 2-butanone and ethyl acetate) present at trace (<1%) amounts. Previously reported elemental and microscopic analyses suggested that the colorant is largely carbon-based with the appearance of lamp black, with trace amounts of sulphur, sodium, silicon, copper, aluminium, chlorine, and iron, possibly originating from quartz and iron oxide. Early FTIR and Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight Mass Spectroscopy (MALDI-ToF-MS) analysis suggested the presence of an aniline-type dye,[23] some of which concurs with later identification (Ormsby et al., 2014). The subsequent work shows that the colorant is entirely mobile with certain eluents in thin layer chromatography (TLC), showing that the coloured species are primarily soluble and thus do not include carbon black or other inorganic pigments.

The label states that the colour is Signal Black (RAL 9004), which does not provide compositional information on the likely colorants used, though the indication of synthetic bitumen also on the label suggested that the colorant may be a hydrocarbon of petro-organic origin. Further analysis by TLC, Ultra-High Performance Liquid Chromatography coupled with a Ultraviolet detector (UHPLC-UV), Fourier-transform infrared

[23] FTIR spectroscopy at Tate carried out in 2012 suggested the presence of a nigrosine dye and MALDI-MS carried out by Jaap Boon suggested an aniline structure.

del disolvente, la composición del colorante y la presencia de aglutinante y/o aditivos poliméricos.

Esta tipología de tinta Molotow es un producto rico en disolventes, de color denso que está diseñado para teñir mucho y, por lo tanto, contiene una proporción alta de disolvente y colorante. La tinta tiene aproximadamente un 27% de sólidos. Como se señaló y se identificó anteriormente, los disolventes presentes en la tinta se identificaron mediante GC-FID como una mezcla 2:1 de etanol y 1-metoxi-2-propanol, con otros disolventes (por ejemplo, metanol, 2-butanona y acetato de etilo) presentes en trazas (<1%). Los análisis elementales y microscópicos sugirieron que el colorante es en gran parte a base de carbono con la apariencia de negro carbón, con trazas de azufre, sodio, silicio, cobre, aluminio, cloro y hierro, posiblemente originados a partir de cuarzo y óxido de hierro. Los análisis iniciales de FTIR y de espectroscopía de masas de ionización por desorción láser asistida por matriz por tiempo de vuelo (MALDI-ToF-MS) sugirieron la presencia de un tinte tipo anilina,[23] lo que concuerda en parte con una identificación posterior (Ormsby et al., 2014). El trabajo posterior muestra que el colorante era completamente móvil con ciertos eluyentes en cromatografía de capa fina (TLC), lo que demuestra que las especies coloreadas eran principalmente solubles y, por lo tanto, no incluía el negro de carbón u otros pigmentos inorgánicos.

La etiqueta de la tinta indicaba que el color era Signal Black (RAL 9004), lo cual no proporcionaba información sobre la composición de los posibles colorantes utilizados, aunque la indicación de betún sintético también en la etiqueta sugiere que el colorante puede ser un hidrocarburo de origen petrorgánico. Otros análisis adicionales por TLC, cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplada con un detector ultravioleta (UHPLC-UV), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente

[23] La espectroscopia FTIR realizada en Tate en 2012 mostró la presencia de un tinte de nigrosina y MALDI-MS realizada por Jaap Boon mostró una estructura de anilina.

spectroscopy (FTIR), Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS), pyrolysis Gas chromatography-mass spectroscopy (pyGCMS), and MALDI-ToF-MS, identified colorants as the fat-soluble nigrosine-type (phenazine) Solvent Black 7 dye and the metal-complex solvent-soluble phthalocyanine-type Solvent Blue 70 dye.[24] An overlay of the MALDI spectra of the dried ink and Solvent Black 7 reference is shown in Fig. 10. The matching ion fingerprints between the reference dye and dried ink supported the final identification of the Solvent Black 7. Note that the relative intensities of the identical ions are not always consistent due to the additional components present in the ink and variability among suppliers of Solvent Black 7.

Upon further investigation, ink additives were also identified. The pyrolysis results indicated a lipid fraction, with a moderately high proportion of ethyl oleate. Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) analysis of the ink confirmed the presence of the solvents previously identified, as well as a lipid fraction containing octanoic, decanoic, and oleic acids, and their ethyl esters. Glycerine monopalmitate and glycerine monostearate were also detected. Fatty acids and esters may be present to aid in wetting the substrate, or to inhibit drying of the marker tip. Ethyl oleate is a likely solvent for fat-soluble dyes such as Solvent Black 7.[25] Diphenylamine was also detected and is likely a fragment or constituent of the nigrosine dye, since it was also observed in the pyrolysis GC-MS of the laboratory dye standards. Finally, after thorough analysis it was concluded that no high molecular weight binder phase is present. Size Exclusion Chromatography (SEC) of

(ICP-MS), cromatografía de gases-espectroscopía de masas por pirólisis (pyGCMS), y MALDI-ToF-MS, identificaron colorantes como el tinte Solvent Black 7 soluble en grasa de tipo nigrosina (fenazina) y el tinte Solvent Blue 70 de tipo ftalocianina soluble en solvente de complejo metálico.[24] En la Figura 10 se muestra los espectros MALDI de la referencia de tinta seca y Solvent Black 7 superpuestos. Las huellas dactilares de iones coincidentes entre el tinte de referencia y la tinta seca respaldaron la identificación final del Solvent Black 7. No obstante, hay que tener en cuenta que las intensidades relativas de los iones idénticos no siempre son consistentes debido a los componentes adicionales presentes en la tinta y la variabilidad entre los proveedores de Solvent Black 7.

Tras una investigación en profundidad, también se identificaron los aditivos de la tinta. Los resultados de la pirólisis indicaron una fracción lipídica, con una proporción moderadamente alta de oleato de etilo. El análisis por cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS) de la tinta confirmó la presencia de los disolventes previamente identificados, así como una fracción lipídica que contenía ácidos octanoico, decanoico y oleico, y sus ésteres etílicos. También se detectó monopalmitato de glicerina y monoestearato de glicerina. Se entendía que los ácidos grasos y ésteres podían haberse empleado en la composición de la tinta para ayudar a humedecer el sustrato o para inhibir el secado de la punta del marcador. El oleato de etilo es un disolvente habitual en tintes solubles en grasa como Solvent Black 7.[25] También se detectó difenilamina y es probable que sea un fragmento o constituyente del tinte de nigrosina, ya que también se observó mediante pirólisis GC-MS de los estándares de tinte de laboratorio. Finalmente, después de un análisis minucioso, se concluyó que no hay ninguna fase de aglutinante de alto peso molecular. La Cromatografía de Exclusión por

[24] After the completion of the project an SDS was supplied by Molotow, which indicated the presence of solvent dyes as well as confirming the main solvent types.

[25] http://www.foodadditivesworld.com/solvent-black-7.html. Accessed 28.9.2020.

[24] Después de la finalización del proyecto, Molotow suministró una SDS, que indicaba la presencia de colorantes solventes y confirmaba los principales tipos de solventes.

[25] http://www.foodadditivesworld.com/solvent-black-7.html. Consulta: 28-9-2020.

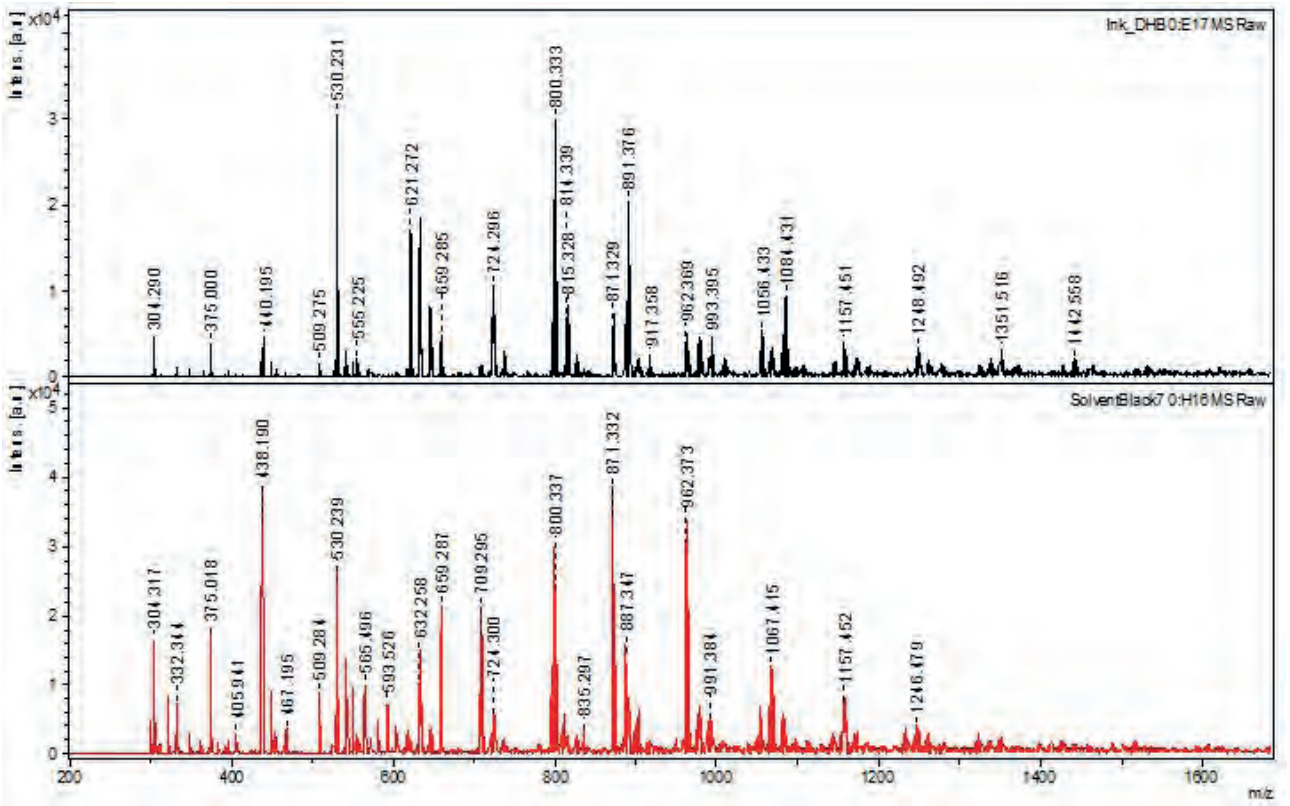


Figure 10 | MALDI mass spectra of the tag ink and Solvent Black 7 dye used to fully characterise the colourants in the Molotow proprietary ink product © Dow.

Figura 10 | Espectros de masas MALDI de la tinta de etiqueta y el tinte Solvent Black 7 utilizados para caracterizar completamente los colorantes en el producto de tinta de Molotow © Dow.

the THF-soluble components revealed molecular weight distribution in the range of identified colorants (Solvent Black 7 and Solvent Blue 70) with an upper limit around 10000 Dalton.

In addition to this analytical work, investigations are currently ongoing into the possible impact of the ink on cotton duck canvas through exploring tensile mechanical properties, which will further inform risk associated with ink residues remaining within the painting.

Tamaño (SEC) de los componentes solubles en THF reveló una distribución de peso molecular en el rango de colorantes identificados (Solvent Black 7 y Solvent Blue 70) con un límite superior alrededor de 10000 Dalton.

Además de este trabajo analítico, actualmente se están llevando a cabo investigaciones sobre el posible impacto de la tinta en la lona de algodón a través de la exploración de las propiedades mecánicas de tracción, que informarán aún más el riesgo asociado con los residuos de tinta que quedan dentro de la pintura.

Remaining Unknown

While the critical reception of the treatment of *Black on Maroon* (Fig. 11) has been positive, much of the public and non-specialist acclaim is based on the visual unobtrusiveness or invisibility of the remedial work. The visual aspect of the end-result was, of course, always an integral element of the treatment goal. However, there are other less visible and equally, if not more, important factors to add to the after-life of the above treatment. These centre upon a number of unpredictable, potential developments or 'unknowns'.

Likewise, the knowledge, before and after the treatment, about Rothko's painting materials and methods remains limited. This in turn, raises a number of questions, such as how *Black on Maroon* will age visually, structurally and materially, which of course is also dependent on future environmental conditions. For example, as the water-based retouching and the pigmented phenol-formaldehyde and oil-modified alkyd paint-layer age, they may lose opacity and flexibility, and the embedded, intractable ink residues could become visible and require further treatment.

Bearing all this in mind, it was critical right from the outset that the treatment did not impede or preclude any future investigations, thus the treatment plan was formulated with the express intention of allowing for future treatment options. Ultimately, the team carried out the most appropriate treatment determined from comprehensive, collaborative, and iterative investigations within the knowledge available.

Despite the team's respect for future possible developments, for both the painting itself and its conservation/restoration, there was an equally committed focus on the current, immediate

Incógnitas que persisten

Si bien la recepción crítica del tratamiento de *Black on Maroon* (Fig. 11) ha sido positiva, gran parte del reconocimiento del público y de los no especialistas se basa en la discreción visual o la invisibilidad ofrecidas gracias al trabajo de reintegración. El aspecto visual del resultado final fue, por supuesto, siempre un elemento integral del objetivo del tratamiento. Sin embargo, hay otros factores menos visibles e igualmente importantes, sino más, relevantes en la vida posterior del tratamiento realizado. Estos se centran en la posibilidad de que la zona tratada sufra cambios impredecibles o "incógnitas".

Asimismo, el conocimiento, antes y después del tratamiento, sobre los materiales y métodos de pintura de Rothko sigue siendo limitado. Esto, a su vez, plantea una serie de preguntas, como por ejemplo, cómo *Black on Maroon* envejecerá visual, estructural y materialmente, que por supuesto también depende de las condiciones ambientales futuras. Por ejemplo, a medida que el retoque a base de agua y el estrato pigmentado de pintura a base de fenol-formaldeido alquídica modificada con óleo envejezcan, pueden perder opacidad y flexibilidad, y los residuos de tinta incrustados e intratables podrían volverse visibles y requerir un tratamiento adicional.

Considerando todas estas cuestiones, era fundamental que desde el principio el tratamiento no impidiera ni excluyera ninguna investigación futura, por lo que el plan de tratamiento se formuló con la intención expresa de permitir opciones de tratamiento futuras. En última instancia, el equipo llevó a cabo el tratamiento más apropiado determinado a partir de investigaciones integrales, colaborativas e iterativas dentro del conocimiento disponible.

A pesar del respeto del equipo por los posibles desarrollos futuros, tanto para la pintura en sí como para su conservación-restauración, hubo un enfoque igualmente comprometido en las circunstancias actuales e inmediatas: el público de hoy y el impacto de la obra dentro de

Figure 11 | Mark Rothko's *Black on Maroon* (1958) (Tate, T01170), after treatment. Photo Tate Photography © Kate Rothko Prizel and Christopher Rothko/DACS 2020.

Figura 11 | *Black on Maroon* de Mark Rothko (1958) (Tate, T01170), después del tratamiento. Foto Tate Photography © Kate Rothko Prizel y Christopher Rothko / DACS 2020.

circumstances: today's audience and the work's impact within its display at both Tate Modern and Tate Britain with the other Tate Seagram Murals. Nonetheless, it is undeniable that the painting has, in some significant way, changed permanently as a result of the incident.

Conclusions

The combined efforts of all parties involved, including in the years prior to, during and after this project, have helped contribute to a significantly deeper understanding of the materiality of this painting as an extraordinary achievement and an evolving object, and of course to the success of the conservation treatment carried out in 2012-14. The generosity and skills among Tate, national and international colleagues, combined with a shared motivation to make some hitherto unknown information more accessible, has resulted in the use of an extraordinary set of diagnostic tools to investigate *Black on Maroon* and the ink deliberately used on the painting in 2012. The ultimate challenge of the treatment lay in resolving, as best as possible, any tension between present needs and future possibilities: between visual coherence and structural integrity. Since it is impossible to foresee how the painting may be regarded and understood in the future – or, for that matter, how long these paintings, with all their age-related transformations, may be considered aesthetically coherent – the opportunity of being able to experience the work today, remains vital.

™ Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow.

Acknowledgements

In particular, the authors wish to acknowledge Patricia Smithen, former Rothko Conservation Project

su exposición tanto en la Tate Modern como en la Tate Britain con los otras obras pertenecientes a los Seagram Murals de la Tate. No obstante, es innegable que la pintura, de alguna manera significativa, ha cambiado permanentemente como resultado del incidente.

Conclusiones

Los esfuerzos combinados de todas las partes involucradas, incluso en los años previos, durante y posteriores a este proyecto, han contribuido a una comprensión significativamente más profunda de la materialidad de esta pintura como un logro extraordinario y un objeto en evolución, y por supuesto al éxito del tratamiento de conservación realizado en 2012-2014. La generosidad y las habilidades entre los colegas de la Tate nacionales e internacionales, combinadas con una motivación compartida para hacer que información desconocida hasta ahora sea más accesible, ha dado como resultado el uso de un extraordinario conjunto de herramientas de diagnóstico para investigar *Black on Maroon* y la tinta utilizada deliberadamente en el incidente de 2012. El último reto del tratamiento consistió en resolver, de la mejor manera posible, cualquier tensión entre las necesidades actuales y las posibilidades futuras: entre la coherencia visual y la integridad estructural. Dado que es imposible prever cómo la pintura puede ser considerada y entendida en el futuro –o cuánto tiempo estas pinturas, con todas sus transformaciones relacionadas con el envejecimiento, pueden considerarse estéticamente coherentes– la oportunidad de poder experimentar la obra hoy, es fundamental.

™ Marca comercial de The Dow Chemical Company ("Dow") o una empresa afiliada de Dow.

Agradecimientos

En particular, los autores desean agradecer a Patricia Smithen, ex Gerente de Proyectos de Conservación de Rothko y Jefa de Conservación, Programa, Tate, por su

Manager and Head of Conservation, Programme, Tate, for her support and input during the project; as well as Chris Tucker, Scott Wills and Robert Sammler from Dow, USA, for their contributions to the ink removal strategy and legacy analytical work. The authors would also like to thank the following people for their invaluable support, contributions and input: Sir Nicolas Serota and the Trustees of the Tate Gallery; Kate Rothko Prizel and Christopher Rothko; Marion Kahan; Christopher Kozak and Rebecca Wachowicz; Matthew Gale; Achim Borchardt-Hume; Joyce Townsend; Jaap Boon, Bruce Ford, Stephen Hackney, Tim Green, Nelly von Aderkas; Catherine McKenney; Pia Gottschaller; Phil Young; Tate Photography Department; Jay Krueger; Suzanne Quillen Lomax; Michael Palmer; Barbara Berrie; Adam Walker; Damien Kirkpatrick; Emilien Leonhardt; Paul Lamoreaux; Jen Stenger; Sandra Amman; Carol Mancusi-Ungaro; Dana Cranmer; Jeffrey Weiss and David Anfam.

apoyo y aportaciones durante el proyecto; así como a Chris Tucker, Scott Wills y Robert Sammler de Dow, EE. UU., por sus contribuciones a la estrategia de eliminación de tinta y por el trabajo analítico ofrecido. Los autores también desean agradecer a las siguientes personas su valioso apoyo, contribuciones y aportaciones: Sir Nicolas Serota y los Fideicomisarios de la Tate Gallery; Kate Rothko Prizel y Christopher Rothko; Marion Kahan; Christopher Kozak y Rebecca Wachowicz; Matthew Gale; Achim Borchardt-Hume; Joyce Townsend; Jaap Boon, Bruce Ford, Stephen Hackney, Tim Green, Nelly von Aderkas; Catherine McKenney; Pia Gottschaller; Phil Young; Departamento de Fotografía de Tate; Jay Krueger; Suzanne Quillen Lomax; Michael Palmer; Barbara Berrie; Adam Walker; Damien Kirkpatrick; Emilien Leonhardt; Paul Lamoreaux; Jen Stenger; Sandra Amman; Carol Mancusi-Ungaro; Dana Cranmer; Jeffrey Weiss y David Anfam.

References | Bibliografía

Barker, R., Ormsby, B., & Smithen, P. (2014). The construction of a representative sample for Mark Rothko's Untitled (Black on Maroon), 1958. In J. Bridgland (Ed.). *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15–19 September* (Art. 1302). Paris: International Council of Museums.

Barker, R. & Ormsby, B. (2015). Conserving Mark Rothko's *Black on Maroon* 1958: The Construction of a 'Representative Sample' and the Removal of Graffiti Ink'. *Tate Papers*, (23).

Bartoletti, A., Barker, R., Chelazzi, D., Bonelli, N., Baglioni, P., Lee, J., Angelova, L.V., & Ormsby, B. (2020a). Reviving *WHAAM!* a comparative evaluation of cleaning systems for the conservation treatment of Roy Lichtenstein's iconic painting. *Heritage Science*, *8*(9). https://doi.org/10.1186/s40494-020-0350-2

Bartoletti, A., Maor, T., Chelazzi, D., Bonelli, N., Baglioni, P., Angelova, L.V., & Ormsby, B.A. (2020b). Facilitating the conservation treatment of Eva Hesse's *Addendum* through practice-based research, including a comparative evaluation of novel cleaning systems. *Heritage Science*, *8*(35). https://doi.org/10.1186/s40494-020-00378-z

Breslin, J.E.B. (1993). *Mark Rothko. A Biography*. Chicago, USA: The University of Chicago Press.

Carlyle, L., Boon, J.J., Bustin, M., & P. Smithen. (2008). The Substance of Things. In A. Borchardt-Hume (Ed.), *Rothko, exhibition catalogue* (pp.75–87). London: Tate Modern.

Donate, F.A. (1997). P-Series Glycol Ethers – Active Solvents in High Solids Systems and Efficient Coupling Agents and Coalescents in Waterborne Coatings, *Coatings World*, March/April 1997.

Keefe, M., Ormsby, B., Soldano, A., Phenix, A., Learner, T., Tucker, C., Behr, A., Meyers, G, Rheinhardt, C., Boomgaard, T., & Peitsch, C. (2011). Art and industry: Novel approaches to the evaluation and development of cleaning systems for artists' acrylic latex paints. *Journal of Coatings Technology*, *8*(9), 26-39.

Ormsby, B., Barker, R., Keefe, M., Tucker, C., Donate, F., & Smithen, P. (2014). The removal of graffiti ink from Mark Rothko's *Untitled (Black on Maroon)*, 1958. In J. Bridgland (Ed.), *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15–19 September* (Art. 1007). Paris: International Council of Museums.

Ormsby, B.A., Keefe, M.H., Phenix, A., von Aderkas, E., Learner, T., Tucker, C., & Kozak, C. (2016). Mineral spirits-based microemulsions: A novel cleaning system for acrylic and other modern painted surfaces. *Journal for the American Institute for Conservation*, 55(1),12-31. https://doi.org/10.1080/01971360.2015.1120406

Ormsby, B., Lee, J., Bonaduce, I., & Lluveras-Tenorio, A. (2019). Evaluating cleaning systems for use on water sensitive modern oil paints: A comparative study. In K.J. van den Berg, I. Bonaduce, A. Burnstock, B. Ormsby, M. Scharff, L. Carlyle, G. Heydenreich & K. Keune (Eds.). *Conservation of Modern Oil Paintings* (pp.11-35). New York: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19254-9_2

Standeven, H.A.L (2008). The History and Manufacture of Lithol Red, a Pigment Used by Mark Rothko in his Seagram and Harvard Murals of the 1950s and 1960s. *Tate Papers*, (10) Autumn.

Stenger, J. (2014). Unpublished report '*Sample from three paintings by Marc Rothko*'. 23 June 2014.

Townsend, J.H., Ormsby. B., Barker, R., & Smithen, P. (2014). *A microfading study of Mark Rothko's materials for the Seagram murals* (1958–59) [Poster] ICOM-CC.

Portrait of a woman, of unknown artist, oil on canvas, 41.5 × 30 cm², late 19th century. Preliminary examination, by UV-vis luminiscence photography, revealed the presence of two layers of different varnishes. Photo from Iwanicka *et al.*, 2018, with permission).

Retrato de mujer, *de artista desconocido, óleo sobre lienzo, 41,5 × 30 cm², finales del siglo XIX. El examen preliminar, mediante fotografía de luminiscencia UV-Vis, reveló la presencia de dos capas de barniz diferentes. Foto de Iwanicka et al., 2018, con autorización)*

IN SITU NON-INVASIVE ANALYTICAL TECHNIQUES TO MONITOR THE CLEANING OF PAINTING SURFACES: A REVIEW

TÉCNICAS ANALÍTICAS IN SITU NO INVASIVAS PARA MONITORIZAR LA LIMPIEZA DE SUPERFICIES PICTÓRICAS: UNA REVISIÓN

Brunetto G. Brunetti [a,b*], Laura Cartechini [b], Patrizia Moretti [b], Francesca Rosi [b], Magdalena Iwanicka [c], Constanza Miliani [a,d]

[a] *Università di Perugia, Italy*

[b] *Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta" (CNR-SCITEC), Italy*

[c] *Nicolaus Copernicus University, Poland*

[d] *Istituto di Scienze del Patrimonio Culturale (CNR-SCITEC), Italy*

[*] *brunetto.brunetti@unipg.it*

Introduction

The cleaning of painted surfaces is among the most challenging and delicate tasks in art conservation, due to the complex heterogeneity of pictorial materials (inorganic, organic and hybrid, pure or in mixtures) and the inherent irreversibility of the treatment. In general, cleaning consists of operations dedicated to the selective removal (or thickness reduction) of unwanted materials, such as dust or dirt accumulated over time, discolored

Introducción

La limpieza de superficies pictóricas es una de las tareas más difíciles y delicadas en la conservación del arte, debido a la compleja heterogeneidad de los materiales pictóricos (inorgánicos, orgánicos e híbridos, puros o en mezclas) y la irreversibilidad inherente del tratamiento. En general, la limpieza consiste en la remoción selectiva (o reducción de espesor) de materiales no deseados, como polvo o suciedad acumulada con el tiempo, barnices decolorados, u otros materiales

varnishes, or other materials intentionally applied in the past (repaintings, retouchings, protectives or adhesives), which can affect the appearance and stability of the whole work of art. Fundamental requirements of cleaning are selectivity and low risk: the removal should only affect unwanted materials, with no effect on the original substrate to be preserved.

Due to these characteristics, cleaning requires cautious and informed procedures. Before any treatment, the conservation team currently runs a thorough diagnostic campaign to identify the nature and conservation state of both original and non-original materials. In addition, before actual cleaning, conservators commonly conduct, on small areas of the painting, solubility/removal tests in order to assess the effectiveness of the cleaning and select the more suitable application method.

In most cases, these tests are monitored simply by visual examination with the help of a stereomicroscope, rarely resorting to extensive scientific examinations, which could allow a better assessment of the cleaning and the entailed risks. To fill this gap, in the last years many researchers have focused on the development of new methodologies and analytical protocols that could allow conservators to monitor, in the course of cleaning, a number of important parameters, such as: a) the thickness and volume of the removed material; b) the persistence of cleaning residues after the treatment; c) the actual penetration and retention of the solvent or solution in the pictorial film which would entail risks of swelling, leaching (dissolution of soluble components), or other alterations; and d) the changes that may have occurred in the mechanical, chemical, and optical properties of the treated surfaces.

aplicados intencionalmente en el pasado (repintes, retoques, protectores o adhesivos), que puede afectar la apariencia y la estabilidad de la obra de arte. Los requisitos fundamentales de la limpieza son la selectividad y el bajo riesgo: la eliminación solo debe afectar a los materiales no deseados, sin afectar al sustrato original a conservar.

Debido a estas características, la limpieza requiere que los procedimientos se realicen con cautela y conocimiento. Antes de cualquier tratamiento, el equipo de conservación suele realizar una campaña de diagnóstico exhaustiva para identificar la naturaleza y el estado de conservación de los materiales originales y no originales. Además, antes del tratamiento de limpieza, los conservadores-restauradores suelen realizar pruebas de solubilidad/eliminación en pequeñas áreas de la pintura, para evaluar la eficacia de la limpieza y seleccionar el método de aplicación más adecuado.

En la mayoría de los casos, estas pruebas se controlan simplemente mediante examen visual con la ayuda de un estereomicroscopio, y rara vez se recurre a exámenes científicos que podrían permitir una mejor evaluación de la limpieza y los riesgos que conlleva. Para llenar este vacío, en los últimos años muchos investigadores se han centrado en el desarrollo de nuevas metodologías y protocolos analíticos que podrían permitir a los conservadores-restauradores monitorizar en el curso de la limpieza una serie de parámetros importantes, tales como: a) el espesor y el volumen del material eliminado; b) la persistencia de residuos de limpieza después del tratamiento; c) la penetración y retención real del disolvente o la solución en la película pictórica, lo que implicaría riesgos de hinchazón, lixiviación (disolución de componentes solubles) u otras alteraciones; y d) los cambios que puedan producirse en las propiedades mecánicas, químicas y ópticas de las superficies tratadas.

In the last decades, state-of-the-art attempts have been made to carry out this type of control through the application of micro-invasive methodologies (Koller, 1990; Burnstock & Learner, 1992; Erhardt & Bischoff, 1995; Morrison et al., 2007; Mecklenburg et al., 2013; Samori et al., 2016). However, the most suitable monitoring of paint cleaning is based on the use of compact and versatile mobile equipment that allows for non-invasive, in situ analytical measurements. In fact, by this approach, repeated measurements on the same area of interest can be carried out, before and after the treatments, with no damage to the paint surface. Such monitoring is possible even when the treatment is carried out in difficult conditions, as occurs in the case of huge canvases or panels in conservation studios or on scaffolds of mural-painting restoration sites.

Today, the application of non-invasive techniques is a well-established practice in the diagnostics of paint materials, as demonstrated by the extensive and successful activities of the mobile access platform MOLAB (Mobile Laboratory) (Brunetti et al., 2016; Miliani et al., 2010), offered to European researchers through the E-RIHS (European Infrastructure for Heritage Science) programmes.[1] As described in the current IPERION-HS project website (www.iperionhs/molab.eu), MOLAB consists of a network of facilities from Italy, Poland, Greece, Germany, and France, providing access, under a unified management, to a set of well-integrated portable equipment and related competences, for in situ non-invasive measurements on works of art. The available equipment includes systems from point analysis to 2D/3D imaging, comprising multi- and hyperspectral imaging and remote sensing.

En las últimas décadas ha habido diferentes intentos innovadores para llevar a cabo este tipo de control mediante la aplicación de metodologías microinvasivas (Koller, 1990; Burnstock y Learner, 1992; Erhardt y Bischoff, 1995; Morrison *et al*., 2007; Mecklenburg *et al*., 2013; Samori *et al*., 2016). Sin embargo, el seguimiento más adecuado de la limpieza de pintura se basa en el uso de equipos móviles compactos y versátiles que permiten realizar mediciones analíticas *in situ* no invasivas. De hecho, con este enfoque, se pueden realizar mediciones repetidas en la misma área de interés, antes y después de los tratamientos, sin dañar la superficie de la pintura. Este seguimiento es posible incluso cuando el tratamiento se realiza en condiciones difíciles, como ocurre en el caso de grandes lienzos o tablas en los estudios de conservación o en los andamios ubicados en las intervenciones de pintura mural.

Hoy en día, la aplicación de técnicas no invasivas es una práctica bien establecida en el diagnóstico de materiales pictóricos, como lo demuestran las extensas y exitosas actividades de la plataforma de acceso móvil MOLAB (Mobile Laboratory) (Brunetti *et al*., 2016; Miliani *et al*., 2010), disponible para investigadores europeos a través de los programas E-RIHS (European Infrastructure for Heritage Science / Infraestructura europea para la ciencia del patrimonio).[1] Como se describe en el sitio web actual del proyecto IPERION-HS (www.iperionhs/molab.eu), MOLAB es una red de instalaciones de Italia, Polonia, Grecia, Alemania y Francia, que brindan acceso, bajo una gestión unificada, a un conjunto de equipos portátiles bien integrados y competencias relacionadas, para mediciones *in situ* no invasivas en obras de arte. El equipo disponible incluye sistemas que van desde el análisis de puntos hasta la obtención de imágenes 2D/3D, que comprenden imágenes multiespectrales e hiperespectrales y teledetección. Las mediciones MOLAB son realizadas

[1] http://www.e-rihs.eu/about

[1] http://www.e-rihs.eu/about

MOLAB measurements are carried out by users and operators in the same site where the object under examination is located or exhibited, such as a museum, a church, a restoration workshop, or an open-air monument. Motivations for MOLAB arise from the fact that a significant fraction of the historical European patrimony consists of immovable heritage as wall paintings, sculptures, and buildings and this implies that non-invasive material studies on these objects must be necessarily carried out in-situ, through portable instrumentation. In addition, even in the case of movable heritage (such as paintings, ceramics, gems, manuscripts, etc.) it can be often quite difficult, if not impossible, to move such works to a laboratory, due the high risks and costs connected with their transportation and often fragile state.

A number of specific, non-invasive analytical techniques, belonging to the MOLAB portfolio, recently showed great potential for the monitoring of conservation treatments *before*, *during* and *after* their development, as FTIR spectroscopy in reflection mode (Rosi, Cartechini, Sali et al., 2019), Optical Coherence Tomography (OCT) (Targowski & Iwanicka, 2012), Unilateral NMR relaxometry (Rehorn & Blumich, 2018), Laser Induced Fluorescence (LIF) (Pouli et al., 2010), colorimetry, laser micro-profilometry (Fontana et al., 2015) and others. This chapter provides an overview of the more significant, latest applications of the mobile, non-invasive analytical methodologies, mostly accessible through MOLAB, for the monitoring of paint surface cleaning. It also shows how the integration of high-performance surface and sub-surface techniques, can provide unique complementary information, that substantially improves the quality and amount of data offered to conservators for controlling and optimizing their work, while in progress.

por usuarios y operadores en el mismo sitio donde se ubica o exhibe el objeto bajo examen, como un museo, una iglesia, un taller de restauración o un monumento al aire libre. MOLAB surge del hecho de que una fracción significativa del patrimonio histórico europeo está constituido por patrimonio inmueble como pinturas murales, esculturas y construcciones y esto implica que los estudios materiales no invasivos sobre estos objetos deben necesariamente realizarse *in situ*, a través de instrumentación portátil. Además, incluso en el caso del patrimonio mueble (como pinturas, cerámicas, gemas, manuscritos, etc.), a menudo puede ser bastante difícil, si no imposible, trasladar tales obras a un laboratorio, debido a los altos riesgos y costes asociados a su transporte y estado a menudo frágil.

Recientemente, varias técnicas analíticas específicas, no invasivas, pertenecientes al portafolio de MOLAB, han mostrado un gran potencial para la monitorización de tratamientos de conservación antes, durante y después de su desarrollo, tales como la espectroscopía FTIR en modo de reflexión (Rosi, Cartechini, Sali *et al*., 2019), Tomografía de coherencia óptica (OCT) (Targowski y Iwanicka, 2012), Relaxometría de RMN unilateral (Rehorn y Blumich, 2018), Fluorescencia inducida por láser (LIF) (Pouli *et al*., 2010), colorimetría, microperfilometría láser (Fontana *et al*., 2015) y otros. Este capítulo proporciona una descripción general de las aplicaciones más importantes y más recientes de las metodologías analíticas móviles no invasivas, a las que se puede acceder en su mayoría a través de MOLAB, para el control de la limpieza de superficies pictóricas. También muestra cómo la integración de técnicas superficiales y subsuperficiales de alto rendimiento, puede proporcionar información complementaria única, que mejora sustancialmente la calidad y cantidad de datos ofrecidos a los conservadores para controlar y optimizar su trabajo durante su realización.

Solvents and Lasers in the Cleaning of Painted Surfaces

During the last decades, the continuous search for ideal and diversified cleaning systems, capable of effective and controllable actions, but harmless for the paint and the conservators, introduced a wide variety of possible choices in the conservation practice among chemical (solvent, solutions, and gels) and physical (laser ablation) methods.

Chemical cleaning has shown the greatest innovative developments in the last years with the introduction of acqueous and organic systems including surfactants (Wolbers, 2000; Stavroudis et al., 2005), chelating agents (Phenix et al., 1992) enzymes, bacteria, and micellar and microemulsion solutions (Baglioni et al., 2009; Giorgi et al.,2010; Chelazzi et al., 2018), in simple or gelled forms. Polymer gels (such as cellulose ethers, polyacrylic acid derivatives, polysaccarides and other substances) are a class of soft compounds, characterized by a high variable viscosity, that can be formulated to contain water, polar organic liquids, or cleaning solutions of various compositions (Baglioni et al., 2009; Carretti et al., 2010). Polymer gels have the property of confining liquids, therefore, when solvent-gels are used in conservation, a better definition of the cleaning area is provided and the risks of damage related to the mechanical action of swabbing is reduced. Further, gelled systems can generally reduce the penetration of the solvent into the pictorial matrix, reducing the risks of swelling and leaching of the paint film. Gels also minimize human exposure to toxicity (Baglioni et al., 2009). Despite their advantages compared to the use of neat solvents, gels can present issues related to residues of non-volatile components released on the surface after treatments (Stulik et al., 2004). Recently, synthesized gels, characterized by reversible cross-links between polymer chains, show

Disolventes y láseres en la limpieza de superficies pintadas

Durante las últimas décadas, la búsqueda continua de sistemas de limpieza ideales y diversificados, capaces de acciones efectivas y controlables, pero inofensivos para la pintura y para los conservadores-restauradores, introdujo una amplia variedad de opciones posibles en la práctica de la conservación-restauración tales como métodos químicos (disolventes, soluciones y geles) y físicos (ablación con láser).

La limpieza química ha mostrado los mayores avances innovadores en los últimos años con la introducción de sistemas acuosos y orgánicos que incluyen tensioactivos (Wolbers, 2000; Stavroudis *et al*., 2005), agentes quelantes (Phenix *et al*., 1992) enzimas, bacterias y soluciones micelares y microemulsiones (Baglioni *et al*., 2009; Giorgi *et al*.,2010; Chelazzi *et al*., 2018), en formas simples o gelificadas. Los geles poliméricos (como éteres de celulosa, derivados del ácido poliacrílico, polisacáridos y otras sustancias) son una clase de compuestos blandos, caracterizados por una alta viscosidad variable, que pueden formularse para contener agua, líquidos orgánicos polares o soluciones limpiadoras de diversa composición (Baglioni *et al*., 2009; Carretti *et al*., 2010). Los geles poliméricos tienen la propiedad de confinar líquidos, por lo tanto, cuando se utilizan geles disolventes en conservación, el área de limpieza se define mejor y se reducen los riesgos relacionados con la acción mecánica del uso de hisopo. Además, los sistemas gelificados pueden por lo general reducir la penetración del disolvente en la matriz pictórica, reduciendo los riesgos de hinchazón y lixiviación de la película pictórica. Los geles también minimizan la exposición humana a la toxicidad (Baglioni *et al*., 2009). A pesar de sus ventajas en comparación con el uso de disolventes puros, los geles pueden presentar problemas relacionados con los residuos de componentes no volátiles liberados en la superficie después de los tratamientos (Stulik *et al*., 2004). Recientemente, los geles sintetizados, caracterizados por reticulaciones reversibles entre

a higher viscosity and, in certain conditions, they behave like a solid (Natali et al., 2011; Angelova et al., 2015), thus, simple mechanical action can be effective for their removal, with a substantial reduction of the risk of residues (Domingues et al., 2013).

Lasers as advanced non-contact tools for the cleaning of paintings were introduced in the early 1990s (Fotakis, 1995; Siano & Salimbeni, 2010; Bordalo et al., 2006). Although widely used for the cleaning of stone or metal objects, lasers are not commonly used among painting conservators, except for the ablation of aged or hardened coatings, overpaints or incrustations, that are harshly removed by other means. Despite the evident risks associated with a clumsy use of the laser, as long as the wavelength is strongly absorbed by the surface material, the duration of the pulse is short, and the fluence is high, the selective ablation of materials is, in principle, feasible. The technique does require a special thorough preliminary search of optimal and safe operative conditions through tests, first on mock-ups and then on selected areas of the artwork to be cleaned (Moretti et al., 2019).

Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for the Monitoring of Cleaning

Reflection FTIR spectroscopy in the near and mid-IR spectral range (8000-400 cm^{-1}) is an ideal analytical tool to monitor the cleaning of painted surfaces in situ, thanks to its speed, non-invasive character, easy-handling, and versatility. The technique is highly sensitive to molecular composition and chemical changes of the pictorial surfaces and is very specific for the identification of both organic and inorganic components that are usually involved in cleaning processes, such as dirt materials or

cadenas de polímeros, muestran una mayor viscosidad y, en determinadas condiciones, se comportan como un sólido (Natali *et al*., 2011; Angelova *et al*., 2015), por lo tanto, la simple acción mecánica puede ser eficaz para su eliminación, con una reducción sustancial del riesgo de residuos (Domingues *et al*., 2013).

El uso del láser como herramienta avanzada sin contacto para la limpieza de pinturas se introdujo a principios de la década de 1990 (Fotakis, 1995; Siano y Salimbeni, 2010; Bordalo *et al*., 2006). Aunque se usa ampliamente para la limpieza de objetos de piedra o metal, los conservadores de pintura no suelen usar el láser excepto para la ablación de recubrimeintos, repintes o incrustaciones envejecidas o endurecidas, que dificilmente pueden eliminarse por otros medios. A pesar de los evidentes riesgos asociados al uso torpe del láser, siempre que la longitud de onda sea fuertemente absorbida por el material de la superficie, la duración del pulso sea corta y la fluencia alta, la ablación selectiva de materiales es, en principio, factible. La técnica requiere una búsqueda preliminar minuciosa de las condiciones operativas óptimas y seguras a través de pruebas, primero en maquetas y después en áreas seleccionadas de la obra de arte que se va a limpiar (Moretti *et al*., 2019).

Espectroscopia infrarroja de reflexión por transformada de Fourier (FTIR) para el seguimiento de la limpieza

La espectroscopía de reflexión FTIR en el rango espectral de infrarrojo cercano y medio (8000-400 cm^{-1}) es una herramienta analítica ideal para monitorizar la limpieza de superficies pintadas *in situ*, gracias a su rapidez, carácter no invasivo, fácil manejo y versatilidad. La técnica es altamente sensible a la composición molecular y a los cambios químicos de las superficies pictóricas y es muy específica para la identificación de componentes tanto orgánicos como inorgánicos que suelen estar implicados en los procesos de limpieza, como materiales

patinas (commonly silicates, sulphates or oxalates), aged varnishes, retouches, fixatives and adhesives.

Special issues concern spectral interpretation, due to matrix effects introduced by the reflection setup. In fact, reflection FTIR spectra generally include signals from both volume and surface reflection with a variable and unpredictable ratio, that is basically related to the surface roughness and optical properties of the examined materials (Rosi et al., 2019).

Specular (or surface) reflection, being governed by the Fresnel's law, is a function of both the absorption (*k*) and refractive indexes (*n*) (Griffith & De Haseth, 2007). This leads to spectra of organic compounds ($k<1$) typically characterized by derivative profiles (following the refractive index dependence on wavenumber), while spectra of inorganic compounds (as sulphates, carbonates, phosphates, silicates, etc.) are often distorted by the inversion of the fundamental bands that show $k»1$ (*reststrahlen* effect) (Miliani et al., 2012).

On the other side, volume reflection (diffuse-like), being modeled by the Kubelka–Munk's theory, depends on the absorption index (*k*) and scattering coefficient (*s*). This leads to smaller spectral distortions, which mainly involve the relative intensity of bands. Typically, weak absorption bands increase their intensity with respect to those recorded in transmission. For this reason, overtones and combination bands, which are usually neglected in transmission mode, become more evident in reflection and can be profitably exploited for analytical identifications, especially when the fundamental bands of the fingerprint regions are obscured by overlap with other signals. Enhancement of absorption bands related to minor components can also occur (Miliani et al., 2012).

sucios o pátinas (comúnmente silicatos, sulfatos u oxalatos), barnices envejecidos, retoques, fijativos y adhesivos.

Los problemas que pueden presentarse suelen estra relacionados con la interpretación espectral, debido a los efectos de matriz introducidos por la configuración de reflexión. De hecho, los espectros de reflexión FTIR generalmente incluyen señales de reflexión de volumen y superficie con una relación variable e impredecible, que está básicamente relacionada con la rugosidad de la superficie y las propiedades ópticas de los materiales examinados (Rosi *et al*., 2019).

La reflexión especular (o superficial), que se rige por la ley de Fresnel, es una función tanto de los índices de absorción (*k*) como de los índices de refracción (*n*) (Griffith y De Haseth, 2007). Esto conduce a espectros de compuestos orgánicos ($k<1$) caracterizados típicamente por perfiles derivados (siguiendo la dependencia del índice de refracción del número de onda), mientras que los espectros de compuestos inorgánicos (como sulfatos, carbonatos, fosfatos, silicatos, etc.) a menudo se distorsionan por la inversión de las bandas fundamentales que muestran $k»1$ (efecto *reststrahlen*) (Miliani *et al*., 2012).

Por otra parte, la reflexión del volumen (de tipo difuso), modelada por la teoría de Kubelka-Munk, depende del índice de absorción (*k*) y de los coeficientes de dispersión (*s*). Esto conduce a distorsiones espectrales más pequeñas, que involucran principalmente a la intensidad relativa de las bandas. Normalmente, las bandas de absorción débiles aumentan su intensidad con respecto a las registradas en transmisión. Por esta razón, los armónicos y las bandas de combinación, que generalmente se ignoran en el modo de transmisión, se vuelven más evidentes en la reflexión y se pueden aprovechar para identificaciones analíticas, especialmente cuando las bandas fundamentales de las regiones de huellas digitales oscurecen por superposición con otras señales. También puede producirse una mejora de las bandas de absorción relacionadas con componentes menores (Miliani *et al*., 2012).

While in the mid-IR range, specular and diffuse components are both present in an unknown ratio, producing effects that must be taken into account case by case, near-FTIR (7000-4000 cm^{-1}) reflection spectra are dominated by diffuse reflection, resulting in an easier spectral interpretation. Although less specific than the mid-IR, overtone and combination modes make this range useful for a non-invasive, basic characterization of binding media and other natural and synthetic polymers (Vagnini et al., 2009; Jurado Lopez et al., 2004, Rosi et al., 2016). A further property of near-FTIR spectra is related to the higher penetration depth of the radiation, compared to that of mid-FTIR, that makes it possible, in favorable cases, to detect binding media even in the presence of a layer of varnish.

In conservation practices, reflection FTIR spectroscopy, from 8000 to 400 cm^{-1}, allows distinctive information to be obtained for the identification of a variety of pigments and families of binders (lipids, proteins or glycosides) and synthetic resins (acrylic, vinylic, or alkydic) (Rosi et al., 2016). These same strengths of the technique can be profitably exploited for the monitoring of cleaning processes as, for example, to follow the removal of unwanted materials, to control that no residues remain over the interested surface after treatment, or even to verify that the original materials are not affected by the cleaning process.

Monitoring the Removal of Unwanted Materials

Particularly illustrative is the pioneering study by Carretti et al., 2005, who employed in situ reflection FTIR to monitor the removal of an aged acrylic polymer (Paraloid B72, a conservation material largely used in conservation during the sixties and seventies) from the surface of a mural painting

Mientras que en el rango de IR medio los componentes especulares y difusos están presentes en una proporción desconocida produciendo efectos que deben ser considerados caso a caso, los espectros de reflexión del FTIR cercano (7000-4000 cm^{-1}) están dominados por la reflexión difusa, lo que resulta en una interpretación espectral más fácil. Aunque menos específico que el IR medio, los modos armónicos y de combinación hacen que este rango sea útil para una caracterización básica no invasiva de aglutinantes y otros polímeros naturales y sintéticos (Vagnini *et al.*, 2009; Jurado Lopez *et al.*, 2004, Rosi *et al.*, 2016). Una propiedad adicional de los espectros del FTIR cercano está relacionada con la mayor profundidad de penetración de la radiación, en comparación con la del FTIR medio, que hace posible, en casos favorables, detectar aglutinantes incluso en presencia de una capa de barniz.

En la práctica de la conservación, la espectroscopía de reflexión FTIR, de 8000 a 400 cm^{-1}, permite obtener información distintiva para la identificación de una variedad de pigmentos y familias de aglutinantes (lípidos, proteínas o glucósidos) y resinas sintéticas (acrílicas, vinílicas o alquídicas) (Rosi *et al.*, 2016). Estas mismas fortalezas de la técnica pueden aprovecharse para monitorizar los procesos de limpieza en cuestiones como la eliminación de materiales no deseados, para controlar que no queden residuos sobre la superficie después del tratamiento, o incluso para verificar que los materiales originales no se ven afectados por el proceso de limpieza.

Monitorización de la eliminación de materiales no deseados

El estudio pionero de Carretti *et al.*, 2005, es particularmente ilustrativo porque emplearon FTIR de reflexión *in situ* para monitorizar la eliminación de un polímero acrílico envejecido (Paraloid B72, un material ampliamente utilizado en conservación durante los años sesenta y setenta) de la superficie de una pintura mural de Spinello Aretino (del siglo XVI) en la Iglesia de San Francisco de Arezzo.

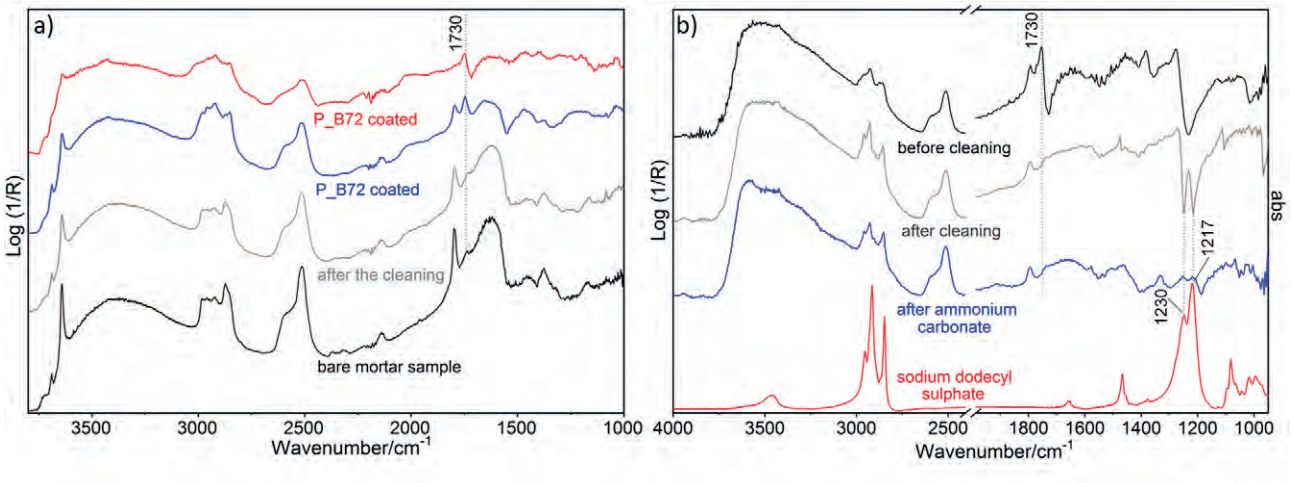


Figure 1 | (a) Reflection FTIR spectra recorded on a mortar mockup coated with Paraloid B72. The band at 1730 cm^{-1}, typical of acrylic resins, is not present in the mortar and, after cleaning, the spectrum shows the effective removal of the resin. (b) FTIR spectra recorded directly on the mural painting before and after the cleaning. While the removal of Paraloid B72 is effective, a residue of the SDS surfactant (revealed through the intense SO_4^{-2} bands at 1230 and 1217 cm^{-1}) remains on the fresco. The residue is removed by a final, targeted clearance using ammonium carbonate.

Figura 1 | (a) Espectros de reflexión FTIR obtenidos en una muestra de mortero recubierta con Paraloid B72. La banda a 1730 cm^{-1}, típica de las resinas acrílicas, no está presente en el mortero y, después de la limpieza, el espectro muestra la eliminación efectiva de la resina. (b) Espectros FTIR obtenidos directamente en la pintura mural antes y después de la limpieza. Si bien la eliminación de Paraloid B72 es eficaz, un residuo del surfactante SDS (evidenciado a través de las bandas de SO_4^{-2} a 1230 y 1217 cm^{-1}) permanece en el fresco. El residuo fue eliminado mediante un aclarado final con carbonato de amonio.

by Spinello Aretino (from the 16th century) in the Church of St. Francis in Arezzo.

The cleaning was performed using an oil-in-water microemulsion, applied with a wood poultice compress. The microemulsion consisted of a four-component system including water (86% wt) as continuous phase, sodium dodecyl sulphate (SDS, 4% wt) and 1-pentanol (8% wt), as surfactant and co-surfactant respectively, and p-xylene (2% wt) as the dispersed phase.

As shown in Figure 1, laboratory tests on purpose-made mortar samples allowed the band at 1730 cm^{-1} to be selected as marker of Paraloid-B72 (see Fig. 1a). Then, the synthetic resin removal was

La limpieza se realizó mediante una microemulsión de aceite en agua, aplicada con un empaco de pulpa de madera. La microemulsión constaba de un sistema de cuatro componentes que incluía agua (86% en peso) como fase continua, dodecilsulfato de sodio (SDS, 4% en peso) y 1-pentanol (8% en peso), como tensioactivo y cotensioactivo respectivamente, y p-xileno (2% en peso) como fase dispersa.

Tal y como se muestra en la Figura 1, las pruebas de laboratorio en muestras de mortero realizadas a tal efecto permitieron seleccionar la banda a 1730 cm^{-1} como marcador de Paraloid-B72 (ver Fig. 1a). A continuación, se monitorizó la eliminación de la resina sintética directamente sobre la pared pintada, registrando el cambio de intensidad de esta banda marcadora antes y después de la aplicación del empaco. Los espectros

monitored directly on the painted wall, recording the change of intensity of this marker band before and after the poultice application. The spectra shown in Figure 1b demonstrated the efficacy of the employed micro-emulsion in solubilizing the aged resin. Contextually, it was revealed that after the cleaning a residue of the SDS surfactant was remaining on the fresco (this topic is discussed in the next paragraph). The residue was promptly removed with a targeted final clearance using a solution of ammonium carbonate (Fig. 1b).

In recent years, reflection FTIR spectroscopy has found a large application in the monitoring of unwanted material removals. Examples reported in the literature include the assessment: of an oleoresinous varnish removal, from a 20th-century oil canvas of an Italian painter (Kahrim et al., 2009); of dust (silicates) and zinc oxalates from an unvarnished painting by E. Munch at the University of Oslo (Froysaker et al., 2013); of calcium oxalates from a panel painting by Hans Memling, at the Antwerp Royal Museum of Fine Art (Rosi et al., 2019) and from a painting by Antonello da Messina restored by the Opificio delle Pietre Dure in Firenze (Bellucci et al., 2010); of a non-ionic surfactant, exudated from the pictorial layer to the surface of a group of acrylic paintings at Tate Modern (Ormsby et al., 2008); and of wax, used in a lining treatment executed in the past, from the surface of a Renaissance painting by Vittore Carpaccio (Rosi et al., 2017). In all these cases, reflection FTIR showed adequate sensitivity and specificity.

Monitoring the Persistence of Residues After Cleaning

The use of cleaning gels, with surfactants and dispersed phases, while improving the practices for a selective and safe removal of unwanted materials, introduced issues related to the release

mostrados en la Figura 1b demostraron la eficacia de la microemulsión empleada para solubilizar la resina envejecida. Así mismo, se evidenció que después de la limpieza quedaba un residuo del surfactante SDS en el fresco (este tema se aborda en la siguiente sección). El residuo se eliminó rápidamente con un aclarado final específico usando una solución de carbonato de amonio (Fig. 1b).

En los últimos años, la espectroscopía FTIR de reflexión ha encontrado una gran aplicación en la monitorización de la eliminación de material no deseado. Los ejemplos reportados en la literatura incluyen la evaluación: de una remoción de barniz oleorresinoso de un lienzo al óleo del siglo XX de un pintor italiano (Kahrim *et al*., 2009); de polvo (silicatos) y oxalatos de zinc de una pintura sin barnizar de E. Munch en la Universidad de Oslo (Froysaker *et al*., 2013); de oxalatos de calcio de un cuadro de Hans Memling, en el Museo Real de Bellas Artes de Amberes (Rosi *et al*., 2019) y de un cuadro de Antonello da Messina restaurado por el Opificio delle Pietre Dure en Florencia (Bellucci *et al*., 2010); de un tensoactivo no iónico, exudado desde la capa pictórica a la superficie de un grupo de pinturas acrílicas en la Tate Modern (Ormsby *et al*., 2008); y de cera -utilizada en un tratamiento de entelado realizado en el pasado-, de la superficie de un cuadro renacentista de Vittore Carpaccio (Rosi *et al*., 2017). En todos estos casos, espectroscopía FTIR de reflexión mostró una adecuada sensibilidad y especificidad.

Monitorización de la persistencia de residuos después de la limpieza

El uso de geles limpiadores, con tensoactivos y fases dispersas, si bien mejoraba la práctica logrando una eliminación selectiva y segura de materiales no deseados, introdujo problemas relacionados con la liberación de residuos no volátiles en la superficie tratada. Aunque los efectos a largo plazo que pueden tener los residuos en la película de pintura siguen siendo en gran parte desconocidos, debido a la falta de estudios específicos

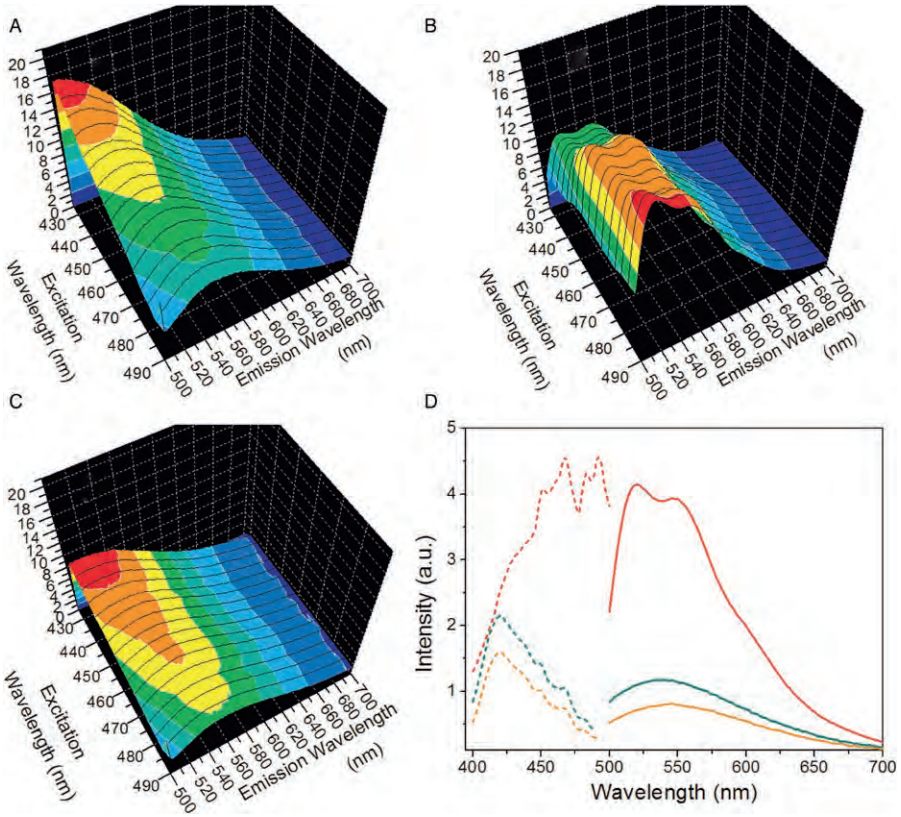


Figure 2 | Excitation-emission plots: (A) of the acrylic ground of the painting; (B) of the fluorescein-doped gel on the surface, and (C) of the surface immediately after gel removal without any clearing. The z-axis indicates the intensity with the red color for the highest intensity and the blue color for the lowest. D shows the excitation (dotted lines) and emission (solid lines) profiles of the surface before treatment (orange), with the gel during treatment (red), and after gel removal (light green) without clearance (from Angelova et al., 2015, with permission).

Figura 2 | Gráficos de excitación-emisión: (A) del fondo acrílico de la pintura; (B) del gel cargado con fluoresceína en la superficie, y (C) de la superficie inmediatamente después de la eliminación del gel sin ningún aclarado. El eje z indica la intensidad con el color rojo para la intensidad más alta y el color azul para la más baja. (D) muestra los perfiles de excitación (líneas punteadas) y emisión (líneas continuas) de la superficie antes del tratamiento (naranja), con el gel durante el tratamiento (rojo) y después de la eliminación del gel (verde claro) sin aclarado (de Angelova *et al*., 2015, con autorización).

of non-volatile residues on the treated surface. Although the long-term effects that residues may have on the paint film remain largely unknown, due to the lack of specific studies on the topic, these materials are potential risk factors for the integrity of the original paint, because they may chemically and physically interact with it, giving rise to degradations (Burnstock et al., 2010; Sánchez-Ledesma

sobre el tema, estos materiales son factores de riesgo potenciales para la integridad de la pintura original, ya que pueden interactuar química y físicamente con ella, dando lugar a alteraciones (Burnstock *et al*., 2010; Sánchez-Ledesma *et al*., 2013). Por lo tanto, los controles dirigidos a prevenir residuos después de los tratamientos son muy recomendables, si no obligatorios.

et al., 2013). Thus, controls targeted to prevent residues after treatments, are highly recommended, if not mandatory.

Among non-invasive tools, to be used as alternatives to micro-invasive methods (Koller, 1990; Burnstock & White, 1990), Wolbers proposed (Wolbers, 1990; Stulik et al., 2000) the application of radio-isotopically (^{3}H and ^{14}C) labelled gels. More recently, Angelova et al. (2015) made use of fluorescent tags (as fluorescein) to better visualize PVAc-borate gels, specially synthesized for case studies of cleaning. Tagging the polymer with fluorescein allowed Angelova and coworkers to better circumscribe the area of the treatment and to check, through luminescence, that no polymer and boron residues were left, after a cleanup test on acrylic paint mockups and on two historical oil paintings with degraded organic coatings. The luminescence excitation-emission plots, shown in Figure 2, indicate the effectiveness of the method.

Reflection FTIR spectroscopy, applied before and after cleaning, can be also used for the control of non-volatile residues present on cleaned areas, recording spectra before and after cleanup. However, limitations can arise when overlap occurs between the residue's spectral bands and the bands of the paint materials (ancient or modern), original or modified (either added or altered). To tackle this drawback, spectra of the non-volatile compounds on suitable mockups (reproducing the multi-layered structure of a painting composed by of pigments, binders and coatings) can be preliminary recorded. This allows for a better identification of suitable *marker* bands, a better interpretation of the monitoring spectra, and a better understanding of the matrix effects. The detectability of a set of typically employed thickeners, surfactants, and chelating agents has been very recently evaluated (Moretti et al., 2020), by recording spectra of these

Entre las herramientas no invasivas surgidas como alternativa a los métodos microinvasivos (Koller, 1990; Burnstock y White, 1990), Wolbers propuso (Wolbers, 1990; Stulik *et al*., 2000) la aplicación de geles marcados radio isotópicamente (3H y 14C). Más recientemente, Angelova *et al.* (2015) han utilizado etiquetas fluorescentes (como fluoresceína) para visualizar mejor los geles de PVAc-borato, sintetizados especialmente para casos de estudios de limpieza. Etiquetar el polímero con fluoresceína permitió a Angelova y sus colaboradores circunscribir mejor el área de tratamiento y comprobar, mediante luminiscencia, que no quedaban residuos de polímero y boro, después de una prueba de limpieza en probetas de pintura acrílica y en dos pinturas al óleo antiguas que presentaban un recubrimiento orgánico degradado. Las gráficas de excitación-emisión de luminiscencia, que se muestran en la Figura 2, indican la efectividad del método.

La espectroscopía FTIR de reflexión, aplicada antes y después de la limpieza, también se puede utilizar para el control de residuos no volátiles presentes en áreas limpiadas, registrando espectros antes y después de la limpieza. Sin embargo, pueden surgir limitaciones cuando se produce una superposición entre las bandas espectrales del residuo y las bandas de los materiales de la pintura (antiguos o modernos), originales o modificados (añadidos o alterados). Para superar este inconveniente, se puede antes registrar los espectros de los compuestos no volátiles en muestras de laboratorio adecuadas (que reproduzcen la estructura multicapa de una pintura compuesta por pigmentos, aglutinantes y recubrimientos). Esto permite una mejor identificación de bandas marcadoras adecuadas, una mejor interpretación de los espectros de monitorización y una mejor comprensión de los efectos de la matriz. La detectabilidad de un conjunto de espesantes, tensoactivos y agentes quelantes empleados comúnmente se ha evaluado muy recientemente (Moretti *et al*., 2020), mediante el registro de los espectros de estos compuestos, depositados en cantidades conocidas en muestras de laboratorio. A través

compounds, deposited in known amounts on lab mockups. Through the recorded spectral features of freshly made and aged mockups, it was possible to define the performances of reflection FTIR spectroscopy, both in term of selectivity and detection limits for residues of cleaning formulations, which included thickeners (such as Carbopol® Ultrez 21 and Klucel® G), surfactants (such as Ethomeen® C/12 and C/25, Tween®20 and SDS), and chelating agents (such as citric acid + TEA, TAC and tetrasodium EDTA). After these lab experiments, the detection of non-volatile residues was assessed on aged paint mockups and on a historical easel painting from the 19th century. In these cases, reflection FTIR spectroscopy, not only allowed for the identification of the cleaning residues, but also made it possible to contextually follow the cleaning progress and offer information on the efficacy of the final clearance.

Integration Among Techniques: Monitoring of Cleaning by Reflection FTIR Spectroscopy and OCT

While FTIR is the most appropriate technique for the monitoring of surface chemical changes occurring during conservation treatments, the most suitable imaging technique for tracking the physical changes occurring in the removal of thin varnish layers from the surface of a painting is Optical Coherence Tomography (OCT). OCT is an optical interferometry technique that uses partially coherent light to provide 2D and 3D images of layers of varnishes or glazes or, more generally, whatever light scattering structure when embedded in transparent or semitransparent media (Targowski et al., 2012; Cheung et al., 2015; Targowski et al., 2015).

de las características espectrales registradas de muestra recién elaboradas y envejecidas, se pudo definir los rendimientos de la espectroscopía FTIR de reflexión, tanto en términos de selectividad como de límites de detección para residuos de formulaciones de limpieza, que incluían espesantes (como Carbopol® Ultrez 21 y Klucel ® G), tensoactivos (como Ethomeen® C / 12 y C / 25, Tween®20 y SDS) y agentes quelantes (como ácido cítrico + TEA, TAC y EDTA tetrasódico). Tras estos experimentos de laboratorio, se evaluó la detección de residuos no volátiles en muestras de pintura envejecida y en una pintura de caballete antigua del siglo XIX. En estos casos, la espectroscopía FTIR de reflexión, no solo permitió la identificación de los residuos de limpieza, sino que también permitió realizar el seguimiento del progreso de la limpieza y ofrecer información sobre la eficacia del aclarado final.

Integración entre técnicas: Monitorización de la limpieza mediante espectroscopía FTIR de reflexión y OCT

Si bien FTIR es la técnica más apropiada para monitorizar los cambios químicos de la superficie que tienen lugar durante los tratamientos de conservación, la técnica de imagen más adecuada para rastrear los cambios físicos que ocurren en la remoción de capas delgadas de barniz de la superficie de una pintura es la Tomografía de Coherencia Óptica (OCT, son sus siglas en inglés). La OCT es una técnica de interferometría óptica que utiliza luz parcialmente coherente para proporcionar imágenes 2D y 3D de capas de barnices o esmaltes o, más generalmente, cualquier estructura de dispersión de luz cuando se incrusta en medios transparentes o semitransparentes (Targowski *et al.*, 2012; Cheung *et al.*, 2015; Targowski *et al.*, 2015).

In a most common implementation of OCT, a narrow beam of low intensity infrared light is scanned over the object to be analyzed. Single scan over a straight line, usually 5-15 mm long, produces a single image of cross section (B-scan, see Fig. 3). Repeating this procedure on many adjacent parallel lines fills a 3D data cube that is used for post processing, i.e., for rendering a surface 3D map (for details see: Targowski & Iwanicka, 2012). Recorded OCT tomograms are usually presented in false color scale to indicate the intensity of light scattered or reflected from the object. Therefore, red and yellow colors indicate strong scattering/reflection (usually from the surface of the paint: the uppermost line in the tomograms presented) and cold colors (green to blue) indicate low scattering (usually from the bulk of semi-transparent layers). Non-scattering media (for example air above the painting or clear varnish) as well as areas located beyond the penetration range of the probing light are shown as black. In addition, OCT tomograms are usually vertically stretched for a better readability, especially because the axial resolution is usually much higher than the lateral one.

The OCT instrument available within the MOLAB access program, especially designed and assembled for the examination of works of art, uses a superluminescent light source with a spectral range of 770-970 nm and a total power at the surface of the examined object less than 0.8 mW. (Iwanicka et al., 2016). The area typically explored is of up to 1.5x1.5 cm^2. The axial (depth) resolution (Δz), depending on the source central wavelength (λ) and its spectral bandwidth ($\Delta z \propto 1/n_R \cdot \lambda^2/\Delta\lambda$), is 3.3 µm in air and 2.2 µm in a medium like a varnish (n_R=1.5), and therefore is suitable for the distinction of varnish layers in historical paintings where the average thickness of a single layer is typically 10-20 µm. It is worthwhile to note that whereas the axial resolution depends entirely on the source

La implementación más común de OCT consiste en escanear un haz estrecho de luz infrarroja de baja intensidad sobre el objeto a analizar. Un solo escaneo sobre una línea recta, generalmente de 5 a 15 mm de largo, produce una sola imagen de sección transversal (B-scan, ver la Fig. 3). La repetición de este procedimiento en muchas líneas paralelas adyacentes llena un cubo de datos 3D que se utiliza para el procesado posterior, es decir, para renderizar un mapa 3D de superficie (para más detalles, consultar: Targowski y Iwanicka, 2012). Los tomogramas OCT registrados se presentan generalmente en una escala de falso color para indicar la intensidad de la luz dispersada o reflejada por el objeto. Por lo tanto, los colores rojo y amarillo indican una fuerte dispersión/reflexión (generalmente desde la superficie de la pintura: la línea superior en los tomogramas presentados) y los colores fríos (verde a azul) indican una baja dispersión (generalmente de la mayor parte de las capas semitransparentes). Los medios que no se dispersan (por ejemplo, el aire sobre la pintura o el barniz transparente), así como las áreas ubicadas más allá del rango de penetración de la luz de sondeo, se muestran en negro. Además, las tomografías OCT suelen estar estiradas verticalmente para una mejor legibilidad, especialmente porque la resolución axial suele ser mucho mayor que la lateral.

El instrumento OCT disponible dentro del programa de acceso MOLAB, especialmente diseñado y ensamblado para el examen de obras de arte, utiliza una fuente de luz superluminiscente con un rango espectral de 770-970 nm y una potencia total en la superficie del objeto examinado menor a 0,8 mW. (Iwanicka *et al*., 2016). El área típicamente explorada es de hasta 1,5x1,5 cm^2. La resolución axial (profundidad) (Δz), dependiendo de la longitud de onda central de la fuente (λ) y su ancho de banda espectral ($\Delta z \propto 1/n_R \cdot \lambda^2/\Delta\lambda$), es de 3.3 µm en aire y 2.2 µm en un medio como un barniz (n_R = 1,5) y, por lo tanto, es adecuado para la distinción de capas de barniz en pintura antigua donde el espesor promedio de una sola capa suele ser de 10-20 µm. Debe señalarse que mientras que la resolución axial depende completamente de las propiedades

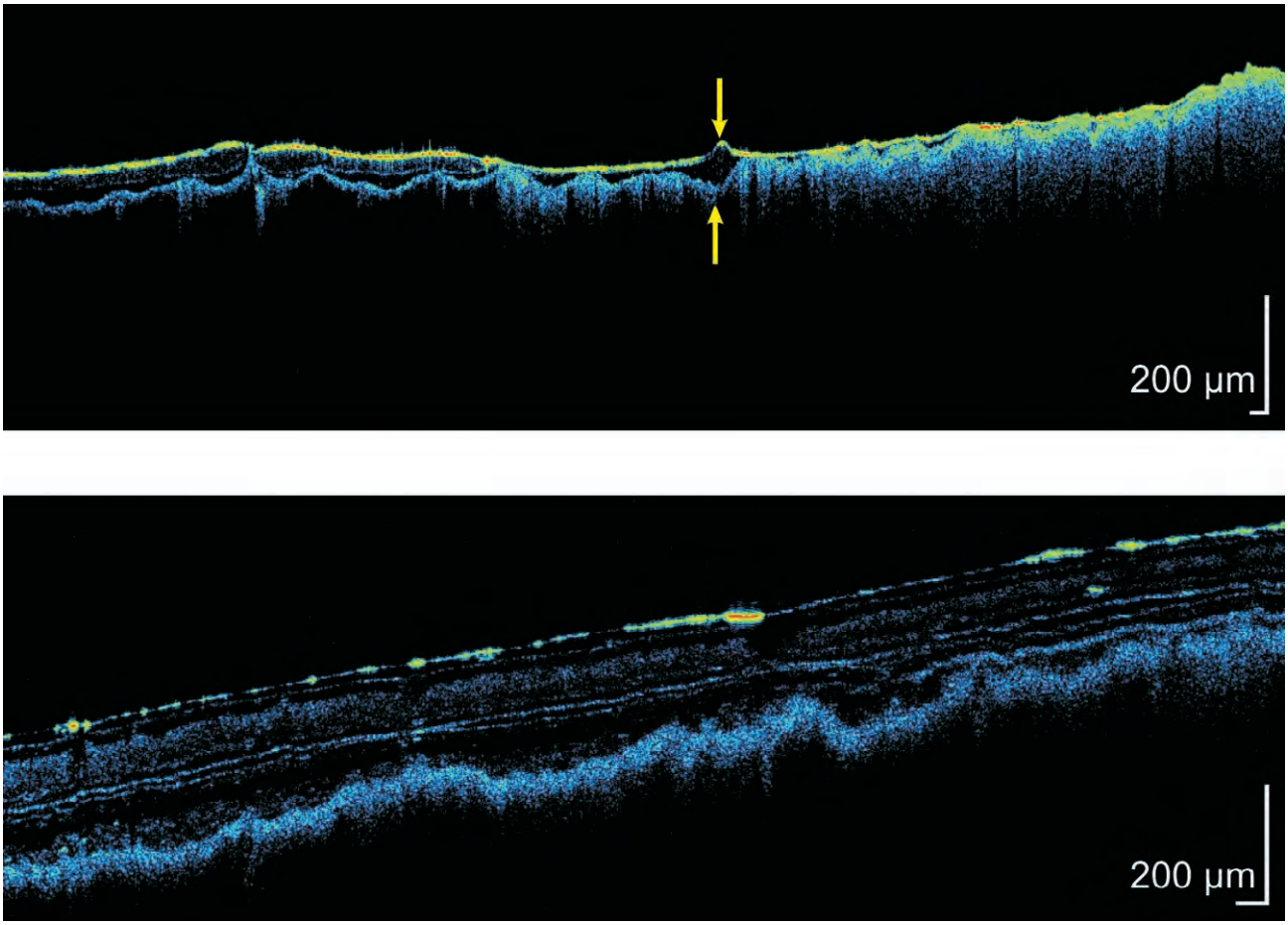


Figure 3 | Examples of OCT B-scans of two paintings on canvas (not corrected for dispersion): (a) two layers of varnish in a nineteenth-century oil painting; (b) multilayer structure of a seventeenth-century painting with various layers (at least six) of overimposed glazes and varnishes. While it is generally difficult to distinguish multiple varnish layers having similar refractive index, soot or dust deposited between layers make boundaries well visible (from Targowski & Iwanicka, 2012, with permission).

Figura 3 | Ejemplos de escaneos OCT B de dos pinturas sobre lienzo (sin corregir la dispersión): (a) dos capas de barniz en una pintura al óleo del siglo XIX; (b) estructura multicapa de una pintura del siglo XVII con varias capas (al menos seis) de esmaltes y barnices superpuestos. Si bien generalmente es difícil distinguir múltiples capas de barniz que tienen un índice de refracción similar, el hollín o el polvo depositado entre las capas hacen que los límites sean bien visibles (de Targowski y Iwanicka, 2012, con autorización).

spectral properties, the lateral one is determined by the focusing optics and usually is much lower for cm-scale areas of examination (12 µm in this case). The OCT instruments work remotely, without any

espectrales de la fuente, la lateral está determinada por la óptica de enfoque y generalmente es mucho menor para áreas de examen en escala en cm (12 µm en este caso). Los instrumentos OCT funcionan de forma remota, sin ningún

physical contact with the examined object. For the above-mentioned instrument, this distance is 43 mm.

Optical Coherence Tomography has been successfully employed to assess the removal of varnishes, overpaints and oxalate layers from mockups and historical paintings by means of solvent and laser cleanings (Góra et al., 2007; Iwanicka et al., 2013; Iwanicka, Targowski, et al., 2013, Iwanicka, Kończalska, et al., 2013; Striova et al., 2016). The use of OCT has supported conservator-restorers in the selection of optimal solvent compositions and application modes, and the best conditions for a safe laser ablation. However, OCT does not provide any chemical identification of the observed materials and, for this reason, it has been recently applied in combination with reflection FTIR.

An integrated use of OCT and FTIR, accompanied by further examinations based on colorimetry and laser microprofilometry, has been exploited by Striova et al., (2015) to compare Er:YAG laser and traditional solvent cleaning in the removal of a shellac coating from laboratory mockups simulating mural paintings. It was found that the Er:YAG laser allowed for a more gradual and localized removal of the aged shellac than solvent cleaning, permitting a controlled thinning to be achieved, without any detectable substrate alteration.

Combined measurements by OCT, FTIR and Laser Induced Fluorescence (LIF) were also used by Moretti et al., in 2019, for the optimization of operative parameters in the laser cleaning of a historical easel painting characterized by multiple thin layers of wax, varnish and a red ochre overpaint. OCT cross sections, recorded before and after treatment, clearly showed the total removal of wax and partial ablation of the two varnish layers (for an amount estimated to be 30±6 mm).

contacto físico con el objeto examinado. Para el instrumento mencionado anteriormente, esta distancia es de 43 mm.

La tomografía de coherencia óptica se ha empleado con éxito para evaluar la eliminación de barnices, repintes y capas de oxalato de muestras y pintura antigua mediante limpieza con disolvente y con láser (Góra *et al*., 2007; Iwanicka *et al*., 2013; Iwanicka, Targowski, *et al*., 2013, Iwanicka, Kończalska, *et al*., 2013; Striova *et al*., 2016). El uso de OCT ha ayudado a los conservadores-restauradores a seleccionar la composición óptima de disolventes y las metodologías de aplicación, así como las mejores condiciones para una ablación láser segura. Sin embargo, OCT no proporciona ninguna identificación química de los materiales observados y, por esta razón, se ha aplicado recientemente en combinación con FTIR de reflexión.

Striova *et al*., (2015) aprovecharon el uso integrado de OCT y FTIR, acompañado de exámenes adicionales basados en colorimetría y microprofilometría láser, para comparar el láser Er: YAG y la limpieza tradicional con disolventes en la eliminación de un recubrimiento de goma laca de muestras de laboratorio que simulan pinturas murales. El estudio evidenció que el láser Er: YAG hacía posible una eliminación más gradual y localizada de la goma laca envejecida que la limpieza con disolvente, lo que permitía lograr un adelgazamiento controlado, sin ninguna alteración detectable del sustrato.

En 2019, Moretti *et al*., también utilizaron mediciones combinadas de OCT, FTIR y Fluorescencia Inducida por Láser (LIF) para la optimización de los parámetros operativos en la limpieza láser de una pintura de caballete antigua caracterizada por múltiples capas delgadas de cera, barniz y una repinte ocre rojo. Las secciones transversales de OCT, registradas antes y después del tratamiento, mostraron claramente la eliminación total de cera y la ablación parcial de las dos capas de barniz (por una cantidad estimada en 30±6 µm). Además, los correspondientes espectros FTIR permitieron documentar no solo

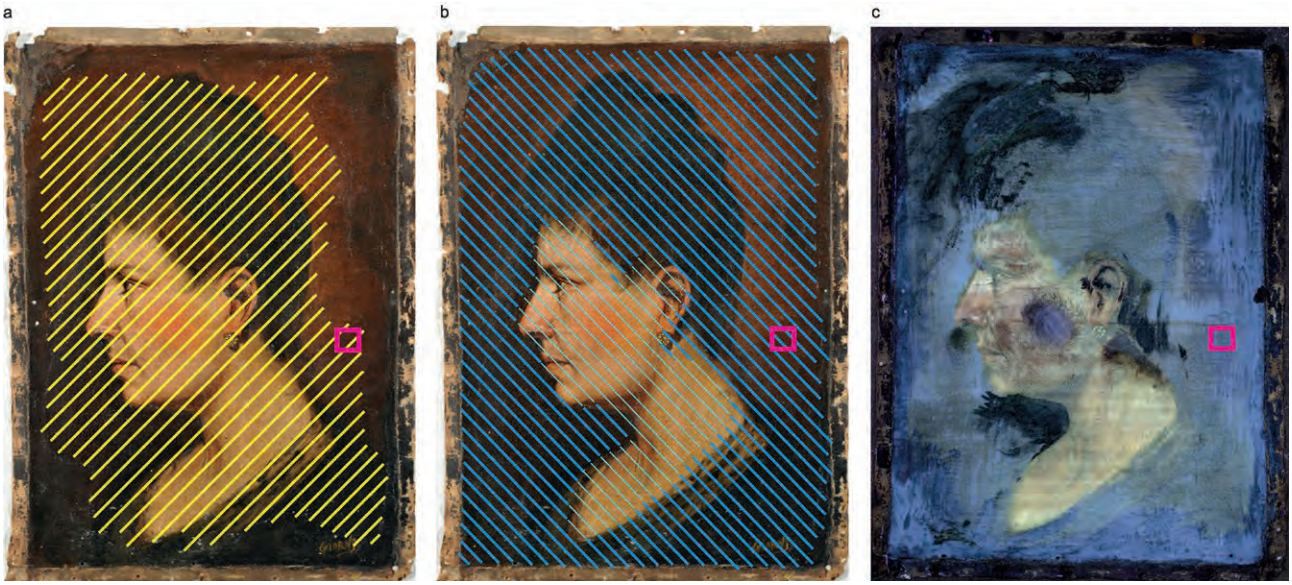


Figure 4 | *Portrait of a woman*, of unknown artist, oil on canvas, 41.5×30 cm^2, late 19th century. Preliminary examination, by UV-vis luminiscence photography (c), revealed the presence of two layers of different varnishes, each one characterized by its own luminiscence tone. The yellowish luminiscence, whose area is graphically indicated in (a), corresponds to the bottom varnish; the bluish luminiscence, whose distribution area is indicated in (b), is that of the upper layer. The red squaremarks indicate the location of the cleaning tests described in the text (from Iwanicka et al., 2018, with permission).

Figura 4 | *Retrato de mujer*, de artista desconocido, óleo sobre lienzo, 41,5×30 cm^2, finales del siglo XIX. El examen preliminar, mediante fotografía de luminiscencia UV-Vis (c), reveló la presencia de dos capas de barniz diferentes, cada una caracterizada por su propio tono de luminiscencia. La luminiscencia amarillenta, cuya zona se indica gráficamente en (a), corresponde al barniz de fondo; la luminiscencia azulada, cuya área de distribución se indica en (b), es la de la capa superior. Las marcas cuadradas rojas indican la ubicación de las pruebas de limpieza descritas en el texto (de Iwanicka *et al.*, 2018, con autorización).

The corresponding FTIR spectra additionally documented not only the effectiveness of wax removal, but also that of calcium oxalates and gypsum.

In another recent work, Iwanicka and coworkers (Iwanicka et al., 2018) carried out a systematic evaluation of the complementary use of FTIR and OCT to monitor the selective removal of natural and/or synthetic varnishes from oil-based easel paintings. Correlations between the chemical composition of the surface from FTIR and stratigraphic information (both 2D and 3D) from OCT were critically evaluated; the response to cleaning was

la efectividad de la eliminación de la cera, sino también la de los oxalatos de calcio y yeso.

En otro trabajo reciente, Iwanicka y colaboradores (Iwanicka *et al.*, 2018) llevaron a cabo una evaluación sistemática del uso complementario de FTIR y OCT para monitorizar la eliminación selectiva de barnices naturales y/o sintéticos de pinturas de caballete al óleo. Para ello se evaluó críticamente la correlación entre la composición química de la superficie con FTIR y la información estratigráfica (2D y 3D) de OCT; la respuesta a la limpieza se probó primero en modelos de pintura multicapa hechos a propósito y luego se aplicó el mismo enfoque a la limpieza

first tested on purpose-made multi-layered paint models and then the same approach was applied to the cleaning of two historical oil paintings. By way of example, the cleaning tests of one of these two paintings are reported here: the 19th-century *Portrait of a Woman* (see Fig. 4) of unknown origin and history of conservation.

Preliminary examination of this painting by UV-induced luminiscence and OCT showed the presence of two overimposed varnish layers (whose distribution areas and local thickness are shown in Figure 4 and 5a, respectively), while FTIR clearly identified the acrylic nature of the upper layer (Fig. 5b, grey line). In addition, spectra of the originally unvarnished paint surface were recorded at the margin of the canvas, close to the edges. Based on this information, it was decided that aim of the cleaning had to be the removal of the external acrylic varnish, leaving the underlying varnish layer intact.

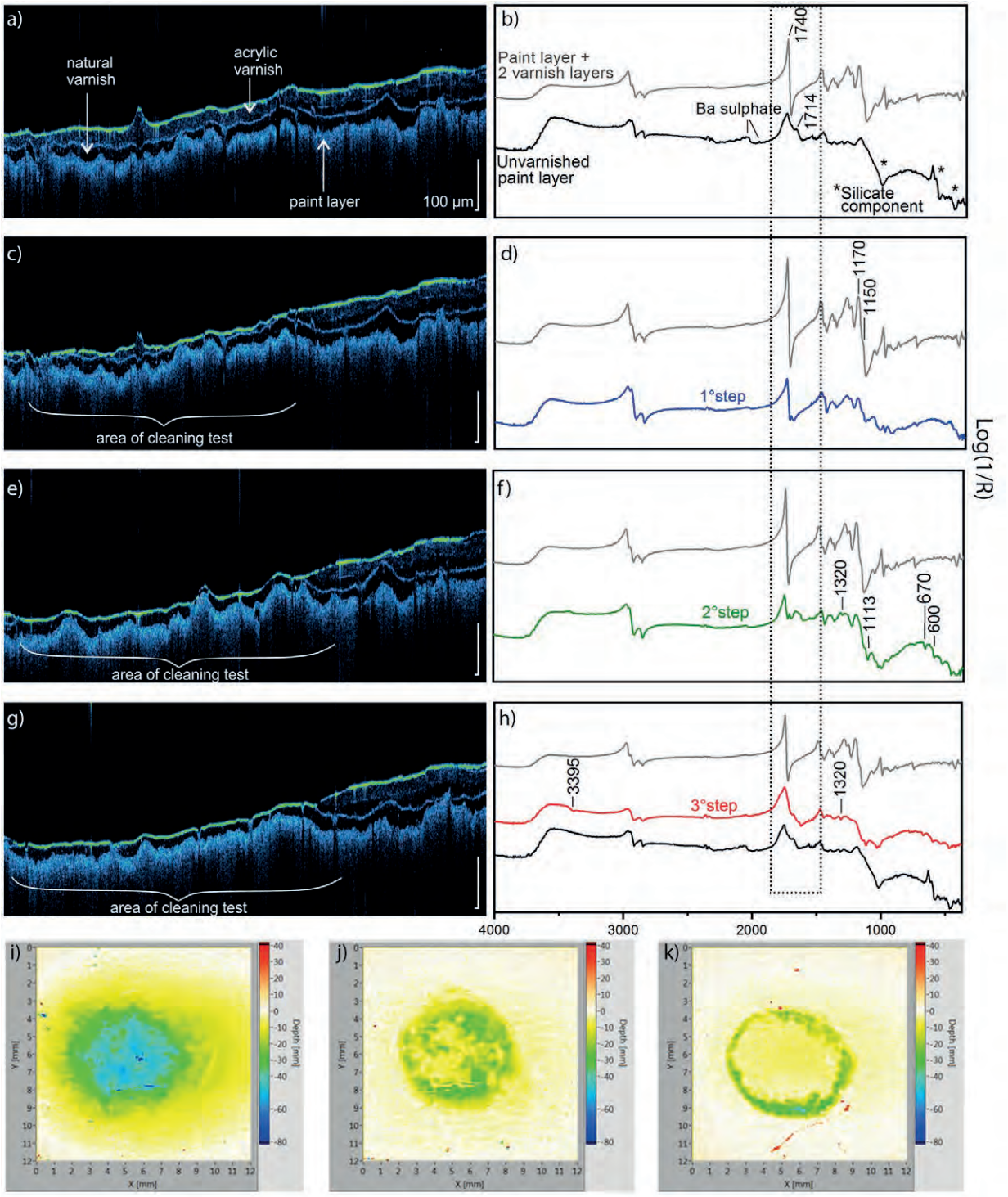
de dos pinturas al óleo antiguas. A modo de ejemplo, aquí se muestran las pruebas de limpieza de una de estas dos pinturas: el retrato de una mujer del siglo XIX (ver Fig. 4) de origen e historial de conservación desconocidos.

El examen preliminar de esta pintura mediante luminiscencia inducida por UV y OCT mostró la presencia de dos capas de barniz superpuestas (cuyas áreas de distribución y grosor local se muestran en las Figuras 4 y 5a, respectivamente), mientras que FTIR identificó claramente la naturaleza acrílica de la capa superior (Fig. 5b, línea gris). Además, se registraron los espectros de la superficie de pintura originalmente sin barnizar en el margen del lienzo, cerca de los bordes. A partir de esta información, se decidió que el objetivo de la limpieza debía ser la eliminación del barniz acrílico externo, dejando intacta la capa de barniz subyacente.

Las pruebas de solubilidad se realizaron en tres fases, usando una mezcla de white spirit y xileno (1:1 pbv [partes en volumen]) apliacada con hisopo. La Figura 5

Figure 5 (next page) | *Portrait of a Woman*. OCT tomograms (not corrected for dispersion): (a) before cleaning; (c) after step 1; (e) after step 2; (g) after step 3; total length of OCT tomograms is 12 mm. Reflection FTIR spectra: (b) of varnished (grey line) and unvarnished (black line) paint layer; (d) after step 1; (f) after step 2; (h) after step 3. In Figure d, f, and h, the FTIR spectra of varnished and unvarnished (the latter reported only (h)) paint layers are reported for comparison. FTIR spectrum after step 2 (f, green line) shows features ascribable to components of the ground as barium sulfate and a silicatic component, probably an earth pigment of the original paint (previously revealed on the unvarnished margin of the canvas, as indicated in b). The appearance of a signal at about 1320 cm^{-1} (f, h), can be correlated to the νs (CO) stretching of an alteration product such as calcium oxalate. OCT differential maps of the material deficits after consecutive steps are in sections i, j, and k: (i) from subtraction of tomograms recorded before and after step 1; (j) from subtraction of tomograms recorded before and after step 2; (k) from subtraction of tomograms recorded before and after step 3 (from Iwanicka et al., 2018, with permission).

Figura 5 (página siguiente) | *Retrato de mujer*. Tomogramas OCT (no corregidos por dispersión): (a) antes de la limpieza; (c) después de la fase 1; (e) después de la fase 2; (g) después de la fase 3; la longitud total de las tomografías OCT es 12 mm. Espectros de reflexión FTIR: (b) de capa de pintura barnizada (línea gris) y sin barnizar (línea negra); (d) después de la fase 1; (f) después de la fase 2; (h) después de la fase 3. En las Figura d, f y h, los espectros FTIR de capas de pintura barnizada y sin barnizar (las últimas mostraron sólo (h)) se muestran para comparación. El espectro FTIR después de la fase 2 (f, línea verde) muestra características atribuibles a componentes de la imprimación tales como sulfato de bario y un componente silícico, probablemente un pigmento tierra de la pintura original (previamente revelado en el margen sin barnizar del lienzo, como se indica en b). La aparición de una señal a aproximadamente 1320 cm^{-1} (f, h) puede correlacionarse con el estiramiento νs (CO) de un producto de alteración como el oxalato de calcio. Los mapas diferenciales de OCT de los déficits de material después de fases consecutivas se encuentran en las secciones i, j, y k: (i) de la resta de tomogramas registrados antes y después de la fase 1; (j) de la resta de tomogramas registrados antes y después de la fase 2; (k) de la resta de tomogramas registrados antes y después de la fase 3 (de Iwanicka *et al*., 2018, con autorización).


a)
natural varnish
acrylic varnish
paint layer
100 µm
b)
Paint layer + 2 varnish layers
Ba sulphate
Unvarnished paint layer
*Silicate component
1740
1714
c)
area of cleaning test
d)
1°step
1170
1150
e)
area of cleaning test
f)
2°step
1320
1113
670
600
g)
area of cleaning test
h)
3°step
3395
1320
4000
3000
2000
1000
Log(1/R)
i)
j)
k)
X [mm]
Y [mm]
Depth [mm]

The solubility tests were conducted in three steps, using a mixture of white spirit and xylene (1:1 pbv [parts by volume]) swabbing. The reflection FTIR spectra and OCT images, recorded before and after each cleaning step, are shown in Figure 5 side by side, in order to compare the information.

After the first step of cleaning, the FTIR signals of the acrylic resin at 1170 cm^{-1} and at 1150 cm^{-1} (C–C and C–O stretching modes) showed a strong intensity decrease (Fig. 5d). The corresponding decrease of thickness was shown by the OCT cross-section (see area of cleaning test, Fig. 5c). After the second step of cleaning, the OCT cross-section (Fig. 5e) revealed a complete removal of the acrylic layer with the uncovering of the natural resin below. The corresponding FTIR spectrum (Fig. 5f) showed a further decrease of the acrylic signals (visible mostly through the band at 1740 cm^{-1}), while signals from the resin below started to become evident with the weak onset of the carbonyl peak at 1714 cm^{-1}. After the final third step, the complete removal of the acrylic layer was confirmed by both techniques (Fig. 5g and Fig. 5h). In fact, in the FTIR spectrum of Figure 5h, no acrylic residues were visible, while a lipidic component was more evident, attributed to the oleoresinous nature of the bottom varnish or to the underlying paint binder.

The main limitation for this type of monitoring using FTIR spectroscopy lies in the intrinsic impossibility to distinguish two overimposed varnish layers, if they have the same (or chemically similar) compositions. However, this limitation is adequately compensated by the OCT stratigraphic images, due to the usual presence of dust and dirt deposited at the interface of the two layers, that allows for their visual distinction, as shown in Figure 3b. On the other hand, in the case of two varnish layers with different compositions, reflection FTIR has a

muestra los espectros de reflexión FTIR y las imágenes OCT registradas antes y después de cada fase de limpieza se muestran una al lado de la otra para poder comparar la información.

Después de la primera fase de limpieza, la señal FTIR de la resina acrílica a 1170 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} (modos de estiramiento C–C y C–O) mostraron una fuerte disminución de la intensidad (Fig. 5d). La correspondiente disminución de espesor era evidente en la sección transversal de OCT (ver área de prueba de limpieza, Fig. 5c). Después de la segunda fase de limpieza, la sección transversal de OCT (Fig. 5e) reveló una eliminación completa de la capa acrílica que dejaba al descubierto la resina natural subyacente. El espectro FTIR correspondiente (Fig. 5f) mostró una disminución adicional de las señales acrílicas (visibles principalmente a través de la banda a 1740 cm^{-1}), mientras que las señales de la resina subyacente comenzaron a hacerse evidentes con el inicio débil del pico de carbonilo en 1714 cm^{-1}. Después de la tercera y última fase, la eliminación completa de la capa acrílica fue confirmada por ambas técnicas (Fig. 5g y Fig. 5h). De hecho, en el espectro FTIR de la Figura 5h no eran visibles los residuos acrílicos, mientras que el componente lipídico atribuido a la naturaleza oleorresinosa del barniz inferior o al aglutinante de la pintura subyacente era más evidente.

La principal limitación de este tipo de monitorización mediante espectroscopía FTIR radica en la intrínseca imposibilidad de distinguir dos capas de barniz superpuestas si tienen la misma composición (o si ésta es químicamente similar). Sin embargo, esta limitación es compensada por las imágenes estratigráficas OCT debido a la presencia habitual de polvo y suciedad depositados en la interfaz de las dos capas, que permite su distinción visual, como se muestra en la Figura 3b. Por otro lado, en el caso de dos capas de barniz con diferente composición, la reflexión FTIR tiene una sensibilidad mucho mayor que la OCT, revelando capas más delgadas de 3 µm aproximadamente (es decir, por

much higher sensitivity than OCT, revealing layers thinner than approximately 3 µm (i.e. below OCT's axial resolution) while also providing the chemical identification of these small amounts.

Differential maps and risks of overcleaning

Relevant information supplied by OCT monitoring of varnish removal is the "differential map", which consists of the 3D visualization of the material removed. It is obtained by the subtraction of the painting's surface profiles generated from OCT 3D data cubes after each cleaning step, from the ones recorded before. In the processing, for a proper alignment of both data, OCT tomograms are exploited, using structures not affected by cleaning as reference. Differential maps are the direct assessment of thickness and uniformity of the layer removed at each step.

Examples of differential maps applied to cleaning in consecutive steps are reported at the bottom of Figure 5. Maps, obtained after the three steps of cleaning on *Portrait of a woman*, are shown (see i, j, and k). During the first step, a fairly uniform layer of approximately 40 µm of the varnish was removed (Fig. 5i); during step 2 (Fig. 5j), a small layer of varnish was removed, mostly from the center of the circular test spot; and finally in step 3 (Fig. 5k) no varnish was removed from the center and only some material from the perimeter was taken off. These maps demonstrated that the cleaning with the chosen solvent composition was effective and selective, because the bottom varnish was not affected.

Another combination of OCT and reflection FTIR spectroscopy for the monitoring of varnish removal recently helped conservators at the Van Gogh Museum of Amsterdam to take decisions on the possibility of removing one of the two varnish

debajo de la resolución axial de OCT) al tiempo que proporciona la identificación química de estas pequeñas cantidades.

Mapas diferenciales y riesgos de limpieza excesiva

La información relevante proporcionada por la monitorización con OCT de la remoción de barniz es el "mapa diferencial", que consiste en la visualización en 3D del material eliminado. Se obtiene restando los perfiles de la superficie de la pintura generados a partir de los cubos de datos OCT 3D después de cada fase de limpieza, de los registrados anteriormente. En el procesado, para una correcta alineación de ambos datos, se utilizan los tomogramas OCT, utilizando como referencia estructuras no afectadas por la limpieza. Los mapas diferenciales son la evaluación directa del espesor y la uniformidad de la capa eliminada en cada fase.

En la parte inferior de la Figura 5 se muestran ejemplos de mapas diferenciales aplicados a la limpieza en fases consecutivas. Se muestran mapas, obtenidos después de las tres fases de limpieza en *Retrato de una mujer* (ver i, j y k). Durante la primera fase se eliminó una capa bastante uniforme de aproximadamente 40 µm de barniz (Fig. 5i); durante la fase 2 (Fig. 5j), se eliminó una pequeña capa de barniz, principalmente del centro del punto de prueba circular; y finalmente en la fase 3 (Fig. 5k) no se eliminó barniz del centro y solo se eliminó algo de material del perímetro. Estos mapas demostraron que la limpieza con la composición de disolventes elegida fue eficaz y selectiva, ya que el barniz de fondo no se vio afectado.

Otra combinación de espectroscopía OCT y FTIR de reflexión para el seguimiento de la eliminación de barniz ayudó recientemente a los conservadores-restauradores del Museo Van Gogh de Ámsterdam a tomar decisiones sobre la posibilidad de eliminar una de las dos capas de barniz de los *Girasoles* de Van Gogh, ambas de base alquídica. Estas capas se detectaron

layers on the Sunflowers by Van Gogh, both based on an alkyd resin. These layers were unexpectedly detected during a MOLAB diagnostic campaign and, according to archival research, were most likely applied in a treatment performed in 1961 (Hendriks et al., 2019). Since the glossy appearance of the varnish was in sharp contrast to some areas of the painting that had a matt aspect due to the presence of wax, the opportunity to proceed with a partial removal of the top alkyd layer was investigated, leaving the underlying layer, adherent to the paint surface, intact.

The decrease of layer thickness in OCT tomograms and of FTIR band intensities, observed through measurements before and after each cleaning step, revealed that the alkyd varnish was effectively solubilized using ethanol and, to a lesser extent, isopropanol. Analogous results were obtained with another cleaning approach based on the use of a pH=6 benzyl alcohol aqueous gel, as clearly shown in Figure 6 and 7 (Van den Berg et al., 2019).

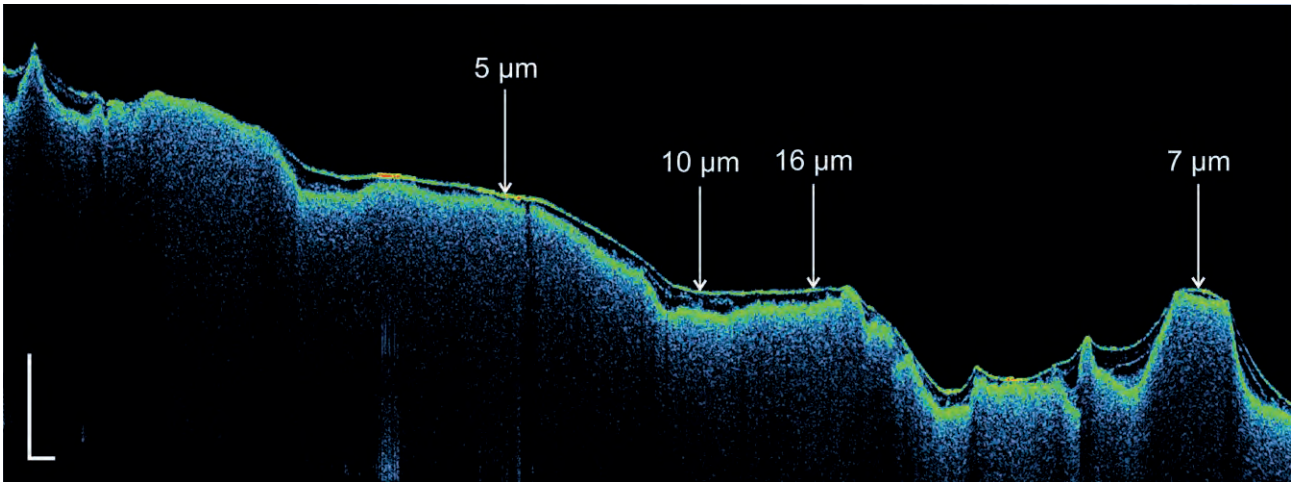
inesperadamente durante una campaña de diagnóstico de MOLAB y, según una investigación de archivo, lo más probable es que se aplicaran en un tratamiento realizado en 1961 (Hendriks *et al*., 2019). Dado que la apariencia brillante del barniz contrastaba fuertemente con algunas áreas de la pintura que tenían un aspecto mate debido a la presencia de cera, se investigó la oportunidad de proceder con una remoción parcial de la capa superior alquídica, dejando la capa subyacente, adherida a la superficie de la pintura, intacta.

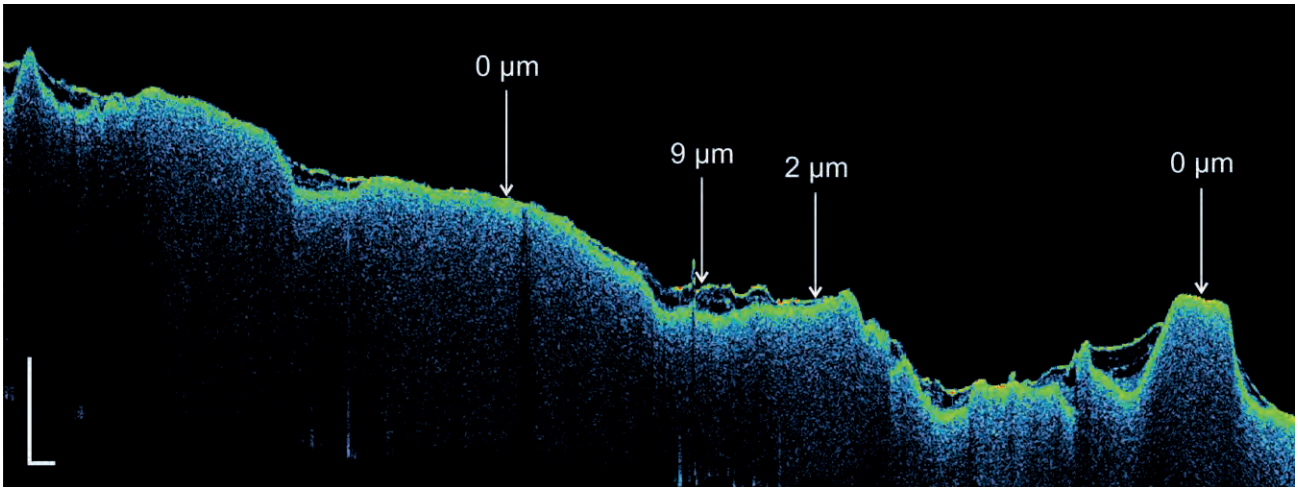
La disminución del espesor de capa en los tomogramas de OCT y de las intensidades de las bandas de FTIR observada a través de mediciones antes y después de cada fase de limpieza, reveló que el barniz alquídico se solubilizó eficazmente utilizando etanol y, en menor medida, isopropanol. Se obtuvieron resultados análogos con otro enfoque de limpieza basado en el uso de un gel acuoso de alcohol bencílico de pH=6, como se muestra claramente en las Figuras 6 y 7 (Van den Berg *et al*., 2019).

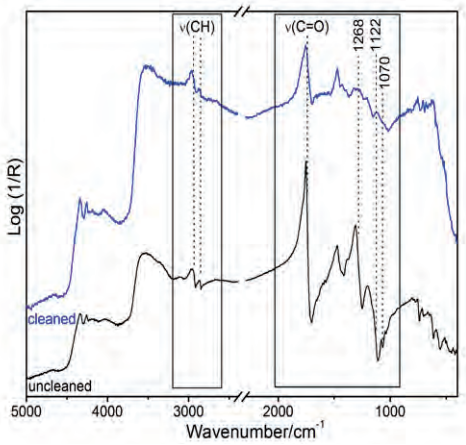
Sin embargo, los mapas diferenciales FTIR y, en particular, OCT proporcionaron una visualización del

Figure 6 (next page) | Left edge of the painting, on the yellow background: the effects of a cleaning test with a benzyl alcohol aqueous gel (pH 6) are shown: (a, b) OCT cross-sectional views, scan size: 10 × 0.9 mm^2, scale bars represent 200 µm in both directions. The tomograms have been corrected for refraction, assuming a value of refractive index n_R=1.5 for all the media, therefore all the distances shown are the geometrical ones. (a) Before cleaning: the two different thin layers are more visible in the valleys of the surface profile where the varnish has accumulated. (b) After second step of cleaning: the thickness reduction is quantified. (c) FTIR spectra recorded before (black) and after the cleaning test (blue line): the comparison shows a partial reduction of both varnish layers by the intensity decrease of the bands at 1268 cm^{-1} (C–O–C stretching), 1122 cm^{-1} (C–O stretching) and 1070 cm^{-1} (C=C *deformation*) due to the alkyd resin. The cleaned spectrum revealed an oil-based paint [from Van den Berg et al., 2019, with permission].

Figura 6 (página siguiente) | Borde izquierdo de la pintura, sobre fondo amarillo: se muestran los efectos de una prueba de limpieza con gel acuoso de alcohol bencílico (pH 6): (a, b) Vistas en sección transversal OCT, tamaño de escaneo: 10 × 0,9 mm^2, las barras de escala representan 200 µm en ambas direcciones. Los tomogramas han sido corregidos por refracción, asumiendo un valor de índice de refracción n_R=1,5 para todos los medios, por lo que todas las distancias mostradas son las geométricas. (a) Antes de la limpieza: las dos capas delgadas diferentes son más visibles en los valles del perfil de la superficie donde se ha acumulado el barniz. (b) Después de la segunda fase de limpieza: se cuantifica la reducción de espesor. (c) Espectros FTIR registrados antes (negro) y después de la prueba de limpieza (línea azul): la comparación muestra una reducción parcial de ambas capas de barniz por la disminución de la intensidad de las bandas a 1268 cm^{-1} (estiramiento C–O–C), 1122 cm^{-1} (estiramiento de C–O) y 1070 cm^{-1} (*deformación* C = C) debido a la resina alquídica. El espectro limpiado reveló una pintura a base de aceite [de Van den Berg *et al*., 2019, con autorización].


5 µm
10 µm
16 µm
7 µm


0 µm
9 µm
2 µm
0 µm


ν(CH)
ν(C=O)
1268
1122
1070
Log (1/R)
cleaned
uncleaned
5000
4000
3000
2000
1000
Wavenumber/cm-1

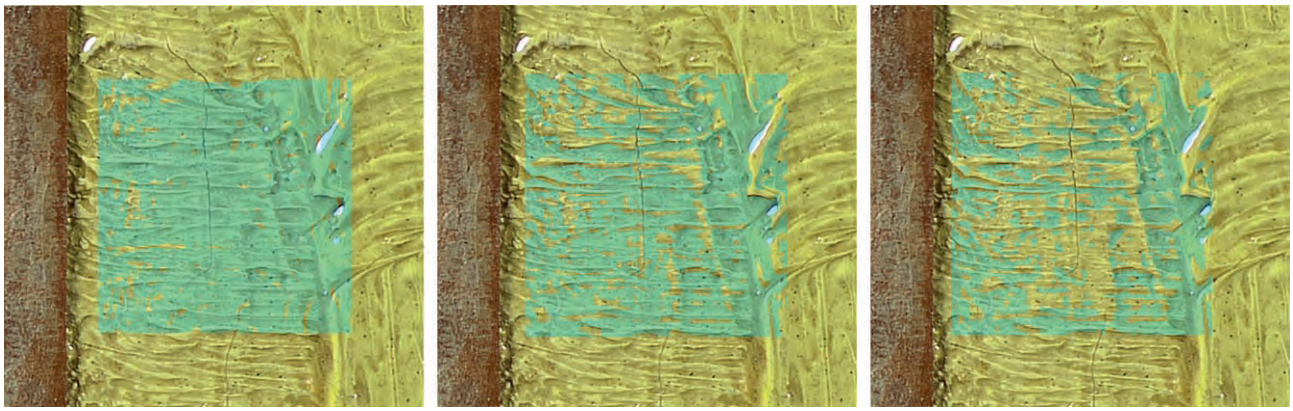


Figure 7 | Result of cleaning test by a benzyl alcohol gel on the yellow background at the left edge of the painting. An area of 1 cm^2 of the test spot was scanned with OCT before and after the first and second steps of cleaning: see corresponding cross sections illustrated in Figure 6. The OCT data was post-processed to visualize where varnish lies on the paint, marked as green areas here. Note that this represents the whole varnish, which may be present in one or more layers. Areas without varnish, or with a varnish that is too thin to be detected with OCT (less than c. 2-3 µm), are rendered transparent. Before testing (a), roughly 10% of the paint surface, especially by the edge of the painting and on the ridges of brushstrokes, had no detectable varnish. This increased to area of 36% (b) and 58% (c) after subsequent cleaning steps, with varnish left especially in the concave areas of the paint layer [from Hendriks et al., 2019, with permission].

Figura 7 | Resultado de la prueba de limpieza con gel de alcohol bencílico sobre el fondo amarillo en el borde izquierdo de la pintura. Se escaneó un área de 1 cm^2 del punto de prueba con OCT antes y después del primer y segundo paso de limpieza: ver las correspondientes secciones transversales ilustradas en la Figura 6. Los datos de OCT se procesaron posteriormente para visualizar dónde se encuentra el barniz en la pintura, marcado como áreas verdes aquí. Debe tenerse en cuenta que esto representa el barniz completo, que puede estar presente en una o más capas. Las áreas sin barniz, o con un barniz demasiado fino para ser detectado con OCT (menos de c. 2-3 µm), se vuelven transparentes. Antes de la prueba (a), aproximadamente el 10% de la superficie de la pintura, especialmente en el borde de la pintura y en las crestas de las pinceladas, no tenía barniz detectable. Esto aumentó a un área del 36% (b) y 58% (c) después de las fases de limpieza posteriores, con barniz dejado especialmente en las áreas cóncavas de la capa de pintura [de Hendriks *et al*., 2019, con permiso].

However, FTIR and, in particular, OCT differential maps provided a visualization of the varnish left behind after each step of cleaning (shown in Fig. 7), which revealed an unsatisfactory outcome of the cleaning tests (Hendriks et al., 2019). The ridges and valleys of the varnish coating over the irregular painted surface were cleaned to different degrees. While thinner layers of the alkyd varnish over the tops of the rough paint layer were reduced or entirely removed, the thicker varnish coating in the valleys of the paint was left unaffected, giving an uneven result. In particular, the more protruding portions of the irregular yellow paint (showing a thinner surface coating) were more easily cleaned,

barniz que quedaba después de cada fase de limpieza (que se muestra en la Fig. 7), lo que reveló un resultado insatisfactorio de las pruebas de limpieza (Hendriks *et al*., 2019). Las crestas y valles del recubrimiento de barniz sobre la superficie pintada irregular se limpiaron en diferentes grados. Mientras que las capas más delgadas de barniz alquídico sobre la parte superior de la capa de pintura rugosa se redujeron o eliminaron por completo, la capa de barniz más gruesa en los valles de la pintura no se vio afectada, dando un resultado desigual. En particular, las partes más sobresalientes de la pintura amarilla irregular (mostrando un recubrimiento superficial más delgado) se limpiaron más fácilmente, logrando la eliminación completa de todo el barniz,

reaching the complete removal of all the varnish, making the painted surface itself vulnerable to the cleaning action. For this reason, it was decided to keep both the varnish layers, postponing any removal (Hendriks et al., 2019).

Monitoring of Cleaning by Unilateral Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

The unilateral (or single sided) NMR is a technique that provides information about the density and mobility of ^{1}H nuclei in a given porous matrix, as a function of depth. Although unable to make unique chemical identification, this technique can be profitably exploited through MOLAB, to measure the relative amount and behavior of hydrogen-containing molecules in a given environment, such as a polymerized binder in a pictorial layer, organic coatings, or moisture in plasters or stones. While the depth profiles can be measured through the scan of ^{1}H density at different steps below the surface of the examined object, information on mobility (mainly rotational and translational) of the ^{1}H protons of the hydrogen-containing molecules can be obtained through the recording of transversal relaxation time, T_{2eff},[2] distributions (Blumich et al., 2010; Rehorn & Blumich, 2018).

Scans for depth profiling can be carried out exploiting a permanent, especially designed, movable magnet that acts as a single-sided sensor. The magnet generates a static magnetic field (with an extremely uniform gradient) in a small volume, centered at fixed distance (typically 25 mm), having the shape of a thin slice of area (10 × 40 mm^2)

[2] Normally, due to microscopic and macroscopic gradients in the magnetic field and inhomogeneity of stray field, only a T_{2eff} value can be measured in NMR-MOUSE studies.

haciendo que la propia superficie pintada fuera vulnerable a la acción limpiadora. Por tal motivo, se decidió mantener ambas capas de barniz, posponiendo cualquier remoción (Hendriks *et al*., 2019).

Seguimiento de la limpieza por resonancia magnética nuclear unilateral (RMN)

La RMN unilateral (o de una cara) es una técnica que proporciona información sobre la densidad y movilidad de los núcleos ^{1}H en una determinada matriz porosa en función de la profundidad. Aunque no puede realizar una identificación química única, esta técnica se puede rentabilizar a través de MOLAB para medir la cantidad relativa y el comportamiento de moléculas que contienen hidrógeno en un entorno dado, como es el caso de un aglutinante polimerizado en una capa pictórica, recubrimientos orgánicos, o humedad en yesos o piedras. Si bien los perfiles de profundidad se pueden medir a través del escaneo de densidad ^{1}H en diferentes fases bajo la superficie del objeto examinado, la información sobre la movilidad (principalmente rotacional y traslacional) de los protones ^{1}H de las moléculas que contienen hidrógeno se puede obtener mediante el registro de la distribución del tiempo de relajación transversal, T_{2eff}[2] (Blumich *et al*., 2010; Rehorn y Blumich, 2018).

Los escaneos para el perfilado de profundidad se pueden realizar utilizando un imán móvil permanente, especialmente diseñado, que actúa como un sensor de una sola cara. El imán genera un campo magnético estático (con un gradiente extremadamente uniforme) en un volumen pequeño, centrado a una distancia fija (por lo general 25 mm), que tiene la forma de una lámina delgada de área (10 × 40 mm^2) y un espesor de

[2] Normalmente, debido a los gradientes microscópicos y macroscópicos en el campo magnético y la falta de homogeneidad del campo errante, solo se puede medir un valor T_{2eff} en los estudios de RMN-MOUSE.

and a thickness from tens to hundreds of microns, according to the magnet design. The magnet is mounted on a stepper-motor driven lift that allows this small sensitive volume[3] to be shifted in small steps, through the sample's depths, from a few up to tens of millimeters inward (Blumich et al., 2010). At each step, both magnetization decays (longitudinal, $T_{1,}$ and transverse, T_2, relaxation decays) of ^{1}H are recorded with a multi-echo train by a CPMG (Carr, Purcell, Meiboom, and Gill) sequence (Carr et al., 1954; Busse et al., 2020). This consists of a long train of echo signals that allow for collecting and maximizing the NMR signals in the challenging experimental conditions provided by the portable instrumentation (i.e. inhomogeneous magnetic fields, location of the samples outside the magnet, and RF coil). From the collected datasets, hydrogen-density profiles and relaxation-time distributions can be obtained via post-processing.

Applications of this technique allowed, in the last years, for the non-invasive characterization of thick layers of varnish on the top of musical instruments (Invernizzi et al., 2020), for the determination of moisture content and humidity profiles in mural paintings and mosaics, and for controlling the penetration depth of organic consolidants into stones in conservation treatments. (Blümich et al., 2010; Capitani et al., 2012; Rehorn & Blümich, 2018).

Removal of Thick Overpaintings or Coatings

In panel and canvas paintings, varnish layers may be just 10-20 mm thick and their removal cannot be monitored by unilateral-NMR due to its effective depth resolution, that is generally ≥50-80 mm. However, in spite of this limitation,

[3] For sensitive volume is intended the volume where the magnetic field exerts its action and produces the recorded signal.

decenas a cientos de micras, según el diseño del imán. El imán está montado en un elevador accionado por un motor paso a paso que permite que este pequeño volumen[3] sensible se mueva en pequeños pasos, a través de las profundidades de la muestra, desde unos pocos hasta decenas de milímetros hacia adentro (Blumich *et al*., 2010). En cada paso, ambos decaimientos de magnetización (longitudinal, T_1 y transversal, T_2, decaimientos de relajación) de ^{1}H se registran con un tren de ecos múltiples mediante una secuencia CPMG (Carr, Purcell, Meiboom y Gill) (Carr *et al*., 1954; Busse *et al*., 2020). Consiste en un largo tren de señales de eco que permiten recopilar y maximizar las señales de RMN en las desafiantes condiciones experimentales proporcionadas por la instrumentación portátil (es decir, campos magnéticos no homogéneos, ubicación de las muestras fuera del imán y bobina de radiofrecuencia (RF)). A partir de los conjuntos de datos recopilados, se pueden obtener perfiles de densidad de hidrógeno y distribuciones de tiempo de relajación mediante posprocesamiento.

En los últimos años, las aplicaciones de esta técnica han permitido, la caracterización no invasiva de gruesas capas de barniz en la superficie de instrumentos musicales (Invernizzi *et al*., 2020), la determinación del contenido de humedad y perfiles de humedad en pinturas murales y mosaicos, así como controlar la profundidad de penetración en piedra de consolidantes orgánicos usados en tratamientos de conservación. (Blümich *et al*., 2010; Capitani *et al*., 2012; Rehorn y Blümich, 2018).

Eliminación de repintes o recubrimientos gruesos

En pinturas sobre tabla y lienzo, las capas de barniz pueden tener un grosor de apenas 10-20 mm y su

[3] Por volumen sensible se entiende el volumen donde el campo magnético ejerce su acción y produce la señal registrada.

measurements of ^{1}H density profiles and transversal relaxation times, T_{2eff}, for binders have been proved useful in taking decisions about conservation treatments. Examples include the removal of a thick, altered overpaint (150-200 mm) covering the original acrylic paint in a contemporary art installation by Louise Nevelson, in Saint Peter's Church, New York (Kehlet et al., 2018) and the monitoring of the removal of a protective wax layer, of around 400 mm, in a Renaissance mural painting by Antonio da Viterbo in the Cathedral of Tarquinia (Di Tullio et al., 2018). The main aim of the conservation work on the Renaissance mural painting was to compare the action of a microemulsion and a solvent-gel system in removing the wax layer, likely applied in a past undocumented treatment. Measurements of ^{1}H NMR depth profiles, recorded before and after the application of the two different cleaning systems, showed a clear reduction of the wax layer in both cases, with an evident more pronounced removal by the microemulsion. From the profiles, it was possible to quantify a reduction of 92% of the wax thickness, after 1 hour of applying the microemulsion, while after the corresponding solvent-gel application, the reduction was found to be only of 17% (Di Tullio et al., 2018). The integrative use of reflection FTIR spectroscopy confirmed a higher decrease of the wax band-intensities produced by the microemulsion, compared to the solvent-gel.

Risk Assessment of Solvent Cleaning

Unilateral NMR has recently found important applications for the risk assessment of solvent cleaning. Particular concern of this cleaning (often neglected in the common practice) is related to the penetration and diffusion of the solvent into the paint film. The phenomenon defines what is called the *solvent sensitivity* of the paint, which is influenced by the polymer properties of the layer and may have important consequences for the chemical

eliminación no puede controlarse mediante RMN unilateral debido a su resolución de profundidad efectiva, que generalmente es ≥50-80 mm. Sin embargo, a pesar de esta limitación, las mediciones de los perfiles de densidad de ^{1}H y los tiempos de relajación transversal, T_{2eff}, para aglutinantes han demostrado ser útiles en la toma de decisiones de tratamientos de conservación. Los ejemplos incluyen la eliminación de una pintura gruesa y alterada (150-200 mm) que cubre la pintura acrílica original en una instalación de arte contemporáneo de Louise Nevelson, en la Iglesia de San Pedro, Nueva York (Kehlet *et al*., 2018) y la monitorización de la eliminación de una capa protectora de cera, de unos 400 mm, en un mural renacentista de Antonio da Viterbo en la Catedral de Tarquinia (Di Tullio *et al*., 2018). El objetivo principal del trabajo de conservación de la pintura mural del Renacimiento fue comparar la acción de una microemulsión y un sistema de gel disolvente para eliminar la capa de cera, probablemente aplicada en un tratamiento anterior sin documentar. Las mediciones de los perfiles de profundidad de ^{1}H RMN, registradas antes y después de la aplicación de los dos sistemas de limpieza diferentes, mostraron una clara reducción de la capa de cera en ambos casos, con una evidente eliminación más significativa en el caso de la microemulsión. A partir de los perfiles, se pudo cuantificar una reducción del 92% del espesor de la cera, 1 hora después de aplicar la microemulsión, mientras que tras la correspondiente aplicación del gel disolvente, la reducción fue solo del 17% (Di Tullio *et al*., 2018). El uso integrador de la espectroscopia FTIR de reflexión confirmó una mayor disminución de las intensidades de las bandas de cera producidas por la microemulsión, en comparación con el gel disolvente.

Evaluación de riesgos de la limpieza con disolventes

La RMN unilateral ha encontrado recientemente aplicaciones importantes para la evaluación de riesgos de la limpieza con disolventes. Una preocupación particular de esta limpieza (a menudo descuidada en la práctica común) está relacionada con la penetración

and physical stability of the painted surface both in the short- and long-time scale (Baij et al., 2020).

When a solvent diffuses into the paint matrix, a swelling can occur, with a temporary weakening of the mechanical resistance of the pictorial film to swabbing. Then, a leaching can also occur, consisting of the extraction and redistribution of soluble compounds within the paint and/or their migration to the surface. In the longer term, these processes can lead to irreversible modifications in the paint, such as: embrittlement of the binder, due to the removal of low molecular weigth components which act as secondary plasticizers; surface discoloration and haze, due to the migration and deposits of solubilized molecules; and disturbance of the local chemical equilibria with slow micro-structural rearrangements (Hedley et al., 1990; McGlinchey, 1990; Mecklenburg et al., 2013) and enhancement of degradation reactions, such as crystalline soap formation (Baij et al., 2019).

All together, these processes and their interplay define the complexity of modifications that can occur at the nanometer and molecular level within the paint and make a reliable risk assessment difficult. However, minimizing the risks starts with an understanding of the way these processes occur and with the monitoring of their surface and sub-surface effects that, at least to some extent, can be carried out by exploiting non-invasive analytical techniques.

For the surface effects, changes in optical properties can be revealed and quantified by colorimetry, a common technique long-used by conservators to monitor chromatic changes after cleaning (Schilling, 1993). Also, the migration of substances from the paint layer to the surface can be easily monitored by reflection FTIR, as usually done for the detection of efflorescences in mural paintings

y difusión del disolvente en la película pictórica. El fenómeno define lo que se denomina *sensibilidad al disolvente* de la pintura, que está influida por las propiedades poliméricas del estrato y puede tener importantes consecuencias para la estabilidad química y física de la superficie pictórica tanto a corto como a largo plazo (Baij *et al*., 2020).

Cuando un disolvente se difunde en la matriz de la pintura, puede producirse una hinchazón, con un debilitamiento temporal de la resistencia mecánica de la película pictórica al frotado. A continuación, también puede producirse una lixiviación, que consiste en la extracción y redistribución de compuestos solubles dentro de la pintura y/o su migración a la superficie. A largo plazo, estos procesos pueden conducir a modificaciones irreversibles en la pintura, tales como: debilitamiento del aglutinante, debido a la eliminación de componentes de bajo peso molecular que actúan como plastificantes secundarios; decoloración y opacidad de la superficie, debido a la migración y depósitos de moléculas solubilizadas; y alteración de los equilibrios químicos locales con reordenamientos microestructurales lentos (Hedley *et al*., 1990; McGlinchey, 1990; Mecklenburg *et al*., 2013) y mejora de las reacciones de degradación, como la formación de jabón cristalino (Baij *et al*., 2019).

En conjunto, estos procesos y su interacción definen la complejidad de las modificaciones que pueden ocurrir a nivel nanométrico y molecular dentro de la pintura y dificultan una evaluación de riesgos fiable. Sin embargo, la minimización de los riesgos comienza con la comprensión de la forma en que estos procesos ocurren y con la monitorización de sus efectos tanto en superficie como bajo la superficie que, al menos en cierta medida, se pueden llevar a cabo mediante la optimización de técnicas analíticas no invasivas.

Para los efectos en la superficie, los cambios en las propiedades ópticas pueden revelarse y cuantificarse mediante colorimetría, una técnica común utilizada

or surface exudates from modern paintings due to moisture action (Ormsby et al., 2009).

For the sub-surface aspects, the effects of solvent penetration into paint films can be non-invasively monitored using unilateral NMR, with the measurement of changes in paint thickness (through hydrogen-density profiles) and the changes of transverse-relaxation-times, T_{2eff}, which correlate with the modifications of mobility of hydrogen-containing molecules within the paint.

Examples of applications within these domains include: the study of water diffusion into acrylic paints, following treatments with aqueous solutions and gelled systems (Angelova et al., 2016; Ulrich et al., 2011); visualization and quantification of the spatial and temporal distribution of water in oil canvas painting mockups exposed to different relative humidities (RH%) or put in direct contact with water (Hendrickx et al., 2016); and comparison of the penetration effects of organic solvents in traditional oil model paints, as a consequence of treatments with free or thickened solutions (Fife et al., 2015).

Proton-spin-density depth-profiles and transverse-relaxation-time decays were also very recently exploited to follow the swelling which occurs after treatments of both acrylic and vinyl-based paint models, with an aqueous gel and the corresponding free solution (Moretti et al., 2020). These paints are both very sensitive to water, whose penetration occurs very fast with a significant swelling effect, even when a gel is used to confine the aqueous solution or slow down its release. In Figure 8a, the depth profiles, recorded before and after the application of a Klucel® G based aqueous gel on a vinyl-based model paint, are reported. The figure shows how, just after 2 minutes (highest time resolution achievable for the setup configuration used),

durante mucho tiempo por los conservadores para monitorizar los cambios cromáticos después de la limpieza (Schilling, 1993). Además, la migración de sustancias de la película pictórica a la superficie se puede controlar fácilmente mediante la FTIR de reflexión, como se suele hacer para la detección de eflorescencias en pinturas murales o exudados superficiales en pintura moderna debido a la acción de la humedad (Ormsby *et al*., 2009).

Para los efectos que tienen lugar bajo la superficie pictórica, los efectos de la penetración del disolvente en la película de pintura se pueden monitorizar de manera no invasiva usando RMN unilateral, midiendo los cambios en el espesor de la pintura (a través de perfiles de densidad de hidrógeno) y los cambios de los tiempos de relajación transversal, T_{2eff}, que se correlacionan con las modificaciones de la movilidad de las moléculas que contienen hidrógeno dentro de la pintura.

Como ejemplo de aplicaciones dentro de estos dominios cabe mencionar el estudio de la difusión del agua en pinturas acrílicas, tras la realización de tratamientos con soluciones acuosas y sistemas gelificados (Angelova *et al*., 2016; Ulrich *et al*., 2011); la visualización y cuantificación de la distribución espacial y temporal del agua en muestras de pinturas al óleo expuestas a diferentes humedades relativas (HR%) o puestas en contacto directo con el agua (Hendrickx *et al*., 2016); y la comparación de los efectos de la penetración de disolventes orgánicos en probetas de pinturas al óleo tradicionales, como consecuencia de tratamientos con soluciones libres o espesadas (Fife *et al*., 2015).

Los perfiles de profundidad de densidad de espín de protones y el deterioro del tiempo de relajación transversal también se han estudiado muy recientemente para monitorizar la hinchazón que se produce después del tratamiento de probetas de pintura

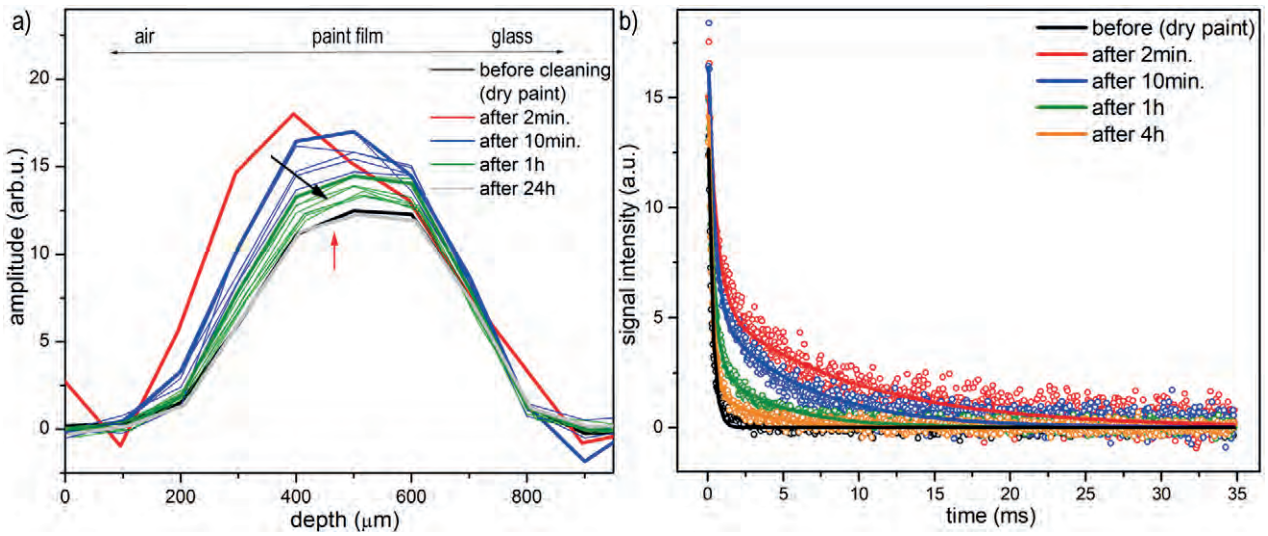


Figure 8 | Cleaning test performed with an aqueous gel containing TAC and thickened with Klucel® G: (a) depth profiles collected before and after cleaning. The water diffusion trend is shown by a black arrow. Bold black line (before cleaning) corresponds to the ^{1}H density distribution within the organic matrix of the binder. Bold red line: 2 min after aqueous gel application. The penetration of the solvent occurs with an evident increase of amplitude, mainly close to the surface, and an increase of width due to swelling; bold blue line: after 10 min, the solvent is partially evaporated and partially redistributed inside the paint layer; bold green line: after 1h. Thin lines: intermediate times. Grey line: after 24 h the original conditions are re-established. (b) CPMG echo decay curves, corresponding to transverse-relaxation-time decay, measured before and after cleaning of the vinyl-based model paint at the fixed depth shown in (a) by the red arrow.

Figura 8 | Ensayo de limpieza realizado con un gel acuoso que contiene TAC y espesado con Klucel® G: (a) perfiles de profundidad recogidos antes y después de la limpieza. La tendencia de la difusión del agua se muestra con una flecha negra. La línea negra en negrita (antes de la limpieza) corresponde a la distribución de densidad ^{1}H dentro de la matriz orgánica del aglutinante. Línea roja negrita: 2 min después de la aplicación del gel acuoso. La penetración del disolvente se produce con un evidente aumento de amplitud, principalmente cerca de la superficie, y un aumento de ancho por hinchamiento; línea azul negrita: después de 10 minutos, el disolvente se evapora parcialmente y se redistribuye parcialmente dentro de la capa pictórica; línea verde negrita: después de 1h. Líneas finas: tiempos intermedios. Línea gris: después de 24 h se restablecen las condiciones originales. (b) Curvas de caída del eco CPMG, correspondientes a la caída del tiempo de relajación transversal, medidas antes y después de la limpieza de la probeta de pintura vinílica a la profundidad fija que se muestra en (a) por la flecha roja.

a large absorption of water has already occurred, with a significant increase of the proton-density signal amplitude, mostly localised close to the paint surface (bold red line). As it can be estimated from Figure 8, after the fast swelling, then the paint film thickness slowly decreases due to solvent evaporation: the swelling amounts to around 25% of the original thickness after 2 minutes from application,

acrílica y vinílica, con un gel acuoso y la correspondiente solución libre (Moretti *et al*., 2020). Ambas pinturas son muy sensibles al agua, cuya penetración se produce muy rápidamente con un efecto de hinchazón importante, incluso cuando se utiliza un gel para confinar la solución acuosa o ralentizar su liberación. En la Figura 8a, se muestran los perfiles de profundidad, registrados antes y después de la aplicación de un gel

then amounts to around 15% after 10 min, and to around 5% after 1 hour. The final re-establishment of the original conditions is achieved within 24 hours. The kinetics of the changes occurring within the paint film is also visible in the modification of transverse-relaxation-times related to the CPMG decay curves reported in Figure 8b (see Moretti et al., 2020).

A similar water uptake and swelling-deswelling phenomena were observed for the acrylic paint and in the corresponding swab cleaning with the free aqueous solution (Moretti et al., 2020). The main drawback of this NMR application lies in the time and depth resolution achievable: neither the detection of small variations in paint thickness (below few tens of mm), nor very fast sorption-desorption phenomena (below 2-3 minutes) are possible.

Physical effects of solvent cleaning on paint films were recently investigated in studies by NMR relaxometry, carried out centering the sensitive volume generated by the magnet within the film. By measuring relaxation times before and after the treatment, embrittlement of the binder was found after one week following the use of organic solvent- or aqueous-based gels to remove a degraded PVA restoration overpaint from the original alkyd layer of a contemporary art installation (Kehlet et al., 2018). In a similar study, difference was found in the paint film stiffness of two paintings, from the same artist and from the same year (1616), showing similar materials and techniques, but with different conservation histories: one painting was left in the original state, while the other was subjected to repeated solvent cleanings (Fife et al., 2015).

The stiffness changes that take place in the chemical and physical properties of the pictorial film can be clearly visualized by the plots of T_2 transversal-relaxation-time distributions, obtained

acuoso a base de Klucel® G sobre una probeta de pintura vinílica. La figura muestra cómo, justo tras 2 minutos (resolución de tiempo más alta alcanzable para la configuración de instalación utilizada), ya se ha producido una gran absorción de agua, con un aumento significativo de la amplitud de la señal de densidad de protones, en su mayoría localizada cerca de la superficie de la pintura (línea roja en negrita). Como se puede estimar en la Figura 8, después de la rápida hinchazón, el espesor de la película pictórica disminuye lentamente debido a la evaporación del disolvente: la hinchazón aumenta hasta casi el 25% del espesor original 2 minutos después de la aplicación, tras 10 min aumenta alrededor del 15%, y tras 1 hora aumenta en torno al 5%. El reestablecimiento final de las condiciones originales se logra en 24 horas. La cinética de los cambios que ocurren dentro de la película pictórica también es visible en la modificación de los tiempos de relajación transversal relacionados con las curvas de desintegración de CPMG mostradas en la Figura 8b (ver Moretti *et al*., 2020).

Un fenómeno similar de absorción de agua y de hinchazón-deshinchazón se observó en la pintura acrílica y en la correspondiente limpieza con hisopo con una solución acuosa libre (Moretti *et al*., 2020). El principal inconveniente de esta aplicación de RMN radica en el tiempo y la resolución en profundidad alcanzables: no es posible la detección de pequeñas variaciones en el espesor de la pintura (por debajo de algunas decenas de mm), ni los fenómenos de sorción-desorción muy rápidos (por debajo de 2-3 minutos).

Los efectos físicos de la limpieza con disolventes sobre las películas pictórica se han investigado recientemente mediante estudios de relaxometría de RMN, realizados centrando el volumen sensible generado por el imán dentro de la película. Al medir los tiempos de relajación antes y después del tratamiento, se observó un debilitamiento del aglutinante una semana después del uso de disolventes orgánicos o de geles acuosos para

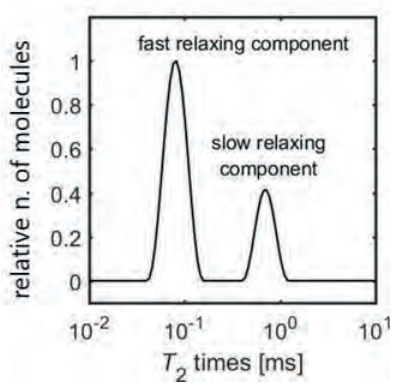


Figure 9 | Typical transversal relaxation-time distributions T_2 as obtained from the inverse Laplace transformation of the echo trains measured for all the hydrogen containing molecules within a solvent-binder system. For the explanation of fast and slow relaxing components, see text (rearrangement from Figure 1 in Rehorn & Blumich, 2018, with permission).

Figura 9 | Distribuciones de tiempo de relajación transversal típicas T_2 obtenidas de la transformación de Laplace inversa de los trenes de eco medidos para todas las moléculas que contienen hidrógeno dentro de un sistema disolvente-aglutinante. Para obtener una explicación de los componentes relajantes rápidos y lentos, consultar el texto (reordenamiento de la Figura 1 en Rehorn y Blumich, 2018, con autorización).

from the inverse Laplace transformation of the echo-trains recorded inside the film. In these plots (see a demonstrative scheme in Fig. 9), the peaks report the relaxation time of all the molecules for which the proton signal has been recorded. When no solvent is present, the distribution of relaxation times concerns only the fast relaxing molecules of the solid matrix of the binder and a single peak distribution, centered at low T_2 times, is observed. When the solvent enters, it generates a new peak (slow relaxing component), centered at greater T_2, because of the greater mobility of the liquid. Then, when the solvent evaporates, the peak of the liquid phase progressively decreases until it disappears and the system returns to the initial dry condition. At this point, if the binder shows a maximum centered at shorter T_2 times than before the treatment, this is evidence of a stiffening of the film.

Recently, a significant NMR relaxometry study was carried out to monitor the microstructural rearrangement of molecular components occurring in solvent cleaning of oil paint mockups varnished with dammar. The study was carried out through the measurement of transversal-relaxation-time distributions inside the paint film over a period of hours up to five days after the treatment (Prati

eliminar un retoque de PVA degradado de la capa alquídica original de una instalación de arte contemporáneo (Kehlet *et al*., 2018). En un estudio similar, se observó cierta diferencia en la rigidez de la película pictórica de dos pinturas, del mismo artista y del mismo año (1616), que muestran materiales y técnicas similares, pero con diferentes historias de conservación: una pintura se dejó en el estado original, mientras que la otra fue sometida a repetidas limpiezas con disolvente (Fife *et al*., 2015).

Los cambios de rigidez que tienen lugar en las propiedades químicas y físicas de la película pictórica se pueden visualizar claramente mediante los gráficos de distribuciones de tiempo de relajación transversal T_2, obtenidos de la transformación de Laplace inversa de los trenes de eco registrados dentro de la película. En estos gráficos (ver un esquema demostrativo en la Figura 9), los picos muestran el tiempo de relajación de todas las moléculas para las que se registró la señal del protón. Cuando no hay disolvente, la distribución de los tiempos de relajación se refiere solo a las moléculas de relajación rápida de la matriz sólida del aglutinante y se observa una única distribución de picos, centrada en tiempos de T_2 bajos. Cuando entra el disolvente, genera un nuevo pico (componente de relajación lenta), centrado en mayor T_2, debido a la mayor movilidad del

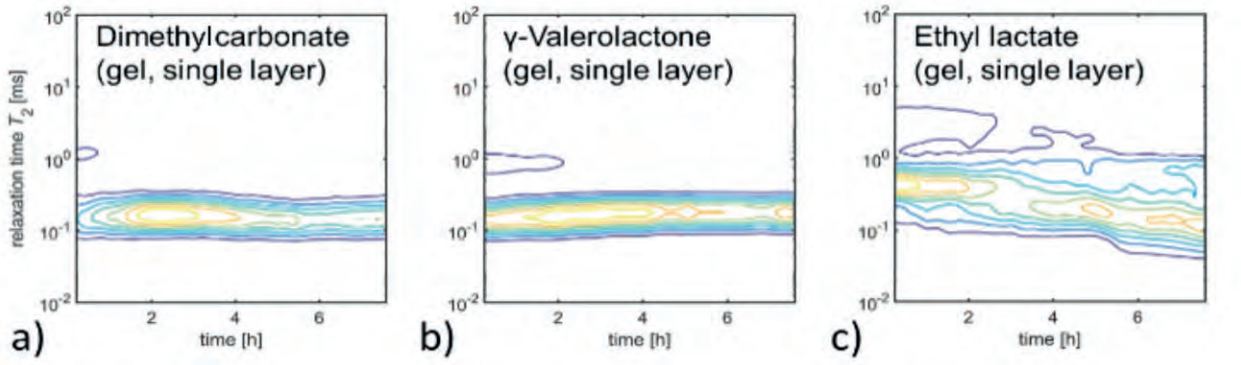


Figure 10 | Transversal-relaxation-time distributions as a function of elapsed time for three cleaning solvents gelled in PHB (poly-3-hydroxibutirrate): (a) dimethylcarbonate, DMC; (b) g-valerolactone, GVL, and (c) ethyl lactate, EL. DMC gel (a) and GVL gel (b) have a minimal impact on the paint layer. At time zero after gel application, two distribution peaks (to be read along the ordinate axis) are observed for both DMC and GVL. The one peaked at lower T_{2eff} (close to 10^{-1} ms) is that of the binder (as a solid, it has low mobility), the higher one (close to 10^{0} ms) is that of the solvent (as a liquid, it has high mobility). Due to evaporation, the solvent disappears after around 30 min for DMC or 2 h for GVL (retention time), respectively. In the case of EL, the distribution of relaxation-times changes visibly throughout the evaporation process, which even after 7 h is not complete.

Figura 10 | Distribuciones del tiempo de relajación transversal en función del tiempo transcurrido para tres disolventes de limpieza gelificados en PHB (poli-3-hidroxibutirrato): (a) dimetilcarbonato, DMC; (b) g-valerolactona, GVL, y (c) lactato de etilo, EL. El gel DMC (a) y el gel GVL (b) tienen un impacto mínimo en la capa de pintura. En el tiempo cero después de la aplicación del gel, se observan dos picos de distribución (que deben leerse a lo largo del eje de ordenadas) tanto para DMC como para GVL. El que tiene un pico en T_{2eff} más bajo (cerca de 10^{-1} ms) es el del aglutinante (como sólido, tiene baja movilidad), el más alto (cerca de 10^{0} ms) es el del disolvente (como líquido, tiene alta movilidad). Debido a la evaporación, el disolvente desaparece después de aproximadamente 30 minutos para DMC o 2 horas para GVL (tiempo de retención), respectivamente. En el caso de EL, la distribución de los tiempos de relajación cambia visiblemente a lo largo del proceso de evaporación, que sigue incompleta tras 7 h.

et al., 2019). These measurements were also carried out to monitor the solvent cleaning of a historical 19th-century oil painting. Comparisons between the application of innovative, biodegradable green gels or neat solvent swabbings showed that the green gels effectively limited solvent entry and retention in the paint, also reducing the embrittlement induced by leaching.

In Figure 10, the transverse relaxation time distributions are reported, as a function of the time elapsed after solvent application, for three cleaning tests carried out using different green solvents: dimethyl carbonate (DMC), γ-valerolactone (GVL) and ethyl lactate (EL), gelled in a new

líquido. Más tarde, cuando el disolvente evapora, el pico de la fase líquida disminuye progresivamente hasta que desaparece y el sistema vuelve a la condición inicial de secado. En este punto, que el aglutinante muestre un máximo centrado en tiempos T_2 más cortos que los mostrados antes del tratamiento, es la evidencia de un endurecimiento de la película.

Recientemente se realizó un importante estudio de relaxometría de RMN para monitorizar la reordenación microestructural de los componentes moleculares que se encuentran en la limpieza con disolvente de probetas pintura al óleo barnizadas con dammar. El estudio se llevó a cabo mediante la medición de distribuciones de tiempo de relajación transversal dentro de la película pictórica en

bio-polymer, poly-3-hydroxybutyrate (PHB). In the figure, DMC- and GVL-based gels show short transverse-relaxation-times, that are essentially the same throughout the experiment, suggesting a minimal swelling with no significant change of the film stiffness. Differently, in the case of the EL-based gel, a broad distribution of relaxation times is observed, that changes visibly throughout the solvent evaporation, thereby showing the greater impact of this solvent on the binder microstructure.

Overall these studies show how, in the context of the monitoring of viscoelastic properties of polymeric networks, NMR relaxometry is a powerful tool for non-invasive investigations of structural modifications of paint films that may occur as a consequence of solvent cleaning. The technique can have great impact in the monitoring of the effects of solvent penetration in the cleaning of real artworks, by simply measuring transversal relaxation time, T_{2eff}, before and after the cleaning tests. However, despite the rich corpus of information that single-sided NMR provides on the complex phenomena occurring during solvent cleaning, the technique suffers limitations imposed by time and depth resolution. Ideally this should be improved upon to monitor, on the fly, fast solvent uptakes and evaporations. In addition, further improvements should be introduced to solve practical impediments for in situ measurements, as for example the exact repositioning of the probe after cleaning.

A new emerging technique, based on measurements of Fourier transform laser speckle imaging (FT-LSI), has been very recently introduced to obtain spatially resolved information on rapid solvent penetration in oil paints. The method is exploitable not only in the laboratory, but also in situ, thanks to a portable LSI set-up equipped with on-the-fly

un período que iba desde horas hasta cinco días después del tratamiento (Prati *et al*., 2019). Estas mediciones también se llevaron a cabo para monitorizar la limpieza con disolvente de una pintura al óleo antigua del siglo XIX. Las comparaciones entre la aplicación de geles verdes innovadores y biodegradables o hisopos con disolventes puros mostraron que los geles verdes limitaron efectivamente la entrada y retención de disolvente en la pintura, reduciendo también el debilitamiento inducido por la lixiviación. En la Figura 10 se muestran las distribuciones del tiempo de relajación transversal, en función del tiempo transcurrido desde la aplicación del disolvente, para tres pruebas de limpieza realizadas con diferentes disolventes verdes: carbonato de dimetilo (DMC), γ-valerolactona (GVL) y lactato de etilo (EL), gelificado en un nuevo biopolímero, poli-3-hidroxibutirato (PHB). En la figura, los geles basados en DMC y GVL muestran tiempos de relajación transversal cortos, que son esencialmente los mismos durante todo el experimento, lo que sugiere una hinchazón mínima sin cambios significativos en la rigidez de la película. Contrariamente, en el caso del gel a base de EL, se observa una amplia distribución de los tiempos de relajación, que cambia visiblemente a lo largo de la evaporación del disolvente, mostrando así un mayor impacto de este disolvente sobre la microestructura del aglutinante.

En general, estos estudios muestran cómo, en el contexto de la monitorización de las propiedades viscoelásticas de las redes poliméricas, la relaxometría de RMN es una herramienta poderosa para la investigación no invasiva de las modificaciones estructurales de las películas pictóricas que pueden tener lugar como consecuencia de la limpieza con disolventes. La técnica puede tener un gran impacto en la monitorización de los efectos de la penetración del disolvente en la limpieza de obras de arte reales, simplemente midiendo el tiempo de relajación transversal, T_{2eff}, antes y después de las pruebas de limpieza. Sin embargo, a pesar del rico corpus de información que proporciona la RMN unilateral sobre los complejos fenómenos que ocurren durante la limpieza con disolvente, la técnica adolece de limitaciones

processing of raw data. In a typical FT-LSI measurement, a laser illuminates a painting leading to an image of interfering back-scattered light (a speckle pattern) produced by the pigment particles dispersed within the paint (the binder is transparent to the laser light). When a solvent penetrates or diffuses through the polymeric matrix, these particles move due to plasticization and swelling, leading to a change of the recorded speckle pattern over time. These changes, once quantified through the Fourier transform, provide information which is a proxy for the destabilising effects of the diffusing solvent (Baij et al., 2020).

The technique, first set up and experimented during the 1980s as a medical tool to monitor subcutaneous blood flow, was applied for the first time in heritage conservation in 2018 to study the dynamics of drying oil paints or varnishes (Pérez et al., 2018). More recently, Baij et al., 2020, have tested the technique to verify how transport phenomena, such as solvent diffusion and flow, are related to the measured LSI signals and to what extent and modality these phenomena occur in purpose-made paint samples.

The methodology, to date exclusively tested on simplified paint samples, was demonstrated to be very promising for the monitoring of the fast dynamics occurring within an oil paint matrix. In a series of measurements on model samples exposed to increasing humidity, evidence of water absorption was found starting from a relative humidity around 40%, a fact that underlines the high sensitivity of FT-LSI for the detection of low amount of solvent inside the oil paint. Other measurements indicated that the increase of solvent exposure-time results in a higher amount of solvent released inside the paint. Also, varnish layers temporarily protect the paint from solvent sorption, allowing for the determination of how long the exposure can be without

impuestas por el tiempo y la resolución en profundidad. Idealmente, esto debería mejorarse para monitorizar, sobre la marcha, la rápida absorción y evaporación de disolvente. Además, deberían introducirse mejoras adicionales para solucionar impedimentos prácticos para las mediciones *in situ*, como por ejemplo el reposicionamiento exacto de la sonda después de la limpieza.

Recientemente se ha introducido una nueva técnica novedosa, basada en las mediciones de la imagen de moteado láser por transformada de Fourier (FT-LSI), para obtener información resuelta espacialmente sobre la rápida penetración de disolventes en pinturas al óleo. El método se puede utilizar no solo en el laboratorio, sino también *in situ*, gracias a una configuración LSI portátil equipada con procesamiento de datos brutos sobre la marcha. En una medición FT-LSI típica, un láser ilumina una pintura y genera una imagen de interferencia de luz retro dispersada (un patrón de moteado) producida por las partículas de pigmento dispersas dentro de la pintura (el aglutinante es transparente a la luz del láser). Cuando un disolvente penetra o se difunde a través de la matriz polimérica, estas partículas se mueven debido a la plastificación y a la hinchazón, lo que lleva con el tiempo a un cambio del patrón de moteado registrado. Estos cambios, una vez cuantificados mediante transformada de Fourier, proporcionan información, que a su vez es la evidencia de los efectos desestabilizadores de la difusión del disolvente (Baij *et al*., 2020).

La técnica, establecida y experimentada por primera vez durante la década de 1980 como una herramienta médica para monitorizar el flujo sanguíneo subcutáneo, se aplicó por primera vez en la conservación del patrimonio en 2018 para estudiar la dinámica del secado de pinturas al óleo o barnices (Pérez *et al*., 2018). Más recientemente, Baij *et al*., 2020, han probado la técnica para verificar cómo los fenómenos de transporte, como la difusión y el flujo de disolventes, se relacionan con las señales LSI medidas y en qué medida y modalidad ocurren estos fenómenos en muestras de pintura

significant solvent penetration. Different LSI signals were also found for model-sample exposures to different solvents and solvent application methods (Baij et al., 2020).

Although the technique has been introduced only very recently and needs further experimentation, including tests on real paintings, the FT-LSI setup is a very promising portable and highly sensitive tools for the monitoring of quick processes in paint cleaning at very high-frame rate.

Conclusions and Perspectives

The application of scientific methodologies to the monitoring of cleaning procedures in the conservation of paintings does not belong, apart from a few vanguard cases, to the current common practice of conservation. However, the non-invasive methodologies for real-time (or close to real-time) monitoring described in this chapter clearly show that in situ morphological and chemical control of cleanup effectiveness is a goal that can be satisfactorily achieved today. An extended use of these methodologies in the future will open the way to a more confident and conscious approach to the treatments, characterized by a minimized risk of overcleaning (defined as the undesired removal of the more exposed, original materials) or of the release of residues, or even by a reduction of solvent-penetration effects into paint matrixes during wet cleaning.

For varnish removal in easel paintings or removal of organic coating in painted walls, the respective combinations of reflection FTIR, OCT and Unilateral NMR, associated whenever possible with other non-invasive techniques, provide a rather satisfactory tool for the selection of cleaning systems and methods of application.

específicamente preparadas para este estudio. La metodología, probada hasta la fecha exclusivamente en muestras de pintura simplificadas, demostró ser muy prometedora para la monitorización de la dinámica rápida que ocurre dentro de una matriz de pintura al óleo. En una serie de mediciones en muestras de pintura expuestas a humedades crecientes, se encontró evidencia de absorción de agua a partir de una humedad relativa cercana al 40%, hecho que subraya la alta sensibilidad de FT-LSI para la detección de baja cantidad de disolvente dentro de la pintura al óleo. Otras mediciones indicaron que el aumento del tiempo de exposición al disolvente da como resultado una mayor cantidad de disolvente liberado dentro de la pintura. Además, las capas de barniz protegen temporalmente la pintura de la absorción del disolvente, lo que permite determinar cuánto tiempo puede durar la exposición sin una penetración significativa del disolvente. También se encontraron diferentes señales de LSI para exposiciones de muestras de pintura a diferentes disolventes y métodos de aplicación de disolventes (Baij *et al*., 2020). Aunque la técnica se ha introducido muy recientemente y necesita más experimentación, incluidas pruebas en pinturas reales, la configuración FT-LSI es una herramienta portátil muy prometedora y altamente sensible para la monitorización de procesos rápidos en la limpieza de pintura a una frecuencia muy alta.

Conclusiones y perspectivas

La aplicación de metodologías científicas al seguimiento de los procedimientos de limpieza en la conservación de pinturas no pertenece, salvo algunos casos de vanguardia, a la práctica común actual de conservación-restauración. Sin embargo, las metodologías no invasivas para la monitorización en tiempo real (o casi en tiempo real) descritas en este capítulo muestran claramente que el control morfológico y químico *in situ* de la efectividad de la limpieza es un objetivo que puede lograrse satisfactoriamente en la actualidad. El uso

Within this framework, reflection FTIR spectroscopy, in the wide spectral range of 8000-400 cm^{-1}, features analytical strengths, such as non-invasiveness, speed, sensitivity and specificity, that make this technique a primary tool for the molecular characterization of painted surfaces and to follow the changes in composition occurring with the cleaning progress. Removal of undesired materials, uncovering of underlying layers, and formation of deposits or new compounds are all processes that can be effectively monitored by reflection FTIR spectroscopy. On the other side, OCT and unilateral NMR are both effective subsurface non-invasive tools to monitor the effects produced by the cleaning progress on the stratigraphic structure of a painting. In particular, since OCT enables the stratigraphy of semitransparent materials (as those of the varnish coatings) to be probed at up to a depth resolution of 2.2 mm, the technique allows the material's removal to be satisfactorily visualized, at each cleaning step, with both 2D and tomographic images. Even unilateral NMR allows the removal of organic materials to be monitored, although with a lower spatial resolution (50 mm or more) and longer average measurement times. This technique is more suitable for monitoring the removal of thick altered overpaints or protective layers in walls, when their thickness is higher than 150-200 mm. Peculiarity of the technique is that the presence of organic material can be revealed even if the material is penetrated into the porosity of the plaster.

More complex is the monitoring of solvent action, i.e. the phenomena possibly occurrring during wet cleaning, as penetration (and retention) of the solvent in the pictorial film with consequent risks of swelling, leaching and other modifications. With this regard, unilateral NMR, following measurements of proton densities, is a very sensitive technique to monitor the swelling of paint films, ensuing

extendido de estas metodologías en el futuro abrirá el camino a un enfoque más seguro y consciente de los tratamientos, caracterizado por un riesgo minimizado de limpieza excesiva (definida como la eliminación no deseada de los materiales originales más expuestos) o de liberación de residuos, o incluso por una reducción de los efectos de penetración del disolvente en las matrices de pintura durante la limpieza en húmedo. Para la remoción de barniz en pintura de caballete o remoción de recubrimiento orgánico en pintura mural, las respectivas combinaciones de reflexión FTIR, OCT y RMN unilateral, asociadas siempre que sea posible con otras técnicas no invasivas, proporcionan una herramienta bastante satisfactoria para la selección de sistemas de limpieza y métodos de aplicación. En este marco, la espectroscopía de reflexión FTIR, en el amplio rango espectral de 8000-400 cm^{-1}, presenta fortalezas analíticas, como no invasividad, velocidad, sensibilidad y especificidad, que hacen de esta técnica una herramienta primaria para la caracterización molecular de superficies pictóricas y para seguir los cambios en la composición que tienen lugar con el progreso de la limpieza. La eliminación de materiales no deseados, el descubrimiento de capas subyacentes y la formación de depósitos o compuestos nuevos son todos procesos que pueden monitorizarse de manera efectiva mediante espectroscopía de reflexión FTIR. Por otro lado, la OCT y la RMN unilateral son herramientas no invasivas de subsuperficie eficaces para monitorizar los efectos producidos por el progreso de la limpieza en la estructura estratigráfica de una pintura. En particular, dado que OCT permite la estratigrafía de materiales semitransparentes (como los de los recubrimientos de barniz) hasta una resolución de profundidad de 2,2 mm, la técnica permite visualizar satisfactoriamente la remoción del material, en cada paso de limpieza, con imágenes tanto en 2D como tomográficas. Incluso la RMN unilateral permite monitorizar la eliminación de materiales orgánicos, aunque con una resolución espacial más baja (50 mm o más) y tiempos medios de medición más largos. Esta técnica es más adecuada para controlar la eliminación de repintes gruesos alterados o capas protectoras en paredes, cuando su

solvent uptake, and also to follow the de-swelling due to solvent evaporation over time. In addition, through the measurements of transversal-relaxation-times, this technique is suitable to monitor solvent retention and to reveal long-lasting plasticising effects (embrittlement) occurring within the pictorial matrix as a consequence of leaching. By this method, measurable retention times range from minutes to days or more, and are suitable for optimizing treatments through the choice of the most appropriate solvent, i.e. the one that penetrates into the pictorial layer to a lesser extent and evaporates faster. For the monitoring of fast processes of solvent uptake, Laser Speckle Imaging (LSI) is emerging as a very promising tool for the real-time study of the risks associated with the speed of penetration and diffusion of the solvent within the pictorial matrix.

Overall, the methodologies presented here contribute to creating a new awareness of the importance of scientific applications for effective risk assessment in the cleaning of paintings, a sector that is constantly evolving. Technological progress and introduction of new instrumentations continuously open up new perspectives for the advancement of knowledge in the field. In this context, besides LSI, hyperspectral imaging techniques are very promising. In fact, the extension of the chemical information extracted from the single-point analysis to the entire surface allows surface distribution maps to be obtained for the chemical compounds of interest. Within this scope, hyperspectral imaging in the SWIR (1000-2500 nm) and mid-IR (4000-900 cm^{-1}) range are the most relevant instrumental advance achieved today (or in the progress of being achieved for mid-IR) that will certainly have a significant impact in clearance monitoring in general.

espesor es superior a 150-200 mm. La peculiaridad de la técnica es que la presencia de material orgánico puede revelarse incluso si el material penetra en la porosidad del yeso.

Más complejo es el control de la acción del disolvente, es decir, los fenómenos que posiblemente ocurren durante la limpieza en húmedo, como la penetración (y retención) del disolvente en la película pictórica con los consiguientes riesgos de hinchazón, lixiviación y otras modificaciones. A este respecto, la RMN unilateral, que sigue las mediciones de las densidades de protones, es una técnica muy sensible para controlar la hinchazón de las películas de pintura, lo que provoca la absorción de disolvente y también para seguir la hinchazón debido a la evaporación del disolvente a lo largo del tiempo. Además, a través de las mediciones de los tiempos de relajación transversal, esta técnica es adecuada para monitorizar la retención del disolvente y para revelar efectos plastificantes duraderos (fragilización) que ocurren dentro de la matriz pictórica como consecuencia de la lixiviación. Mediante este método, los tiempos de retención medibles varían de minutos a días o más, y son adecuados para optimizar los tratamientos mediante la elección del disolvente más apropiado, es decir, el que penetra en la capa pictórica en menor medida y se evapora más rápido. Para el seguimiento de procesos rápidos de absorción de disolvente, Laser Speckle Imaging (LSI) se perfila como una herramienta muy prometedora para el estudio en tiempo real de los riesgos asociados a la velocidad de penetración y difusión del disolvente dentro de la matriz pictórica.

En general, las metodologías que aquí se presentan contribuyen a crear una nueva conciencia de la importancia de las aplicaciones científicas para la evaluación eficaz de riesgos en la limpieza de pinturas, un sector en constante evolución. El progreso tecnológico y la introducción de nuevas instrumentaciones abren continuamente nuevas perspectivas para el avance del conocimiento en el campo. En este contexto, además de LSI,

Acknowledgements

Authors wish to thank Piotr Targowski, Bernhard Blumich, and Rocco Mazzeo for helpful discussions. Marie Vellekoop and Ella Hendriks are greatly acknowledged for the permission to reproduce Figure 6 and Figure 7 from Van den Berg et al., 2019 and Hendriks et al., 2019. Permissions to reproduce Figure 2 from Angelova et al., 2015 (Taylor and Francis); Figure 3 from Targowski et al., 2011, and Figure 8 from Moretti et al., 2019 (Springer Nature); Figure 4 and Figure 5 from Iwanicka et al., 2019 (Elsevier); and Figure 9 from Prati et al., 2019 (Royal Society of Chemistry) are also acknowledged.

las técnicas de imagen hiperespectral son muy prometedoras. De hecho, la extensión de la información química extraída del análisis de un solo punto a toda la superficie permite obtener mapas de distribución de superficie para los compuestos químicos de interés. Dentro de este alcance, las imágenes hiperespectrales en el rango SWIR (1000-2500 nm) e IR medio (4000-900cm^{-1}) son el avance instrumental más relevante logrado hoy (o en el progreso de ser logrado para IR medio) que ciertamente tienen un impacto significativo en el seguimiento de la limpieza en general.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Piotr Targowski, Bernhard Blumich y Rocco Mazzeo sus útiles discusiones. Se agradece enormemente a Marie Vellekoop y Ella Hendriks el permiso para reproducir la Figura 6 y la Figura 7 de Van den Berg *et al*., 2019 y Hendriks *et al*., 2019. Igualmente se agradecen los permisos para reproducir la Figura 2 de Angelova *et al*., 2015 (Taylor y Francis); Figura 3 de Targowski et al., 2011 y Figura 8 de Moretti *et al*., 2019 (Springer Nature); Figura 4 y Figura 5 de Iwanicka *et al*., 2019 (Elsevier); y la Figura 9 de Prati *et al*., 2019 (Royal Society of Chemistry).

References | Bibliografía

Angelova, L.V., Berrie, B.H., de Ghetaldi, K., Kerr, A. & Weiss, R.G. (2015). Partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)-borax-based gel-like materials for conservation of art: Characterization and applications. *Studies in Conservation*, *60*, 227-244. https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000112

Angelova, L.V., Ormsby, B. & Richardson, E. (2016). Diffusion of water from a range of conservation treatment gels into paint films studied by unilateral NMR. Part I: acrylic emulsion paint. *Microchemical Journal*, *124*, 311–320. https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.012

Baglioni, P., Dei, L., Carretti, E. & Giorgi, R. (2009). Gels for the Conservation of Cultural Heritage. *Langmuir*, *25*, 8373-8374. https://doi.org/10.1021/la900961k

Baij, C. L. M. (2020). *A molecular perspective on the cleaning of oil paintings* [Doctoral dissertation]. University of Amsterdam.

Baij, L., Astefanei, A., Hermans, J., Brinkhuis, F., Groenewegen, H., Chassouant, L., Johansson, S., Corthals, G., Tokarski, C., Iedema, P. & Keune, K. (2019). Solvent-mediated extraction of fatty acids in bilayer oil paint models: a comparative analysis of solvent application methods. *Heritage Science*, *7*(31). https://doi.org/10.1186/s40494-019-0273-y

Baij, L., Hermans, J., Ormsby, B., Noble, P., Iedema, P. & Keune, K. (2020). A review of solvent action on oil paint. *Heritage Science*, *8*(43), 1-23. https://doi.org/10.1186/s40494-020-00388-x

Bellucci, R., Bonanni, P., Brunetti, B.G., Calusi, S., Castelli, C., Datti, M., Doherty, B., Fontana, R., Frosinini, C., Giuntini, L., Grassi, N., Mandò, P.A., Massi, M., Mastroianni, M., Materazzi, M., Migliori, A., Miliani, C., Moioli, P., Pampaloni, E., Pezzati, L., Pingi, P., Rosi, F., Seccaroni, C., Seracini, F. & Sgamellotti, A. (2010). Il restauro del Ritratto Trivulzio di Antonello da Messina. *OPD Restauro*, *22*, 15-54

Blümich B., Casanova F., Perlo J., Presciutti F., Anselmi C., DohertyB. (2010). Non-invasive testing of art and cultural heritage by mobile NMR. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 761–70. https://doi.org/10.1021/ar900277h

Blümich, B. (2018). Aging of polymeric materials by stray-field NMR relaxometry with the NMR-MOUSE. *Concepts in Magnetic Resonance* Part A, *47*(2), e21464. https://doi.org/10.1002/cmr.a.21464

Bordalo, R., Morais, P., Gouvela, H. & Young, C. (2006). Laser cleaning of easel paintings: an overview. *Laser Chemistry*, *92*, 1-9. https://doi.org/10.1155/2006/90279

Bracco, P., Lanterna, G., Matteini, M., Nakahara, K., Sartiani, O., de Cruz, A., Wolbarsht, M.L., Adamkiewicz, E. & Colombini, M.P. (2003). Er: YAG laser: An innovative tool for controlled cleaning of old paintings: Testing and evaluation. *Journal of Cultural Heritage*, *4*, 202–208. https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01232-3

Brunetti, B.G., Miliani, C., F. Rosi, F., Doherty, B., Monico, L., Romani, A. & Sgamellotti, A. (2016). Non-invasive Investigations of Paintings by Portable Instrumentation: The MOLAB Experience. *Topics in Current Chemistry*, *374*(10). https://doi.org/10.1007/s41061-015-0008-9

Burnstock, A. & Learner, T. (1992). Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning using alkaline reagents. *Studies in Conserv*ation, *37*(3), 165-184. https://doi.org/10.1179/sic.1992.37.3.165

Burnstock, A. & White, R. (1990). The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting. *Studies in Conservation*, *35*(1), 111–118. https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.s1.024

Burnstock A. & White R. (2000). A preliminary assessment of the aging/degradation of Ethomeen c-12 residues from solvent gel formulations and their potential for inducing changes in resinous paint media. *Studies in Conservation*, *45*(1), 34-38. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.34

Busse, F., Rehorn, C., Küppers, M., Ruiz, N., Stege, H. & Blümich, B. (2020). NMR relaxometry of oil paint binders. *Magnetic Resonance in Chemistry*, *58*(9), 830–839. https://doi.org/10.1002/mrc.5020

Capitani, D., Di Tullio, V. & Proietti N. (2012). Nuclear magnetic resonance to characterize and monitor cultural heritage. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *64*, 29–69. https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2011.11.001

Carr, H.Y. & Purcell, E.M. (1954). Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review*, *94*(3), 630–638. https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630

Carretti, E., Bonini, M., Dei, L., Berrie, B.H., Angelova, L.V., Baglioni, P. & Weiss, R.G. (2010). New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 751–760. https://doi.org/10.1021/ar900282h

Carretti, E., Rosi, F., Miliani, C. & Dei, L. (2005). Monitoring of Pictorial Surfaces by mid-FTIR Reflectance Spectroscopy: Evaluation of the Performance of Innovative Colloidal Cleaning Agents, *Spectroscopy Letters*, *38*(4-5), 459-475. https://doi.org/10.1081/SL-200062901

Chelazzi, D., Giorgi, R. & Baglioni, P. (2018). Microemulsions, Micelles, and Functional Gels: How Colloids and Soft Matter Preserve Works of Art. *Angewandte Chemie International Edition*, *57*(25), 7296-7303. https://doi.org/10.1002/anie.201710711

Cheung, C.S., Spring, M. & Liang, H. (2015). Ultra-high resolution Fourier domain optical coherence tomography for old master paintings. *Optics Express*, *23*(8), 10145–10157. https://doi.org/10.1364/OE.23.010145

Di Tullio, V., Sciutto, G., Proietti, N., Prati S., Mazzeo, R., Colombo, C., Cantisani, E., Romè, V., Rigaglia, D. & Capitani D. (2018). ^{1}H NMR depth profiles combined with portable and micro-analytical techniques for evaluating cleaning methods and identifying original, nonoriginal, and degraded materials of a 16th century Italian wall painting. *Microchemical Journal*, *141*, 40-50. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.034

Domingues, J.A.L., Bonelli, N., Giorgi, R., Fratini, E., Gorel, F. & Baglioni P. (2013). Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating p(HEMA)/PVP networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts. *Langmuir*, *29*(8), 2746–55. https://doi.org/10.1021/la3048664

Erhardt, D. & Bischoff, J.J. (1994). The roles of various components of resin soaps, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films. *Studies in Conservation*, *39*(1), 3–27. https://doi.org/10.1179/sic.1994.39.1.3

Fife, G.R., Stabik, B., Kelley, A.E., King, J.N., Blümich, B., Hoppenbrouwersa, R. & Meldrum, T. (2015) Characterization of aging and solvent treatments of painted surfaces using single-sided NMR. *Magnetic Resonance Chemistry*, *53*(1), 58–63. https://doi.org/10.1002/mrc.4164

Fontana, R., Dal Fovo, A., Striova, J., Pezzati, L., Pampaloni, E., Raffaelli, M. & Barucci, M. (2015). Application of non-invasive optical monitoring methodologies to follow and record painting cleaning processes. *Applied Physics A*, *121*, 957-966. https://doi.org/10.1007/s00339-015-9505-5

Fotakis, C. (1995). Lasers for art's sake, *Optics and Photonics News*, *6*(5), 30-35. https://doi.org/10.1364/OPN.6.5.000030

Fotakis, C., Anglos, D., Zavropoulos, V., Georgiou, S. & Tornari, V. (2006). Principles and Applications. In R.G.W. Brown & E.R. Pike (Eds.), *Lasers in the preservation of cultural heritage*. Taylor and Francis, New York.

Frøysaker, T., Liu, M., Miliani, & C. (2013). Noninvasive assessments of cleaning tests on an unvarnished oil painting on canvas by Edvard Munch. In M.F. Mecklenburg, A.E. Charola, R.J. Koestler, (Eds.), *New Insights into the Cleaning of Paintings. Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (pp. 119-123). Smithsonian Institution Scholarly Press.

Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D. & Baglioni, P. (2010). New methodologies for the conservation of cultural heritage: micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 695-704. https://doi.org/10.1021/ar900193h

Góra, M., Targowski, P., Kowalczyk, A., Marczak, J. & Rycyk, A. (2008). Fast spectral optical coherence tomography for monitoring of varnish ablation process. *Lasers in the Conservation of Artworks: Proceedings of the international conference LACONA VII, Madrid, Spain, 2007 September, 17-21* (pp. 23-27). CRC Press, Taylor & Francis Group, London. https://doi.org/10.1201/9780203882085.ch4

Góra, M., Targowski, P., Rycyk, A. & Marczak, J. (2006). Varnish Ablation Control by Optical Coherence Tomography, *Laser Chemestry*. https://doi.org/10.1155/2006/10647

Hedley, G., Odlyha, M., Burnstock, A., Tillinghast, J. & Husband C. (1990). A study of the mechanical and surface properties of oil paint films treated with organic solvents and water. *Studies in Conservation*, *35*(1), 98–105. https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.s1.022

Hendrickx, R., Ferreira E.S.B., Boon, J.J., Desmarais, G., Derome, D., Angelova, L., Mannes, D., Kaester, A., Huinink, H., Kujipers, K., Voogt, B. & Richardson, E. (2016). Distribution of moisture in reconstructed oil paintings on canvas during absorption and drying: a neutron radiography and NMR study. *Studies in Conservation*, *62*(7), 1–7. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1181899

Hendriks, E., Geldof, M., Vanden Berg, K., Monico, L., Miliani, C., Moretti, P., Iwanicka, M., Targowski, P., Megens, L., De Groot, S., Van Keulen, H., Janssens, K., Vanmeert, F. & Van der Snickt, G. (2019). Conservation of the Amsterdam Sunflowers: Fom past to future. In E Hendriks & M. Vellekoop (Eds.), *The Van Gogh Sunflowers Illuminated: art meets Science* (pp. 175-206). Amsterdam University Press and Van Gogh Museum. https://doi.org/10.2307/j.ctvx8b758.10

Invernizzi, C., Fiocco, G., Iwanicka, M., Kowalska, M., Targowski, P., Blümich, B., Rehorn, C., Gabrielli, V., Bersani, D., Licchelli, M. & Malagodi,M.(2020).Non-invasivemobiletechnologytostudythestratigraphyofancient Cremoneseviolins:OCT,NMR-MOUSE, XRF and reflection FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal*, *155*, 104754. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104754

Iwanicka, M., Moretti, P., van Oudheusden, S., Sylwestrzak, M., Cartechini, L., van den Berg, K.J., Targowski, P. & Miliani, C. (2018). Complementary use of Optical Coherence Tomography (OCT) and Reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive monitoring of varnish removal from easel paintings. *Microchemical Journal*, *138*, 7–18. https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.016

Iwanicka, M., Lanterna, G., Lalli, G C.., Innocenti, F., Sylwestrzak, M. & Targowski, P. (2016). On the application of optical coherence tomography as a complimentary tool in an analysisof the 13th century byzantine Bessarion reliquary. *Microchemical Journal*, *125*, 75–84. https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.014

Iwanicka, M., Kończalska, D., Targowski, P. & Rouba, B.J. (2013). Non-contact and non-invasive monitoring of overpaint removal with optical coherence tomography. In M.F. Mecklenburg, A.E. Charola & R.J. Koestler (Eds.), *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politécnica de València and Museum Conservation Institute* (pp. 27–29). Smithsonian Institution Scholarly Press.

Iwanicka, M., Targowski, P., Kwiatkowska, E.A. & Sylwestrzak, M. (2013). Application of optical coherence tomography (OCT) for monitoring of some conservation treatments. In D. Saunders, M. Strlič, C. Korenberg, N. Luxford & K. Birkhölzer (Eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks IX. Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks (Lacona IX), 7–10 September 2011, London, UK* (pp. 11–25). Archetype Publications Ltd.

Jurado Lopez, A. & Luque De Castro, M.D, (2004) Use of near-infrared spectroscopy in a study of binding media in paintings. *Analalytical and Bioanaytical Chemistry*, *380*, 706–771. https://doi.org/10.1007/s00216-004-2789-5

Kahrim, K., Daveri, A., Rocchi, P., de Cesare, G., Cartechini, L., Miliani, C., Brunetti, B.G. & Sgamellotti, A. (2009). The application of in situ mid-FTIR fibre-optic reflectance spectroscopy and GC–MS analysis to monitor and evaluate painting cleaning. *Spectrochimica Acta Part A*, *74*(5), 1182–1188. https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.08.051

Kehlet, C., Nunberg, S., Alcala, S. & Dittmer, J. (2018). Nuclear magnetic resonance analysis for treatment decisions: the case of a white sculptural environment by Louise Nevelson. *Microchemical Journal*, *137*, 480–484. https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.004

Koller, J. (1990). Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies. *Studies in Conservation*, *35*(sup 1), 106–110. https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.s1.023

McGlinchey, C.W. (1990). Thermal analysis of fresh and mature oil paint films: the effect of pigments as driers and the solvent leaching of mature paint films. *MRS Proceedings Library, 185*, 93-103. https://doi.org/10.1557/PROC-185-93

Mecklenburg, M.F., Charola, A.E. & Koestler, R.J. (Eds.). (2010). *New Insights into the Cleaning of Paintings. Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politécnica de València and Museum Conservation Institute*. Smithsonian Institution Scholarly Press. https://doi.org/10.5479/si.19492359.3.1

Miliani, C., Rosi, F., Daveri, A. & Brunetti, B.G. (2012) Reflection infrared spectroscopy for the noninvasive in situ study of artists' pigments. *Applied Physics A*, *106*, 295–307. https://doi.org/10.1007/s00339-011-6708-2

Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B. & Sgamellotti, A. (2010). In situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 728-738. https://doi.org/10.1021/ar100010t

Moretti, P., Rosi, F., Miliani, C., Daugherty, M., Van den Berg, K. J. & Cartechini, L. (2020). Non-invasive reflection FT-IR spectroscopy for on-site detection of cleaning system residues on polychrome surfaces. *Microchemical Journal*, *157*, 105033. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105033

Moretti, P., Iwanicka, M, Melessanaki, K., Dimitroulaki, E., Kokkinaki, O., Daugherty, M., Marcin Sylwestrzak, M., Pouli, P., Targowski, P., van den Berg, K.J., Cartechini, L. & Miliani, C. (2019). Laser cleaning of paintings: in situ optimization of operative parameters through non-invasive assessment by optical coherence tomography (OCT), reflection FT-IR spectroscopy and laser induced fluorescence spectroscopy (LIF). *Heritige Sci*ence, *7*(44). https://doi.org/10.1186/s40494-019-0284-8

Moretti, P., Cartechini, L. & Miliani, C. (2020) Single-sided NMR: a non-invasive diagnostic tool for monitoring swelling effects in paint films subjected to solvent cleaning. *Analytical and Bioanalytical. Chemistry*, *412*, 1063–1075. https://doi.org/10.1007/s00216-019-02331-x

Morrison, R., Bagley-Young, A., Burnstock, A., van den Berg, K.J. & van Keulen, H. (2007). An Investigation of Parameters for the Use of Citrate Solutions for Surface Cleaning Unvarnished Paintings. *Studies in Conservation*, *52*(4), 255–270. https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.4.255

Natali, I., Carretti, E., Angelova, L., Baglioni, P., Weiss, R.G. & Dei, L. (2011). Structural and Mechanical Properties of "Peelable" Organoaqueous Dispersions with Partially Hydrolyzed Poly (vinyl acetate) -Borate Networks: Applications to Cleaning Painted Surfaces. *Langmuir*, *27*(21), 13226–13235. https://doi.org/10.1021/la2015786

Pérez, A.J., González-Peña, R.J., Braga, R. Jr., Perles, A., Pérez–Marín, E. & García-Diego, F.J. (2018). A Portable Dynamic Laser Speckle System for Sensing Long-Term Changes Caused by Treatments in Painting Conservation. *Sensors*, *18*(1), 190. https://doi.org/10.3390/s18010190

Pouli, P., Selimis, A., Georgiou, S. & Fotakis, C. (2010). Recent studies of laser science in paintings conservation and research. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 771–781. https://doi.org/10.1021/ar900224n

Phenix, A. & Burnstock, A. (1992). The Removal of Surface Dirt on Paintings with Chelating Agents. *The Conservator*, *16*(1), 28–38. https://doi.org/10.1080/01400096.1992.9635624

Prati, S., Sciutto, G., Volpi, F., Rehorn, C., Vurro, R., Blümich, B., et al. (2019). Cleaning oil paintings: NMR relaxometry and SPME to evaluate the effects of green solvents and innovative green gels. *New Journal of Chemistry*, *43*(21), 8229–38. https://doi.org/10.1039/C9NJ00186G

Ormsby, B., Kampasakali, E., Miliani, C. & Learner, T. (2009). An FTIR-based exploration of the effects of wet cleaning treatments on artists' acrylic emulsion paint films. *e-Preservation Science*, *6*, 186–195.

Rehorn, C. & Blümich, B. (2018). Cultural heritage studies with mobile NMR. *Angewandte Chemie International Edition*, *57*(25), 7304–12. https://doi.org/10.1002/anie.201713009

Ricci, C., Miliani, C., Brunetti, B.G. & Sgamellotti, A. (2006). Non-invasive Identification of Surface Materials on Marble Artifacts with Fiber Optic Mid-FTIR Reflectance Spectroscopy. *Talanta*, *69*(5), 1221–1226. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.054

Rosi, F., Cartechini, L., Monico, L., Gabrieli, F., Vagnini, M., Buti, D., Doherty, B., Anselmi, C., Brunetti, B.G. & Miliani, C. (2019). Tracking metal oxalates and carboxylates on painting surfaces by non-invasive reflection mid-FTIR spectroscopy. In F. Casadio, K. Keune, P. Noble, A. van Loon, E. Hendriks, S. Centeno & G. Osmond (Eds.), *Metal Soaps in Art. Conservation and Research* (pp. 173-193, Cultural Heritage Science book series). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90617-1_10

Rosi, F., Cartechini, L., Sali, D. & Miliani, C. (2019). Recent trends in the application of Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy in heritage science: from micro- to non-invasive FT-IR. *Physical Sciences Reviews*, *4*(11), 20180006. https://doi.org/10.1515/psr-2018-0006

Rosi, F., Daveri, A., Moretti, P., Brunetti, B.G. & Miliani, C. (2016). Interpretation of mid and near-infrared reflection properties of synthetic polymer paints for the non-invasive assessment of binding media in twentieth-century pictorial artworks. *Microchemical Journal*, *124*, 898–908. https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.019

Rosi, F., Legan, L., Miliani, C. & Ropret, P. (2017). Micro transflection on a metallic stick: an innovative approach of reflection infrared spectroscopy for minimally invasive investigation of painting varnishes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *409*, 3187–3197. https://doi.org/10.1007/s00216-017-0260-7

Samorì, C., Galletti, P., Giorgini, L., Mazzeo, R., Mazzocchetti, L., Prati, S., Sciutto, G., Volpi, F. & Tagliavini, E. (2016). The Green Attitude in Art Conservation: Polyhydroxybutyrate–based Gels for the Cleaning of Oil Paintings. *Chemistry Select*, *1*(15), 4502–4508. https://doi.org/10.1002/slct.201601180

Sánchez-Ledesma, A., Muro-García, C. & Gayo- García, M.D. (2013). Effects of commercial soaps on unvarnished painted surfaces: a pilot study for their assessment. In Mecklenburg M.F., Charola A.E. & Koestler R.J. (Eds.), *New Insights into the Cleaning of Paintings. Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politècnica de València and Museum Conservation Institute* (pp. 185-196). Smithsonian Institution Scholarly Press.

Schilling, M. (1993). The colour measurement program in the thumb of Nefertari. In M.A. Corzo & M. Afshar (Eds.), *Art and ethernity: The Nefertary wall paintings conservation project 1986-1992* (pp. 83-94). The Getty Conservation Institute.

Siano S., Salimbeni R. (2010). Advances in Laser Cleaning of Artwork and Objects of Historical Interest: The Optimized Pulse Duration Approach. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 739-750. https://doi.org/10.1021/ar900190f

Stavroudis, C., Doherty, T. & Wolbers, R. (2005). A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System. *WAAC Newsletter*, *27*, 17–28.

Striova, J., Salvadori, B., Fontana, R., Sansonetti, A., Barucci, M., Pampaloni, M., Marconi, E., Pezzati, L. & Colombini, M.P. (2015). Optical and spectroscopic tools for evaluating Er:YAG laser removal of shellac varnish. *Studies in Conservation*, *60*(sup 1), S91-S96. https://doi.org/10.1179/0039363015Z.000000000213

Striova, J., Fontana, R., Barucci, M., Felici, A., Marconi, E., Pampaloni, E., Raffaelli, M. & Riminesi, C. (2016). Optical devices provide unprecedented insights into the laser cleaning of calcium oxalate layers. *Microchemical Journal*, *124*, 331-337. https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.09.005

Striova, J., Camaiti, M., Castellucci, E.M. & Sansonetti, A. (2011). Chemical, morphological and chromatic behavior of mural paintings under Er: YAG laser irradiation. *Applied Physics A*, *104*, 649–660. https://doi.org/10.1007/s00339-011-6303-6

Stulik, D., Dorge, V., Khanjian, H., Khandekar, N., de Tagle, A., Miller, D., Wolbers, R. & Carlson, J. (2000). Surface cleaning: quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces. *Studies in Conservation*, *45*(sup 1), 188–194. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.188.

Stulik, D., Miller, D., Khamjian H., Khandekar, N., Wolbers, R., Carlson, J., Petersen, W.C., & Dorge, V. (2004). *Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question*. Getty Trust Publications: Getty Conservation Institute; Marina del Rey.

Targowski, P. & Iwanicka, M. (2012). Optical coherence tomography: its role in the non-invasive structural examination and conservation of cultural heritage objects - a review. *Applied Physics A*, *106*, pp. 265–277. https://doi.org/10.1007/s00339-011-6687-3

Targowski, P., Iwanicka, M., Rouba, B.J. & Frosinini, C. (2015). OCT for examination of artwork. In W. Drexler & G. Fujimoto (Eds.), *Optical Coherence Tomography* (pp. 2473–2495). Technology and Applications, Springer, Cham Heidelberg New York Dordrecht London. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06419-2_84

Ulrich, K., Centeno, S.A., Arslanoglu, J. & Del Federico, E. (2011). Absorption and diffusion measurements of water in acrylic paint films by single-sided NMR. *Progress in Organic Coatings*, *71*(3), 283–289. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.03.019

Vagnini, M., Miliani, C., Cartechini, L., Rocchi, P., Brunetti, B.G. & Sgamellotti, A. (2009). FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *395*, 2107–2118. https://doi.org/10.1007/s00216-009-3145-6

Van den Berg, K., Hendriks, E., Geldof, M., De Groot, S., Van der Werf, I., Miliani, C., Moretto, P., Cartechini, L., Monico, L., Iwanicka, M., Targowski, P., Sylwestrzack, M. & Genuit, W. (2019). Structure and chemical composition of the surface layers of the Amsterdam Sunflowers. In E Hendriks & M. Vellekoop (Eds.), *The Van Gogh Sunflowers Illuminated: art meets Science* (pp. 159-174). Amsterdam University Press and Van Gogh Museum. https://doi.org/10.1515/9789048550531-007

Wolbers, R.C. (1990). A radio-isotopic assay for the direct measurement of residual cleaning materials on a paint fim. *Studies in Conservation*, *35*(sup 1), 119-125. https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.s1.025

Oddy test coupons artificially aged with single-coated tapes for 28 days at 60°C, followed by silver coupon tarnish assessment and Silver Oddy Score.

Lengüetas utilizadas durante la prueba Oddy envejecidas artificialmente con cintas de una sola capa durante 28 días a 60 °C, seguidas de la evaluación de corrosión de la lengüeta de plata y la puntuación del Silver Oddy Score.

A DIAGNOSTIC APPROACH FOR UNDERSTANDING AND PRESERVING SILVER-BASED PHOTOGRAPHS

EL DIAGNÓSTICO COMO ENFOQUE PARA COMPRENDER Y CONSERVAR FOTOGRAFÍAS CON BASE DE PLATA

Katherine Sanderson, Silvia A. Centeno*, Catherine H. Stephens
The Metropolitan Museum of Art, United States

** silvia.centeno@metmuseum.org*

Introduction

When a photograph is selected for exhibition, several factors must be considered. The primary question posed is: "can it be exhibited safely?" Inherent to this seemingly simple question are further considerations pertaining to the photographic process, the general stability of this type of photograph, the stability of this specific photograph, and selecting appropriate materials for safely displaying the photograph. These four main categories branch off further, creating a multi-faceted course of inquiry to arrive at the answer to the initial question.

Identification of the type of photographic process informs every other decision in the care of photographs, including decisions about exhibition

Introducción

Cuando se selecciona una fotografía para su exposición, se deben considerar varios factores. La pregunta principal que se debe plantear es: "¿se puede exponer de forma segura?". Existen otras consideraciones inherentes a esta pregunta aparentemente sencilla que están relacionadas con el proceso fotográfico, la estabilidad general de este tipo de fotografía, la estabilidad de esta fotografía específica y la selección de materiales apropiados para exponer la fotografía de manera segura. Estas cuatro categorías principales a su vez se ramifican aún más, generando una investigación multifacética que permite dar respuesta a la pregunta inicial.

La identificación del tipo de proceso fotográfico rige la toma de decisiones en el cuidado de las fotografías,

and storage. Even an accurate assessment of the current condition depends on correct process identification, which begins with examination of the photograph under typical lighting conditions, with and without magnification. The image color, surface texture, thickness, among other factors, may often be enough to identify the processes and materials used to create a photograph. When visual examination is not adequate, non-invasive analytical techniques are used to identify the image material and other components.

Presented in this chapter is a diagnostic approach for understanding, displaying, and preserving silver-based photographs illustrated by case studies that exemplify the capabilities and limitations of methodologies used at different phases of the exhibition process: before, during, and after. Examples include three photographs made by two different photographic printing processes: gelatin silver and salted paper (Reilly, 1980; Reilly, 1986; Lavédrine, 2009). In addition, an overview of analytical techniques is provided to identify the composition, diagnose the potentially hazardous materials to be used near them, and predict the changes in the appearance of photographs. The reader is referred to the specialized bibliography for further details about these photographic processes, the relevant conservation and preservation issues, and the analytical techniques used.

Historical Background

Since photography's inception in 1839, the technical history of photography has been defined by constant experimentation and evolution, resulting in a broad variety of photographic processes employing a range of materials and techniques. Photographs are typically described according to their component materials. The earliest type

incluidas las decisiones sobre exposición y almacenamiento. Incluso la evaluación precisa del estado actual depende de la identificación correcta del proceso fotográfico, que comienza con el examen de la fotografía en condiciones de iluminación normales, con y sin aumento. El color de la imagen, la textura de la superficie, el grosor, entre otros factores, a menudo pueden ser suficientes para identificar los procesos y materiales utilizados para crear una fotografía. Cuando el examen visual no es suficiente, se utilizan técnicas analíticas no invasivas para identificar el material de la imagen y otros componentes.

En este capítulo se presenta un enfoque diagnóstico para comprender, exponer y preservar fotografías a base de plata utilizando casos de estudio que ejemplifican las posibilidades y límites de las metodologías utilizadas en las diferentes fases del proceso de exposición: antes, durante y después. Los ejemplos incluyen tres fotografías realizadas mediante dos procesos de impresión fotográfica diferentes: gelatina de plata y papel a la sal (Reilly, 1980; Reilly, 1986; Lavédrine, 2009). Además, se da una panorámica de las técnicas analíticas idóneas para identificar la composición, diagnosticar los materiales potencialmente peligrosos que se utilizan cerca de ellos y predecir los cambios en la apariencia de las fotografías. Así mismo se remite al lector a la bibliografía especializada para obtener más detalles sobre estos procesos fotográficos, sobre las cuestiones relevantes en materia de conservación y restauración, y acerca de las técnicas analíticas utilizadas.

Trasfondo histórico

Desde los inicios de la fotografía en 1839, la historia técnica de la fotografía se ha definido por la constante experimentación y evolución, lo que ha dado como resultado una amplia variedad de procesos fotográficos que emplean diferentes materiales y técnicas. Las fotografías se describen según los materiales

of photograph on paper is the salted paper print, which consists of dark, metallic silver particles embedded in the fibers of a paper support. With the exception of this early process, most subsequent photographic processes have a layered structure with three main components: a support, an organic binder layer, and an image material. The support is often made of paper, but may also be made of metal, glass, fabric, or synthetic polymer. On top of the support lies the organic binder layer, which is typically composed of either gelatin, albumen, or collodion. The image material is either embedded in the binder layer, or, in the absence of a binder, in the paper fibers. The most common image material for black and white photographs is metallic silver, but it may also be platinum, palladium, gold, or pigments (Reilly, 1986; Lavédrine, 2009).

By the turn of the 20th century, an additional layer containing barium sulphate was often added between the paper support and the binder layer (Fig. 1). This layer, the "baryta layer", acts as a ground, smoothing out and brightening the support, allowing for a range of surface textures and tonalities in the photographic paper. Additionally, an organic coating may sometimes be present on top of the stratigraphy (McCabe, 2005; Reilly, 1986; Lavédrine, 2009), providing protection to the image material and modifying the surface texture and optical properties of the final print.

Despite the diversity of materials and techniques used, the vast majority of analog photographic processes have relied on the conversion of light-sensitive silver halides to metallic silver to form the image. Following exposure of the silver halides to light, the photograph is "fixed"; this important step chemically removes any unexposed light-sensitive material, leaving behind a stable metallic silver photographic image (Nebblette & Sturge, 1977; Haist, 1979; Carroll et al., 1986).

que las componen. El tipo más antiguo de fotografía en papel es la impresión en papel a la sal, que consiste en partículas de plata metálicas oscuras incrustadas en las fibras de un soporte de papel. Con excepción de este proceso inicial, la mayoría de los procesos fotográficos posteriores tienen una estructura en capas con tres componentes principales: un soporte, una capa de aglutinante orgánico y un material con la imagen. El soporte suele estar hecho de papel, pero también puede estar hecho de metal, vidrio, tela o polímero sintético. Sobre el soporte se encuentra la capa de aglutinante orgánico, que normalmente se compone de gelatina, albúmina o colodión. El material con la imagen está incrustado en la capa de aglutinante o, en ausencia de un aglutinante, en las fibras del papel. El material más común para fotografías en blanco y negro es la plata metálica, pero también puede ser platino, paladio, oro o pigmentos (Reilly, 1986; Lavédrine, 2009).

A principios del siglo XX, a menudo se agregaba una capa adicional que contenía sulfato de bario entre el soporte de papel y la capa de aglutinante (Fig. 1). Esta capa, la "capa de barita", actúa como fondo, alisando y dando brillo al soporte, permitiendo una gama de texturas y tonalidades superficiales en el papel fotográfico. Además, a veces se puede encontrar un recubrimiento orgánico sobre la estratigrafía (McCabe, 2005; Reilly, 1986; Lavédrine, 2009), que brinda protección al material de la imagen y modifica la textura de la superficie y las propiedades ópticas de la impresión final.

A pesar de la diversidad de materiales y técnicas utilizadas, la gran mayoría de los procesos fotográficos analógicos se han basado en la conversión de haluros de plata sensibles a la luz en plata metálica para formar la imagen. Después de la exposición de los haluros de plata a la luz, la fotografía se "fija"; Este importante paso elimina químicamente cualquier material sensible a la luz no expuesto, generando una imagen fotográfica en plata metálica estable (Nebblette y Sturge, 1977; Haist, 1979; Carroll, Higgins y James, 1986).

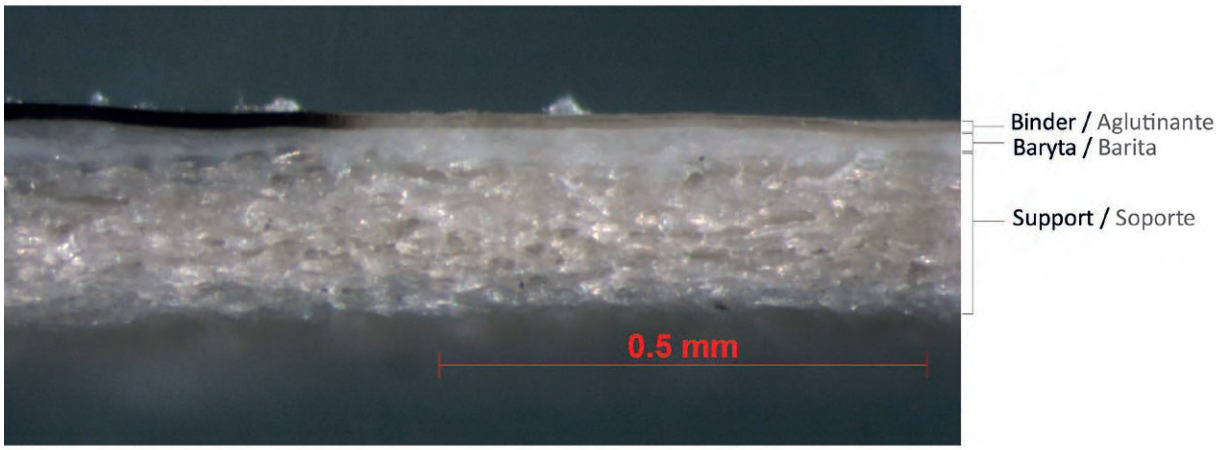


Figure 1 | Cross section of a gelatin silver print. The binder layer contains maximum density (left) and minimum density (right) areas. Photo credit: Elsa Thyss and Katherine Sanderson.

Figura 1 | Sección transversal de una impresión de plata en gelatina. La capa de aglutinante contiene áreas de densidad máxima (izquierda) y densidad mínima (derecha). Fotografía: Elsa Thyss y Katherine Sanderson.

Photographic Printing

According to the morphology of the image particles, silver-based photographs can be divided into two broad process categories: *printing-out* and *developing-out*. Printing-out processes are the earliest type of paper-based photographs, most common in the 19th century. They include salted paper, albumen, collodion, and gelatin silver printing-out prints (POP). The image is formed when light-sensitive silver halides on a piece of sensitized photographic paper are exposed to sunlight. Upon exposure to light, the colorless silver ions are reduced to black metallic silver image particles; these particles are also known as photolytic silver. The photograph "prints out" over the course of a long exposure in contact with a negative, visibly darkening with each passing minute of exposure to light. When the image is dark enough, the photograph is removed from light and processed, which involves fixing: using sodium thiosulfate to solubilize the remaining light-sensitive silver halides and then removing them in a final water wash (Reilly, 1980; Reilly, 1986; Lavédrine, 2009).

Impresión fotográfica

Según la morfología de las partículas de la imagen, las fotografías a base de plata se pueden dividir en dos amplias categorías de procesos: impresión y revelado. Los procesos de impresión son el tipo más antiguo de fotografías en papel, las más comunes en el siglo XIX. Incluyen impresiones de papel a la sal, albúmina, colodión y gelatina de plata (sus siglas en inglés son POP). La imagen se forma cuando un fragmento de papel fotográfico sensibilizado con haluros de plata fotosensibles se expone a la luz solar. Tras la exposición a la luz, los iones de plata incoloros se reducen a partículas de plata metálica ennegrecida generando una imagen; estas partículas también se conocen como plata fotolítica. La fotografía se "imprime" en el transcurso de una larga exposición en contacto con un negativo, oscureciéndose visiblemente con cada minuto que pasa en exposición a la luz. Cuando la imagen es lo suficientemente oscura, la fotografía se retira de la luz y se procesa, lo que implica fijar: usando tiosulfato de sodio para solubilizar los haluros de plata sensibles a la luz restantes y luego eliminándolos en un lavado final con agua (Reilly, 1980; Reilly, 1986; Lavédrine, 2009).

By the end of the 19th century, the developing-out gelatin silver process (DOP) had been invented and it quickly became the most commonly used black-and-white photographic process of the 20th century. These papers accommodate shorter exposure times and the formation of a "latent image". During printing, the paper is exposed to light through a negative for mere seconds. The light reduces a small number of silver halides, forming photolytic silver particles that are not yet visible to the eye. The image only emerges when the seemingly blank sheet of exposed paper is immersed in a bath of developer. This step chemically reduces the unexposed silver halides in the areas where the tiny photolytic silver particles of the latent image have formed, resulting in large, irregularly-shaped formations of metallic silver; these formations are known as filamentary silver particles. As with printing out papers, the final step is fixing with sodium thiosulfate followed by a water bath (Nebblette & Sturge, 1977; Haist, 1979; Reilly 1980; Reilly, 1986; Carroll et al., 1986; Eaton, 1987).

The POP and DOP processes result in significant differences between the morphology of the silver image particles, which helps to distinguish them. Photolytic silver particles from the POP process are small, round, and relatively uniform in size and shape throughout a single photograph. By contrast, filamentary silver particles from the DOP process are significantly larger than photolytic particles and have an irregular shape. This difference in morphology affects the appearance of the prints: photographs with printed-out silver have a warmer, brownish image color while developed-out images tend to have a cool, neutral black tonality.

Stability of Photographs

Image particle size may have an effect on the long-term stability of a photograph. Smaller photolytic particles generated during the POP process

A finales del siglo XIX, se inventó el proceso de revelado de gelatina de plata (sus siglas en inglés son DOP) y se convirtió rápidamente en el proceso fotográfico en blanco y negro más utilizado del siglo XX. Estos papeles se adaptan a tiempos de exposición más cortos y a la formación de una "imagen latente". Durante la impresión, el papel se expone a la luz a través de un negativo durante unos segundos. La luz reduce una pequeña cantidad de haluros de plata, formando partículas de plata fotolíticas que no son visibles a simple vista. La imagen solo emerge cuando la hoja de papel expuesto aparentemente blanca se sumerge en un baño de revelador. Este paso reduce químicamente los haluros de plata no expuestos en las áreas donde se han formado las diminutas partículas de plata fotolítica de la imagen latente, dando como resultado grandes formaciones de plata metálica de forma irregular; estas formaciones se conocen como partículas de plata filamentarias. Al igual que con la impresión de papeles, el paso final es la fijación con tiosulfato de sodio seguido de un baño de agua (Nebblette y Sturge, 1977; Haist, 1979; Reilly 1980; Reilly, 1986; Carroll et al., 1986; Eaton, 1987).

Los procesos POP y DOP dan como resultado diferencias morfológicas significativas entre las partículas de la imagen a base de plata, lo que ayuda a distinguirlas. Las partículas de plata fotolítica del proceso POP son pequeñas, redondas y relativamente uniformes en tamaño y forma en una sola fotografía. Por el contrario, las partículas de plata filamentarias del proceso DOP son significativamente más grandes que las partículas fotolíticas y tienen una forma irregular. Esta diferencia en morfología afecta la apariencia de las impresiones: las fotografías con plata impresa tienen un color de imagen más cálido y marrón, mientras que las imágenes reveladas tienden a tener una tonalidad negra neutra y fría.

Estabilidad de las fotografías

El tamaño de las partículas de la imagen puede afectar la estabilidad a largo plazo de una fotografía. Las partículas fotolíticas más pequeñas generadas durante

are susceptible to deterioration through oxidation. This results in characteristic image fading and particular loss of detail in the lightest areas of an image. Filamentary silver particles from the DOP process are also susceptible to this type of deterioration, however the larger size of these image particles typically protects the image from the visible fading observed in printing-out photographs (Hendriks, 1991; Lavédrine, 2009).

Photographs are constantly changing in both appearance and composition. The binder can discolor, typically by yellowing to varying degrees, which affects the lightest areas of a photograph. The image material may also fade or shift in color. The type of change and its rate depends on the component materials and how they interact, not only with each other, but also with the surrounding environment. The relative stability of photographs may be loosely organized according to photographic process. For example, a salted paper print may change at a slightly faster rate than a gelatin silver developed-out print based on the characteristics of those two photographic process types (Severson, 1986; Lavédrine, 2009). An additional factor is how the individual photograph was made: if a gelatin silver print was poorly fixed during processing, it may change at a significantly faster rate than a well-processed salted paper print. Identifying the characteristics and vulnerabilities of a photograph through examination and analysis provides a deeper understanding of how it is likely to change in the future.

Analytical Techniques

As mentioned above, the techniques and materials used to create a photograph have a direct bearing on its stability and particular deterioration susceptibilities. Characterization of a print through

el proceso POP son susceptibles a deterioro por oxidación. Esto da como resultado el desvanecimiento característico de la imagen y una particular pérdida de detalles en las áreas más claras de la imagen. Las partículas de plata filamentarias del proceso DOP también son susceptibles a este tipo de deterioro; sin embargo, al ser de tamaño más grande estas partículas generalmente protegen la imagen del desvanecimiento visible observado en las fotografías impresas (Hendriks, 1991; Lavédrine, 2009).

Las fotografías cambian constantemente tanto en apariencia como en composición. El aglutinante puede decolorarse, generalmente produciendo diferentes grados de amarilleamiento, lo que afecta a las áreas más claras de una fotografía. El material de la imagen también puede desvanecerse o cambiar de color. El tipo de cambio y su velocidad depende de los materiales en su composición y de cómo interactúan, no solo entre sí, sino también con el entorno circundante. La estabilidad relativa de las fotografías se puede organizar en cierta manera en base al proceso fotográfico. Por ejemplo, una impresión de papel a la sal puede cambiar a un ritmo ligeramente más rápido que una impresión revelada en gelatina de plata en base a las características de dichos procesos fotográficos (Severson, 1986; Lavédrine, 2009). Un factor adicional es cómo se hizo la fotografía individual: si una impresión en gelatina de plata se fijó mal durante el procesado, puede hacer que el cambio se produzca a un ritmo significativamente más rápido que una impresión en papel a la sal bien procesada. La identificación de las características y de la vulnerabilidad de una fotografía mediante el examen y el análisis proporciona una comprensión más completa de cómo cambiará una fotografía en el futuro.

Técnicas analíticas

Tal y como se ha mencionado, las técnicas y materiales utilizados para crear una fotografía tienen una

both visual examination and technical analysis informs an appropriate preservation strategy, including conditions for storage and exhibition. A critical step in implementing an exhibition or storage plan also involves testing the materials used for framing, displaying, and storing photographs.

Visual Examination and Imaging

There are numerous ways to examine and analyze the physical structure and stability of a photographic print. Examination always begins with visual inspection using both the naked eye and a stereomicroscope to identify the various component parts of the photograph, assess the condition of the work, and determine whether the materials may have changed over time.

Non-invasive imaging techniques using different types of illumination reveal or help to visualize both subtle differences between materials and condition issues. Visible light photography with normal, raking, or specular illumination, ultraviolet A (UVA) induced visible luminiscence, reflected UVA, transmitted infrared (IR), IR reflectography, and visible-induced infrared luminescence are among the myriad methods used to image photographs (Shugar et al., 2014; Kennedy et al., 2018; Chen & Smith, 2019).

Spectroscopic Techniques

Visual assessment is typically followed by the use of various non-invasive techniques to understand the composition of the photographic image. Traditional X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy measured at single points is used to identify the elemental composition of the image materials, supports, and deterioration products (Stulik & Khanjian, 2003; Grieten & Casadio, 2010; Stulik & Kaplan, 2012; Vila & Centeno, 2013; Vila et al., 2013; Vila et al., 2014; Čechák et al., 2015; Sessa et al., 2016; Centeno et al., 2019; Barro et al.,

relación directa con su particular estabilidad y susceptibilidad al deterioro. La caracterización de una impresión mediante el examen visual y el análisis técnico ayuda a desarrollar una estrategia de conservación adecuada, incluido el diseño de las condiciones de almacenamiento y exposición. Un paso importante en la implementación de un plan de exposición o almacenamiento también implica estudiar los materiales utilizados en el enmarcado, exposición y almacenamiento de fotografías.

Examen visual e imágenes

Existen numerosas formas de examinar y analizar la estructura física y la estabilidad de una impresión fotográfica. El examen siempre comienza con una inspección visual utilizando tanto la vista como un microscopio estereoscópico para identificar los diversos componentes de la fotografía, evaluar el estado de la obra y determinar si los materiales pueden haber cambiado con el tiempo.

Las técnicas de imagen no invasivas que utilizan diferentes tipos de iluminación revelan o ayudan a visualizar tanto las diferencias sutiles entre los materiales como los problemas de conservación. La fotografía de luz visible con iluminación normal, rasante o especular, luminiscencia visible inducida por ultravioleta A (UVA), UVA reflejada, infrarrojo transmitido (IR), reflectografía IR y luminiscencia infrarroja inducida visible se encuentran entre los innumerables métodos utilizados para obtener imágenes fotográficas (Shugar et al., 2014; Kennedy et al., 2018; Chen y Smith, 2019).

Técnicas espectroscópicas

La evaluación visual suele ir seguida del uso de diversas técnicas no invasivas para comprender la composición de la imagen fotográfica. La espectroscopía tradicional de fluorescencia de rayos X (XRF) en análisis por puntos se utiliza para identificar la composición elemental de los materiales de imagen, soportes y productos de deterioro (Stulik y Khanjian, 2003; Grieten y Casadio, 2010; Stulik y Kaplan, 2012; Vila y Centeno, 2013; Vila et al., 2013; Vila et al., 2014; Čechák et al., 2015; Sessa

2020). More recently, the development of XRF mapping, or macro XRF (MA-XRF), has opened the possibility of obtaining elemental distribution maps with high spatial resolution (Kennedy et al., 2018; Howard et al., 2018).

Raman spectroscopy is also a well-established, non-invasive analytical method used in the molecular identification of components of photographic papers, pigments, and deterioration products (Centeno et al., 2008; Vila & Centeno, 2013; Sessa et al., 2016; Barro et al., 2020).

Non-invasive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the reflection mode may also be used to identify the binders and coatings on photographs; however, when questions about the composition of organic materials is crucial and cannot be answered by non-invasive means, *in situ* attenuated total reflection (ATR) IR is applied or micro-samples are removed and FTIR in transmission or reflectance mode is utilized, sometimes followed by chromatographic techniques such as gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (Derrick et al., 1999; McGlinchey et al., 2005; Vila & Centeno, 2013; Clarke et al., 2014; McClelland et al., 2019). When the stratigraphy of the samples must be preserved, cross-sections are prepared and analyzed using one or more of the following techniques: scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), optical coherence tomography (OCT) and FTIR-ATR (Clarke et al., 2014).

Paper Fiber Analysis

The image layers isn't the only component of a photograph that may be analyzed. The choice of paper substrate also provides vital information. Commercial photographic papers were sold in a variety of thicknesses, textures, gloss, and colors; photographers chose among them for aesthetic

et al., 2016; Centeno et al., 2019; Barro et al., 2020). Más recientemente, el desarrollo del mapeo por XRF, o macro XRF (MA-XRF), ha abierto la posibilidad a obtener mapas de distribución elemental con alta resolución espacial (Kennedy et al., 2018; Howard et al., 2018).

La espectroscopía Raman también es un método analítico no invasivo bien establecido que se utiliza en la identificación molecular de compuestos presentes en papeles fotográficos, pigmentos y productos de deterioro (Centeno et al., 2008; Vila y Centeno, 2013; Sessa et al., 2016; Barro et al., 2020).

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier no invasiva (FTIR) en el modo de reflexión también puede usarse para identificar los aglutinantes y recubrimientos en fotografías; sin embargo, cuando las preguntas sobre la composición de los materiales orgánicos son cruciales y no pueden responderse por medios no invasivos, se aplica el IR de reflexión total atenuada (ATR) *in situ* o se toman micro-muestras para su análisis por FTIR en modo de transmisión o reflectancia, a veces seguido de técnicas cromatográficas como la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (Derrick et al., 1999; McGlinchey et al., 2005; Vila y Centeno, 2013; Clarke et al., 2014; McClelland et al., 2019). Cuando es posible conservar la estratigrafía de las muestras, las secciones transversales se preparan y analizan mediante una o más de las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido-espectroscopía dispersiva de energía (SEM-EDS), tomografía de coherencia óptica (OCT) y FTIR-ATR (Clarke et al., 2014).

Análisis de fibras de papel

Los estratos de la imagen no es el único componente que se puede analizar en una fotografía. La elección del sustrato de papel también proporciona información vital. Los papeles fotográficos comerciales se vendían en una variedad de espesores, texturas, brillo y colores; los fotógrafos elegían unos u otros por razones estéticas y prácticas (Messier, 2008; Messier, 2011; Messier, 2014;

and practical reasons (Messier, 2008; Messier, 2011; Messier, 2014; Clarke et al., 2014; Clarke et al., 2015). These characteristics, along with the sheet dimensions, fiber makeup, and the presence of components such as optical brighteners, are crucial pieces of information that are combined together with the elemental composition of the image layer or layers (Messier et al., 2005; Messier, 2011; Messier, 2014) to describe the full construction of a photograph.

When the removal of a microscopic sample for polarized light microscopy examination is possible, results of paper fiber analysis may be compared to information from reference collections of historic photographic papers (Messier, 2011). Alternately, close-up, raking light images acquired using a standardized microscope set-up are used to document the surface features of photographic papers, but given the number and diversity of textures used for historic papers throughout the history of photography, an automatic, computer-based classification of the texture is imperative (Johnson et al., 2014; Messier, 2014). Information on surface quality of the papers is also important as many artists moved away from commercially produced photographic materials and created unique works by combining chosen materials with specialized techniques (Vila et al., 2013). The choice of substrate will has a defining influence on the final appearance of the image.

Color Measurement

In addition to characterizing the component materials, other techniques are employed to characterize how photographs change in appearance with time. Possible methods of color measurement include the use of a spectrophotometer and a microfading-tester (MFT). Taking spectrophotometer readings on the same measurement site before and after periods of exhibition or storage is

Clarke et al., 2014; Clarke et al., 2015). Estas características, junto con las dimensiones de la hoja, la composición de la fibra y la presencia de componentes como abrillantadores ópticos, es información crucial que se combina junto con la composición elemental de la capa o capas de la imagen (Messier et al., 2005; Messier, 2011; Messier, 2014) para describir la estructura completa de una fotografía.

Cuando es posible extraer una muestra microscópica para el examen por microscopía de luz polarizada, los resultados del análisis de la fibra de papel pueden compararse con las referencias existentes en las bases de datos de colecciones de papeles fotográficos históricos (Messier, 2011). Por otro lado, las imágenes de primer plano adquiridas con un microscopio estándar con luz rasante se utilizan para documentar las características de la superficie de los papeles fotográficos, pero dada la cantidad y diversidad de texturas utilizadas para los papeles históricos a lo largo de la historia de la fotografía, se hace imperativo el uso de sistemas informáticos automáticos para la clasificación de la textura (Johnson et al., 2014; Messier, 2014). La información sobre la calidad de la superficie de los papeles también es importante, ya que muchos artistas evitaban el uso de materiales fotográficos producidos comercialmente y crearon obras únicas combinando materiales de su elección con técnicas especializadas (Vila et al., 2013). La elección del sustrato determina el aspecto final de la imagen.

Medición del color

Además de caracterizar la composición de los materiales, se emplean otras técnicas para caracterizar cómo las fotografías cambian de apariencia con el tiempo. Algunos de los métodos de medición del color incluyen el uso de un espectrofotómetro y un medidor de desvanecimiento del color (MFT, del inglés *microfading-tester*). La medición con el espectrofotómetro en el mismo punto antes y después de períodos de exposición o almacenamiento es un método no invasivo para documentar cambios en el color, a menudo antes de que sean visibles

a non-invasive method to track shifts in the color, often before they are visible to the human eye. An ongoing measurement program over time reveals color changes induced by storage or exhibition conditions (Wilhelm, 1981; Severson, 1986; Pretzel, 1992; Sanderson, 2015). The numerical data generated using either technique is evaluated in the three-dimensional color space, CIE L*a*b*. A further calculation that provides an overall color change, ΔE, can be correlated to a threshold value for visible change noticeable by the naked eye, a property known as "just noticeable difference" (JND). The JND roughly corresponds to ΔE=1.5 (Berns et al., 2000; Ashley-Smith et al., 2002; Ohta & Robertson, 2005; Richardson & Saunders, 2007).

The MFT is a minimally-invasive artificial aging technique that takes color measurements at even time intervals, producing an aging curve; care must be taken to stop the test before visible change is induced as the method does produce change on micron-sized spots. Resulting data is correlated to the aging of a known standard, Blue Wool Standards (BWS) 1-3, to describe how susceptible a photograph may be to light-induced color change (Whitmore et al., 1999; Bullock & Saunders, 1999; Whitmore et al., 2000; Whitmore, 2002). The Blue Wool Standards consist of eight strips of dyed wool, each with increasing light stability; strip 8 is the most stable and 1 the least. Artworks that are susceptible to light-induced change generally fall into the BWS 1-3 range: BWS 3 is acceptable for temporary exhibition, BWS 2 may be exhibited with caution, and BWS 1 cannot generally be exhibited (Ashley-Smith et al., 2002). Rather than tracking change over time with a spectrophotometer, microfading is a method of evaluating relative stability among sites on one photograph or between different artworks (Freeman et al., 2014).

al ojo humano. Un programa de medición continuo en el tiempo revela cambios de color inducidos por las condiciones de almacenamiento o exposición (Wilhelm, 1981; Severson, 1986; Pretzel, 1992; Sanderson, 2015). Los datos numéricos generados con cualquiera de las técnicas se evalúan en el espacio de color tridimensional, CIE L*a*b*. Un cálculo adicional, ΔE, proporciona un cambio de color general y puede correlacionarse con un valor umbral para el cambio visible perceptible a simple vista, una propiedad conocida como "diferencia apenas perceptible" (JND, del inglés *just noticeable difference*). El JND corresponde aproximadamente a un ΔE = 1,5 (Berns et al., 2000; Ashley-Smith et al., 2002; Ohta y Robertson, 2005; Richardson y Saunders, 2007).

El MFT es una técnica de envejecimiento artificial mínimamente invasiva que toma medidas de color en intervalos de tiempo uniformes, produciendo una curva de envejecimiento; se debe tener cuidado de detener la prueba antes de que induzca un cambio visible, ya que el método produce cambios en puntos del tamaño de una micra. Los datos resultantes se correlacionan con el envejecimiento de un estándar conocido, *Blue Wool Standards* (BWS) 1-3, para describir cuán susceptible puede ser una fotografía al cambio de color inducido por la luz (Whitmore et al., 1999; Bullock y Saunders, 1999; Whitmore et al., 2000; Whitmore, 2002). Los estándares *Blue Wool Standards* consisten en ocho tiras de lana teñida, cada una con una estabilidad a la luz ascendente; la tira 8 es la más estable y la 1 la menos. Las obras de arte que son susceptibles a cambios inducidos por la luz generalmente caen en el rango BWS 1-3: BWS 3 es aceptable para exposición temporal, BWS 2 puede exponerse con precaución y BWS 1 generalmente no puede exponerse (Ashley-Smith et al., 2002). En lugar de realizar un seguimiento de los cambios a largo plazo con un espectrofotómetro, el micro-desvanecimiento es un método para evaluar la estabilidad relativa entre diferentes puntos en una fotografía o entre diferentes obras de arte (Freeman et al., 2014).

Oddy Testing

The Oddy test identifies commercial materials that off-gas volatile organic compounds (VOCs) that are damaging to collections; avoiding use of these materials prolongs the life of artifacts (Oddy, 1973). The test is widely used within cultural institutions and over the decades museum scientists have modified the experimental design to improve its reliability (Green & Thickett, 1995; Bamberger et al., 1999; Thickett & Lee, 2004; Bradley, 2005; Korenberg et al., 2018; Stephens et al., 2018). VOCs from sulfur-containing products, including leather, wool (Daniels & Ward, 1982), dyes (Oddy, 1973), paints, and pollutants (Palomar et al., 2018; Dandridge, 2005), cause the silver coupons used in the test to tarnish; these same products may negatively impact the photographic image. Organic acids, known to emanate from wood-based boards and papers, fabrics, and some pressure-sensitive adhesives, corrode the lead coupons in the Oddy test and may also damage photographs. In recent years, several groups have used gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to correlate results from the Oddy test to specific VOCs present in commercial materials (Tsukada et al., 2012; Samide et al., 2018).

Photograph Case Studies

A Salted Paper Print by Giacomo Caneva (Italian, 1812-1865)

Giacomo Caneva's portrait of Carlotta Cortudino is a blue-black, high contrast photograph with warm highlights that has all the visual characteristics of a salted paper print (Fig. 2A); however, XRF elemental analysis revealed more information about this print. In addition to silver (Ag), gold (Au) and sulfur (S) are also present in the image (Fig. 2B). The detection of Au indicates that the photograph was toned using a gold salt solution. In the XRF spectra, the Ag characteristic peaks are more intense in the high image

El Oddy test

El test Oddy identifica aquellos materiales comerciales que liberan compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés *volatile organic compounds*) que son dañinos para las colecciones; evitar el uso de estos materiales prolonga la vida de los objetos (Oddy, 1973). El test se ha utilizado ampliamente en instituciones culturales y durante décadas los científicos de los museos han ido modificando el diseño experimental para mejorar su fiabilidad (Green y Thickett, 1995; Bamberger et al., 1999; Thickett y Lee, 2004; Bradley, 2005; Korenberg et al., 2018; Stephens et al., 2018). Los VOCs de productos que contienen azufre, incluido el cuero, la lana (Daniels y Ward, 1982), los tintes (Oddy, 1973), las pinturas y los contaminantes (Palomar et al., 2018; Dandridge, 2005), causan corrosión en las lengüetas de plata utilizadas en la prueba; estos mismos productos pueden afectar a la imagen fotográfica. Los ácidos orgánicos, que se sabe emanan de tableros y papeles a base de madera, telas y algunos adhesivos sensibles a la presión, corroen las lengüetas de plomo en el test Oddy y también pueden dañar las fotografías. En los últimos años, varios grupos han utilizado cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para correlacionar los resultados del test Oddy con VOCs específicos presentes en materiales comerciales (Tsukada et al., 2012; Samide et al., 2018).

Casos de estudio de fotografías

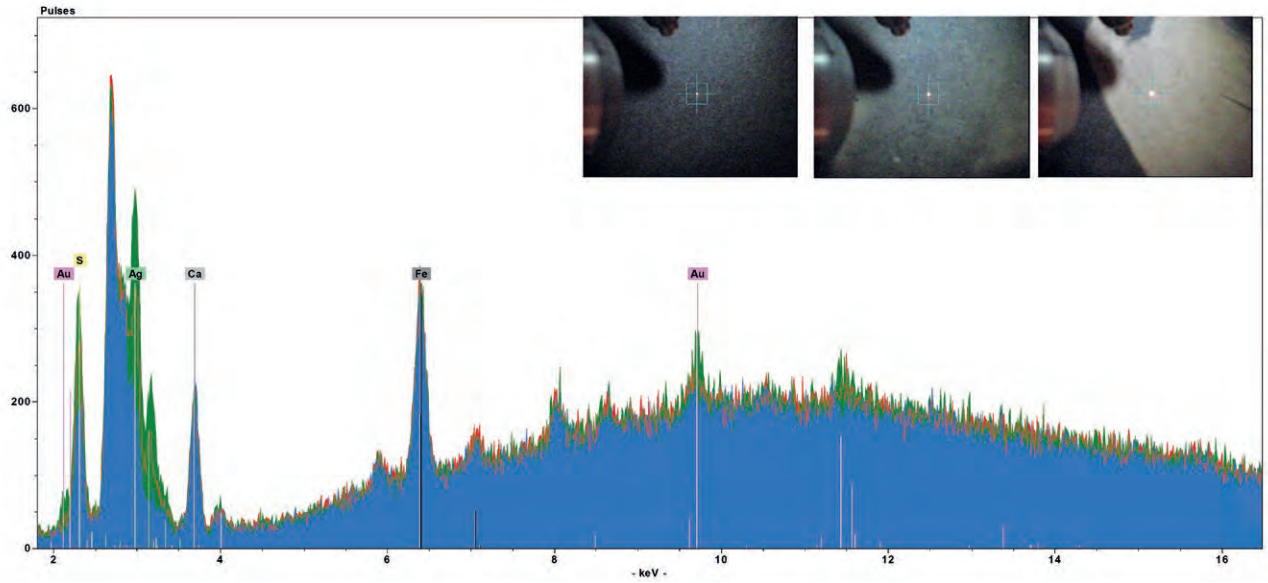
Una impresión de papel a la sal de Giacomo Caneva (italiana, 1812-1865)

El retrato de Carlotta Cortudino de Giacomo Caneva es una fotografía azul-negra de alto contraste con reflejos cálidos que tiene todas las características visuales de una impresión en papel a la sal (Fig. 2A); sin embargo, el análisis elemental de XRF reveló más información sobre esta impresión. Además de la plata (Ag), el oro (Au) y el azufre (S) también están presentes en la imagen (Fig. 2B). La detección de Au indica que la fotografía fue entonada usando una solución de sal de oro.

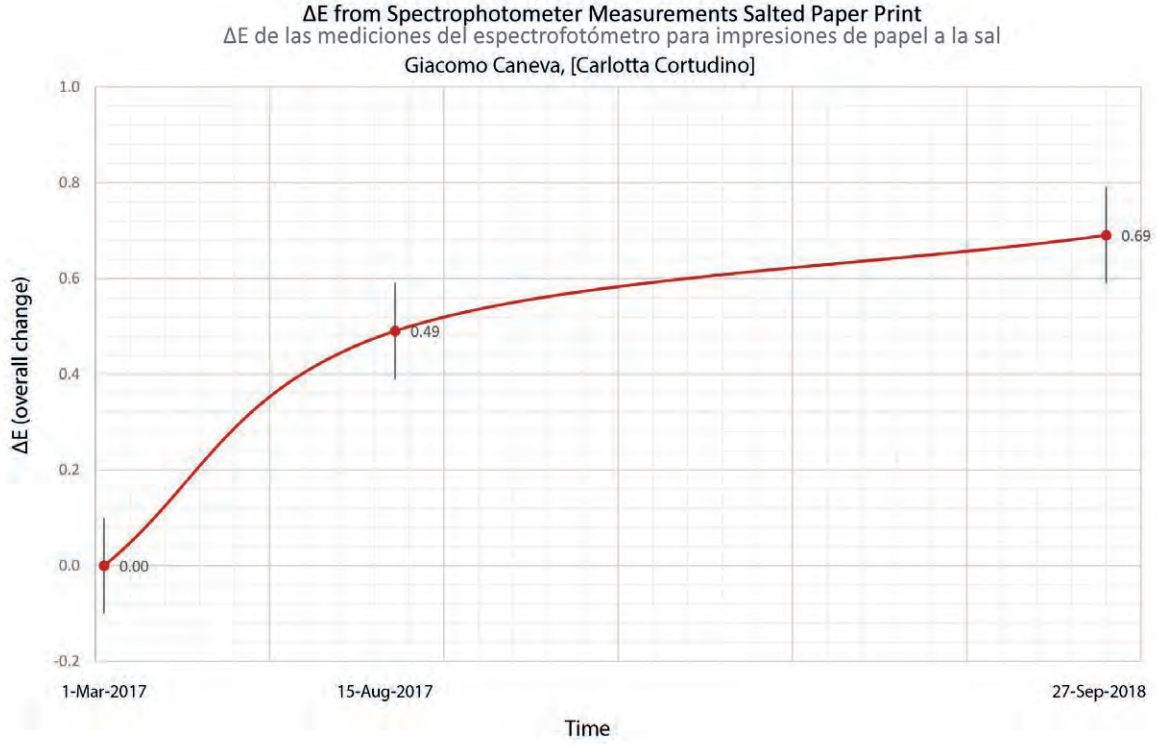
2.A

Figure 2. | A (above). Giacomo Caneva (Italian, 1812–1865, *[Carlotta Cortudino]*, ca. 1852, Salted paper print from paper negative. The Metropolitan Museum of Art, Gilman Collection, Purchase, Joseph M. Cohen Gift, 2005, (2005.100.57). Image courtesy The Metropolitan Museum of Art. **B (next page, above).** XRF spectra acquired in areas of maximum (green trace), medium (red trace), and minimum image density (blue trace). Photomicrographs of the spots where these spectra were acquired are included as insets at the top, from left to right, respectively. **C (next page, below).** Spectrophotometric measurements taken on a medium-density site on the salted paper print shown in A. March 2017 - August 2017 represent an exhibition period and August 2017 - September 2018 represent a storage period.

Figura 2. | A (arriba). Giacomo Caneva (italiano, 1812–1865, [*Carlotta Cortudino*], ca. 1852, Impresión en papel a la sal de un negativo de papel. The Metropolitan Museum of Art, Colección Gilman, Compra, Joseph M. Cohen Gift, 2005, (2005.100.57) Imagen cortesía de The Metropolitan Museum of Art. **B (página siguiente, arriba).** Espectros XRF adquiridos en áreas de densidad de imagen máxima (traza verde), media (traza roja) y mínima (traza azul). Las microfotografías de los puntos donde se adquirieron estos espectros se incluyen como recuadros en la parte superior, de izquierda a derecha, respectivamente. **C (página siguiente, abajo).** Las mediciones espectrofotométricas tomadas en un área de densidad media en la impresión de papel a la sal que se muestran en A; de marzo de 2017 - agosto de 2017 representan un período de exposición y agosto de 2017 - septiembre de 2018 representan el período de almacenamiento.


Pulses
600
400
200
0
Au
S
Ag
Ca
Fe
Au
2
4
6
8
10
12
14
16
- keV -

2.B


ΔE from Spectrophotometer Measurements Salted Paper Print
ΔE de las mediciones del espectrofotómetro para impresiones de papel a la sal
Giacomo Caneva, [Carlotta Cortudino]
ΔE (overall change)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
0.00
0.49
0.69
1-Mar-2017
15-Aug-2017
27-Sep-2018
Time

2.C

density (darker) areas and no peaks due to halides are observed, indicating that the image was fixed (Reilly, 1980; Reilly, 1986; Ware, 1994; Barro et al., 2020).

The presence of S in the portrait was confirmed by acquiring *in-situ* Raman spectra that showed characteristic Ag-S modes. Sulfur in salted paper prints may originate from materials used for toning, poor processing, or exposure to sulfur in the environment (Sessa et al., 2016). It has been proposed that when the Ag/S peak intensity ratio is approximately constant and close to 1 over the entire image, the presence of S is likely due to toning. When these ratios are smaller than 1, S is most likely due to environmental contamination or to residues from thiosulfate fixing (Sessa et al., 2016; Barro et al., 2020). Here, the Ag/S peak intensity ratio is close to 1 all over the image (Fig. 2B). These results, together with the visual appearance of the print, point to S originating from toning rather than environmental contamination (Barro et al., 2020).

During visual analysis, blue pigment particles were observed to be embedded in the paper support of this print. They were identified by Raman spectroscopy as ultramarine blue (Barro et al., 2020). In the nineteenth century, blue pigments were added to paper pulps to counteract the natural yellowing of papers (Herring & Croly, 1856; Prouteaux et al., 1866; Krill, 2002).

In addition to an analysis of the structure of the photograph, several areas of the image were tested using the MFT, which revealed a light sensitivity closest to the more stable BWS 3 (Fig. 3). The same areas were measured with a spectrophotometer prior to and immediately following a 22-week exhibition, then again following 13 months in storage. The graph in Figure 2C plots the ΔE in a medium density area of the image from before exhibition to the end of the storage period. There was a faster

En los espectros de XRF, los picos característicos de Ag son más intensos en las áreas de alta densidad de imagen (más oscuras) y no se observan picos asociados a los haluros, lo que indica que la imagen fue fija (Reilly, 1980; Reilly, 1986; Ware, 1994; Barro et al., 2020).

La presencia de S en el retrato se confirmó mediante espectroscopía Raman *in situ* cuyos espectros mostraban señales características de Ag-S. El azufre en las impresiones de papel a la sal puede provenir de materiales utilizados para el entonado, el procesado deficiente o la exposición al azufre en el ambiente (Sessa, Barro, Centeno, et al., 2016). Cuando la relación Ag / S de intensidad máxima sea aproximadamente constante y cercana a 1 en toda la imagen, es probable que la presencia de S se deba al entonado. Cuando estas proporciones son inferiores a 1, lo más probable es que la presencia de S se deba a contaminación ambiental o residuos de la fijación de tiosulfato (Sessa et al., 2016; Barro et al., 2020). Aquí, la relación de intensidad máxima de Ag / S es próxima a 1 en toda la imagen (Fig. 2B). Estos resultados, junto con la apariencia visual de la impresión, apuntan a que el S se origina debido al entonado en lugar de a la contaminación ambiental (Barro et al., 2020).

Durante el análisis visual, se observó que las partículas de pigmento azul estaban incrustadas en el soporte de papel de esta impresión. Las partículas fueron identificadas por espectroscopía Raman como azul ultramar (Barro et al., 2020). En el siglo XIX, se añadían pigmentos azules a las pulpas de papel para contrarrestar el amarilleo natural de los papeles (Herring y Croly, 1856; Prouteaux et al., 1866; Krill, 2002).

Además de un análisis de la estructura de la fotografía, se estudiaron varias áreas de la imagen usando MFT, lo que reveló una sensibilidad a la luz cercana al BWS 3 más estable (Fig. 3). Las mismas áreas se midieron con un espectrofotómetro antes e inmediatamente después de una exposición de 22 semanas, y luego nuevamente después de 13 meses de almacenamiento. El gráfico de la Figura 2C traza el ΔE en un área de densidad media de la imagen desde antes de la exposición hasta el final del período

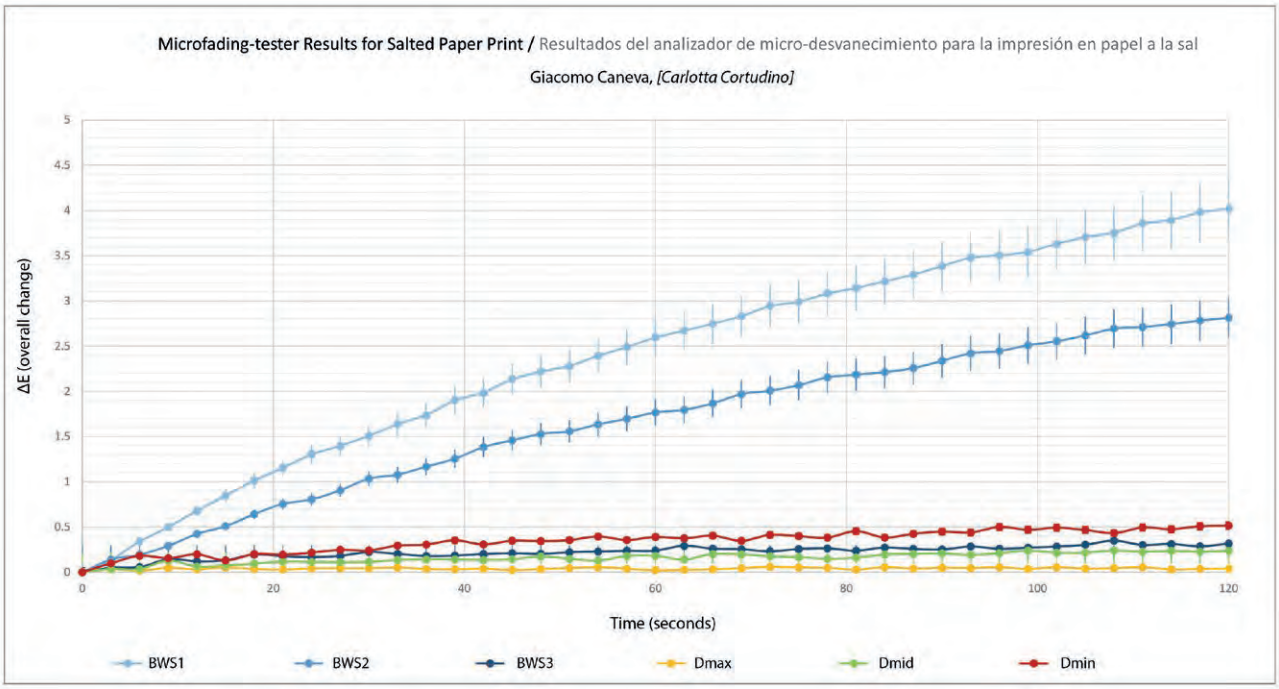


Figure 3 | Microfading-tester results for the salted paper print by Giacomo Caneva, *[Carlotta Cortudino]* (2005.100.57) (Fig. 2A). Three measurement sites in minimum (Dmin), medium (Dmid), and maximum (Dmax) image-density areas are juxtaposed against Blue Wool Standards 1-3 data gathered during the same session. All three test sites have a sensitivity equivalent to BWS 3, indicating that the photograph is less susceptible to light-induced color change.

Figura 3 | Resultados del analizador de micro-desvanecimiento para la impresión en papel a la sal de Giacomo Caneva, [*Carlotta Cortudino*] (2005.100.57) (Fig. 2A). Tres áreas de medición en zonas de densidad de imagen mínima (Dmin), media (Dmid) y máxima (Dmax) yuxtapuestas con los datos de Blue Wool Standards 1-3 recopilados durante la misma sesión. Las tres áreas de medición tienen una sensibilidad equivalente a BWS 3, lo que indica que la fotografía es poco susceptible al cambio de color inducido por la luz.

change rate during exhibition at a light level of 40 lux (dosage: 78,500 lux hours) and average climate conditions of 21°C and 53% relative humidity (RH) followed by a slower change rate when the photograph was housed in dark storage at an average of 21°C and 55% RH. This general trend is consistent across photographic collections, with more rapid change rates observed while on exhibit than during periods of storage. The amount of color shift during the exhibition was, however, well below the JND threshold, which is common for most well-processed photographs.

de almacenamiento. Se observa una tasa de cambio más rápida durante la exposición a un nivel de luz de 40 lux (dosis: 78,500 lux hora) y condiciones climáticas promedio 21°C y 53% de humedad relativa (HR), seguida de una tasa de cambio más lenta cuando la fotografía se colocó en almacenamiento oscuro a un promedio de 21°C y 55% de HR. Esta tendencia general es consistente en todas las colecciones fotográficas, con tasas de cambio más rápidas observadas mientras están en exposición que durante los períodos de almacenamiento. Sin embargo, la cantidad de cambio de color durante la exposición estuvo muy por debajo del umbral JND, que es común para la mayoría de las fotografías bien procesadas.

A Gelatin Silver Print by E.J. Bellocq (American, 1873-1949)

There are times when a photograph may appear to have stability issues based on its appearance. Discoloration of the image material or binder of a print signal that something may be amiss. It may even be discoloration of the verso of the print that indicates the print is unstable. In 2010, visual analysis of a gelatin silver DOP print attributed to E. J. Bellocq that was being considered for exhibition showed strong pink and orange discoloration in the highlights, suggesting that it may not have been fully fixed and therefore was still light sensitive (Fig. 4A). XRF analysis revealed Ag in highlights (low image density areas) (Fig. 4B), another telltale sign that the photograph might still be light sensitive.

The photograph had been displayed between 1993 and 1994 during a multi-venue traveling exhibition, amounting to six months of exposure. Because the photograph was considered an important addition to the proposed exhibition, a decision was made to exhibit the print behind a curtain, which visitors would lift for viewing, significantly reducing its overall light exposure. Weekly visual examinations were conducted in the gallery and spectrophotometer measurements were taken before display and then part way through the exhibition to track any color shifts. There was an understanding that if the data revealed a significant change that the print would be removed from the exhibition.

When a significant color change was measured, the photograph was removed from display (Fig. 5A). In the minimum and medium density areas, the measured changes were just over the JND threshold; the maximum density areas showed less overall change. These observations aligned with expectations for this type of photograph: with remaining light-sensitive silver halides present in greater amounts in the lighter areas, light exposure would have caused the

Impresión en gelatina de plata de E.J. Bellocq (estadounidense, 1873-1949)

Hay ocasiones en las que una fotografía puede parecer tener problemas de estabilidad en función de su apariencia. La decoloración del material de la imagen o el aglutinante de una impresión indican que algo puede estar mal. Incluso se puede observar decoloración del reverso de la impresión que indique que la impresión es inestable. En 2010, el análisis visual de una impresión DOP de gelatina de plata atribuida a E.J. Bellocq que se estaba considerando para exposición reveló una fuerte decoloración rosada y naranja en los reflejos, lo que sugería que era probable que no se hubiera fijado completamente y que por tanto, todavía era sensible a la luz (Fig. 4A). El análisis XRF reveló la presencia de Ag en los detalles (áreas de baja densidad de imagen) (Fig. 4B), otra señal reveladora de que la fotografía aún podría ser sensible a la luz.

La fotografía se había expuesto entre 1993 y 1994 durante una exposición itinerante en varios lugares, acumulando seis meses de exposición. Debido a que la fotografía se consideró una adición importante a la exposición propuesta, se tomó la decisión de exponer la impresión detrás de una cortina, que los visitantes levantarían para verla, reduciendo significativamente su exposición general a la luz. Se llevaron a cabo exámenes visuales semanales en la galería y se tomaron medidas con espectrofotómetro antes de la exposición y a mitad de la muestra para detectar cualquier cambio de color. Se entendió que, si los datos revelaban un cambio significativo, la impresión sería retirada de la exposición.

Cuando se observó un cambio de color significativo, la fotografía se eliminó de la exposición (Fig. 5A). En las áreas de densidad mínima y media, los cambios medidos estuvieron un poco por encima del umbral JND; las áreas de densidad máxima mostraron un cambio general menor. Estas observaciones se compararon con las expectativas para este tipo de fotografía: con haluros de plata fotosensibles restantes presentes en mayores cantidades en las áreas más claras, la exposición a la luz

4.A

4.B

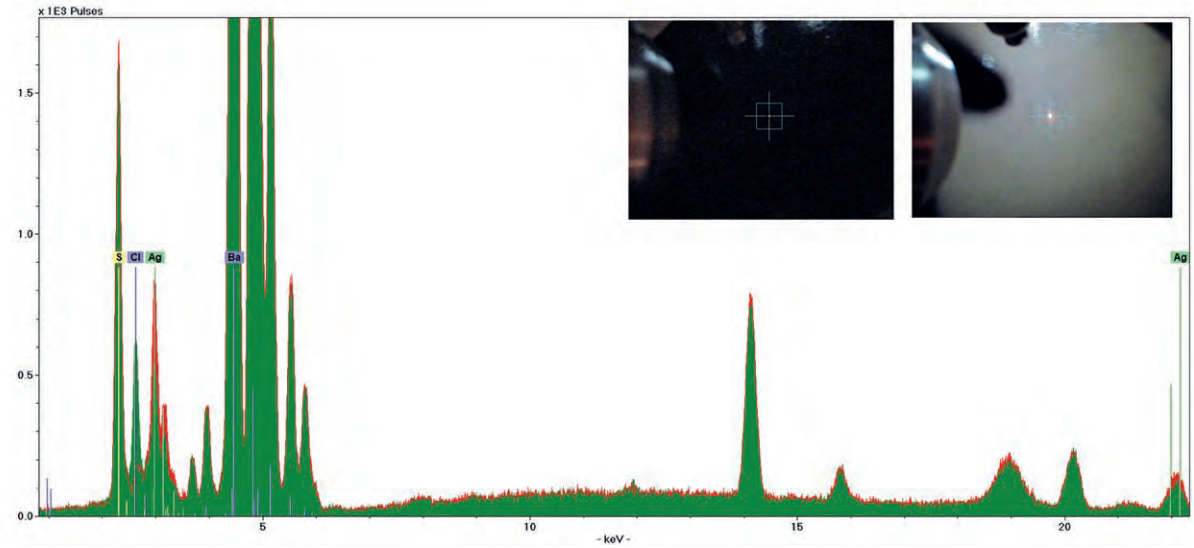
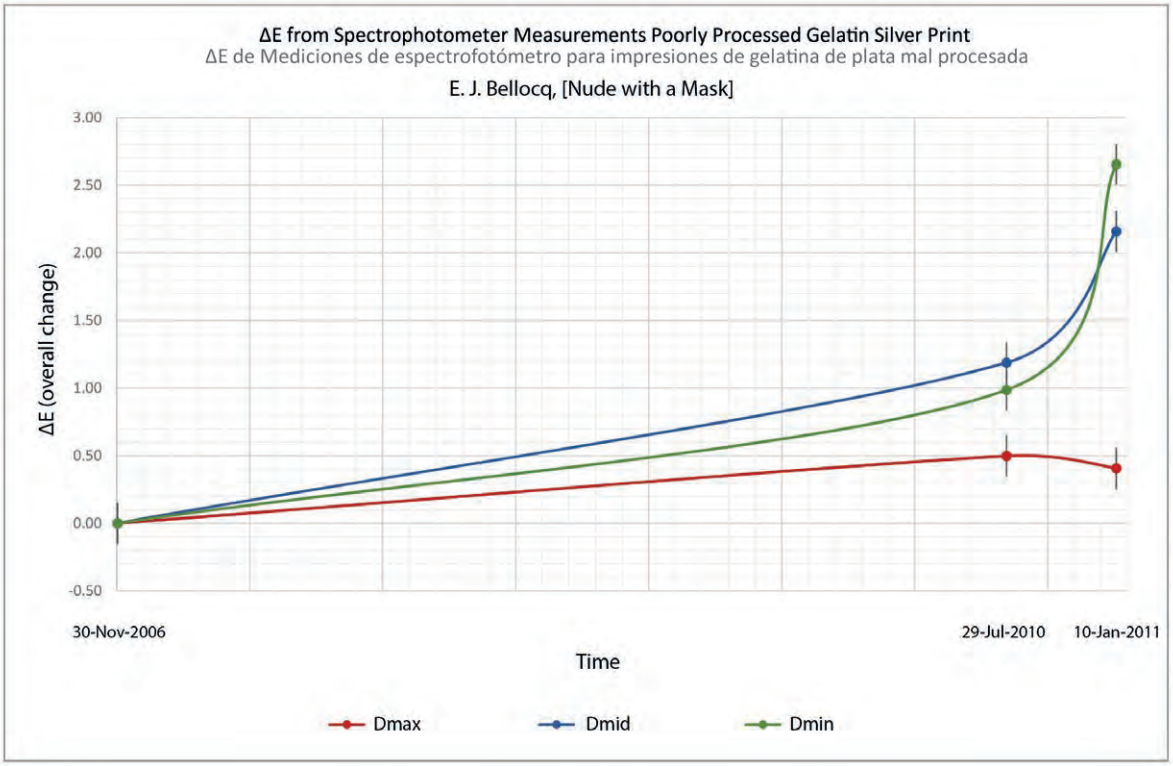


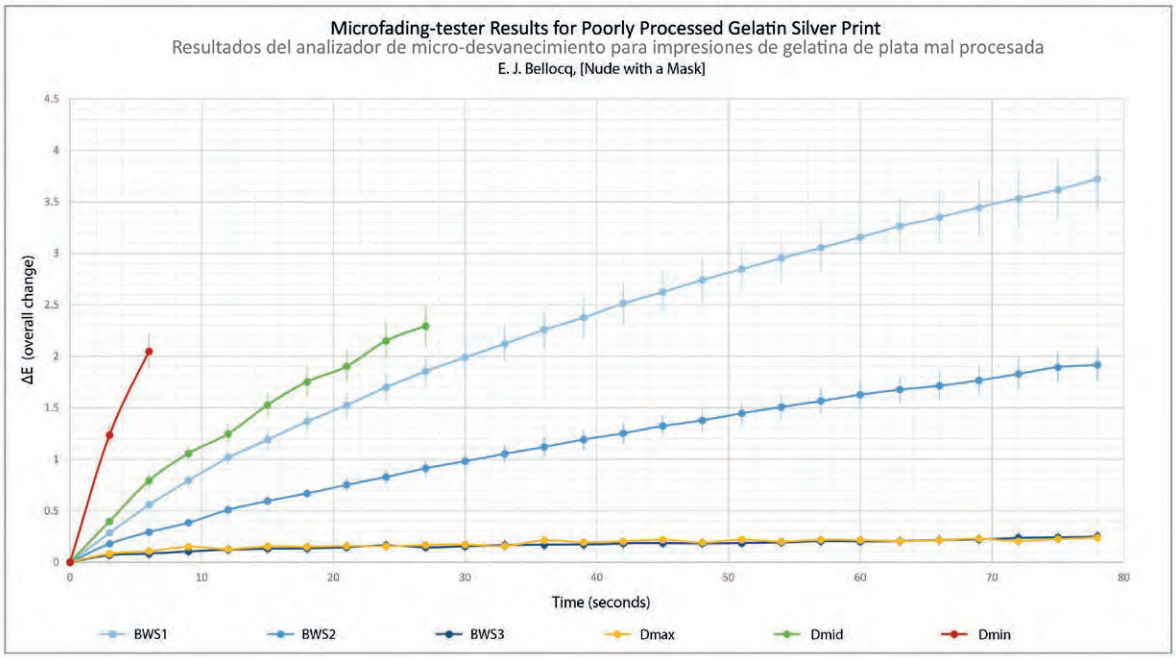
Figure 4 | A. E. J. Bellocq (American, 1873–1949), *[Nude with a Mask]*, ca. 1912, Gelatin silver print from glass negative. The Metropolitan Museum of Art, Gilman Collection, Purchase, Ann Tenenbaum and Thomas H. Lee Gift, 2005, (2005.100.130). Image courtesy The Metropolitan Museum of Art. **B.** XRF spectra acquired in areas of maximum (red trace) and minimum (green trace) image density. Photomicrographs of these spots are included as insets at the top, at left and right, respectively. In the XRF spectra, characteristic peaks for barium (Ba) are shown out of range for the sake of clarity.

Figura 4 | A. E. J. Bellocq (americano, 1873-1949), *[Nude with a Mask]*, ca. 1912, impresión en gelatina de plata a partir de un negativo de vidrio. The Metropolitan Museum of Art, Colección Gilman, Compra, Ann Tenenbaum y Thomas H. Lee Gift, 2005, (2005.100.130). Imagen cortesía de The Metropolitan Museum of Art. **B.** Espectros XRF adquiridos en áreas de densidad de imagen máxima (traza roja) y mínima (traza verde). Las microfotografías de estos puntos se incluyen en recuadros en la parte superior, a la izquierda y a la derecha, respectivamente. En los espectros XRF, los picos característicos del bario (Ba) se muestran fuera de rango para mayor claridad.

5.A


ΔE from Spectrophotometer Measurements Poorly Processed Gelatin Silver Print
ΔE de Mediciones de espectrofotómetro para impresiones de gelatina de plata mal procesada
E. J. Bellocq, [Nude with a Mask]
ΔE (overall change)
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
-0.50
30-Nov-2006
29-Jul-2010
10-Jan-2011
Time
Dmax
Dmid
Dmin

5.B


Microfading-tester Results for Poorly Processed Gelatin Silver Print
Resultados del analizador de micro-desvanecimiento para impresiones de gelatina de plata mal procesada
E. J. Bellocq, [Nude with a Mask]
ΔE (overall change)
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Time (seconds)
BWS1
BWS2
BWS3
Dmax
Dmid
Dmin

formation of printed-out metallic silver, producing the pink discoloration.

As the Museum did not own a MFT prior to exhibition, testing was carried out afterwards. The results made clear the degree of light sensitivity of the photograph (Fig. 5B), with minimum and medium density sites far more sensitive than BWS 1 and the maximum density area closer to BWS 3. These data supported the findings from the spectrophotometer. Had the print been tested with the MFT prior to exhibition, it is likely that a decision would have been made to exclude the photograph from the exhibition altogether. However, the initial XRF analysis played a critical role in prompting extra caution to mitigate exposure during the exhibition.

A Gelatin Silver Print Published by United Press International (March 8, 1975)

There are times when a photograph is assumed to be sensitive but analysis reveals that it is more stable than expected. In the case of a security camera photograph published by United Press

habría causado la formación de una impresión de plata metálica, produciendo la decoloración rosada.

Como el Museo no poseía un MFT antes de la exposición, las pruebas se llevaron a cabo posteriormente. Los resultados dejaron claro el grado de sensibilidad a la luz de la fotografía (Fig. 5B), con áreas de densidad mínima y media mucho más sensibles que BWS 1 y el área de densidad máxima más cercana a BWS 3. Estos datos respaldaron los hallazgos del espectrofotómetro. Si la impresión hubiera sido estudiada con el MFT antes de la exposición, es probable que se hubiera tomado la decisión de excluir la fotografía de la exposición por completo. Sin embargo, el análisis inicial de XRF jugó un papel fundamental al generar información útil para tomar precauciones adicionales y mitigar la exposición durante la muestra.

Una impresión en gelatina de plata publicada por United Press International (8 de marzo de 1975)

Hay ocasiones en las que se supone que una fotografía es sensible, pero el análisis revela que es más estable de lo esperado. En el caso de una fotografía de

Figure 5 | (previous page, above) A. Spectrophotometer measurements taken on minimum (Dmin), medium (Dmid), and maximum (Dmax) image-density sites on a poorly processed gelatin silver developed-out print by E. J. Bellocq (2005.100.130). November 2006 - July 2010 represent a storage period and July 2010 - January 2011 represent an exhibition period. The ΔE for each plot is calculated off the baseline measurement, so the negative trend in the Dmax site suggests that the darkest areas of the print tend to change differently in storage than they do on display. **(previous page, below) B.** Microfading-tester results for a poorly processed gelatin silver developed-out print by E. J. Bellocq (2005.100.130). Three measurement sites in minimum (Dmin), medium (Dmid), and maximum (Dmax) image-density areas are juxtaposed against Blue Wool Standards 1-3 data gathered during the same session. The Dmin and Dmid tests were stopped early due to the rapid change recorded; both are more sensitive than BWS1. The Dmax site is equivalent to BWS3, indicating greater stability than the lighter areas of the print.

Figura 5 | (página anterior, arriba) A. Mediciones del espectrofotómetro tomadas en sitios de densidad de imagen mínima (Dmin), media (Dmid) y máxima (Dmax) en una impresión revelada en gelatina de plata mal procesada por E. J. Bellocq (2005.100.130). Noviembre de 2006 - julio de 2010 representa un período de almacenamiento y julio de 2010 - enero de 2011 representa un período de exhibición. El ΔE para cada gráfico se calcula a partir de la medición de la línea de base, por lo que la tendencia negativa en el área de Dmax sugiere que las áreas más oscuras de la impresión tienden a cambiar de manera diferente durante el almacenamiento en comparación con la exposición. **(página anterior, abajo) B.** Resultados del analizador de micro-desvanecimiento para una impresión revelada de gelatina de plata mal procesada por E. J. Bellocq (2005.100.130). Tres áreas de medición en zonas de densidad de imagen mínima (Dmin), media (Dmid) y máxima (Dmax) se yuxtaponen con los datos de Blue Wool Standards 1-3 recopilados durante la misma sesión. Las pruebas Dmin y Dmid se interrumpieron antes de tiempo debido al rápido cambio registrado; ambas son más sensibles que BWS1. El sitio Dmax es equivalente a BWS3, lo que indica una mayor estabilidad que las áreas más claras de la impresión.

Figure 6 | A. United Press International (American), *[Bank Robber Aiming at Security Camera, Cleveland, Ohio]*, March 8, 1975, Gelatin silver print. The Metropolitan Museum of Art, Twentieth-Century Photography Fund, 2015 (2015.278). Image courtesy The Metropolitan Museum of Art. **B.** XRF spectra acquired in areas of maximum (red trace) and minimum (green trace) image-density, and in the secondary support (grey trace). Photomicrographs of the spots in the maximum and minimum image-density areas where the spectra shown were acquired are included as insets at the top, at left and right, respectively. In the XRF spectra, characteristic peaks for barium (Ba) and calcium (Ca) are shown out of range for the sake of clarity.

Figura 6 | A. United Press International (estadounidense), [*Bank Robber Aiming at Security Camera, Cleveland, Ohio*], 8 de marzo de 1975, impresión en gelatina de plata. The Metropolitan Museum of Art, Fondo de Fotografía del Siglo XX, 2015 (2015.278). Imagen cortesía de The Metropolitan Museum of Art. **B.** Espectros XRF adquiridos en áreas de máxima (traza roja) y mínima (traza verde) densidad de imagen, y en el soporte secundario (trazo gris). Las microfotografías de los puntos en las áreas de densidad de imagen máxima y mínima donde se adquirieron los espectros mostrados se incluyen como recuadros en la parte superior, a la izquierda y a la derecha, respectivamente. En los espectros XRF, los picos característicos del bario (Ba) y el calcio (Ca) se muestran fuera de rango para mayor claridad.

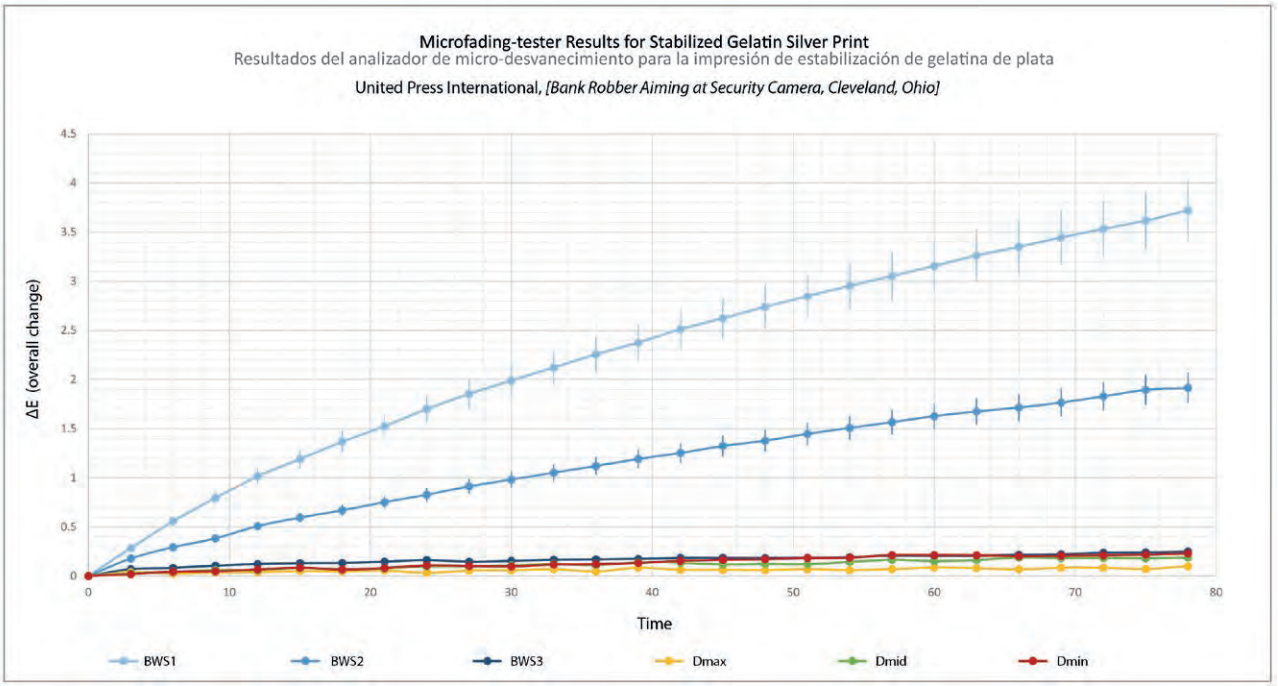


Figure 7 | Microfading-tester results for the gelatin silver stabilization print by United Press International (2015.278) shown in Figure 6A. Three measurement sites in minimum (Dmin), medium (Dmid), and maximum (Dmax) image-density areas are juxtaposed against Blue Wool Standards 1-3 data gathered during the same session. All three test sites have a sensitivity equivalent to BWS3, indicating that the photograph is less susceptible to light-induced color change.

Figura 7 | Resultados del analizador de micro-desvanecimiento para la impresión de estabilización de gelatina de plata de United Press International (2015.278) mostrada en la Figura 6A. Tres áreas de medición en zonas de densidad de imagen mínima (Dmin), media (Dmid) y máxima (Dmax) se yuxtaponen con los datos de Blue Wool Standards 1-3 recopilados durante la misma sesión. Las tres áreas de medición tienen una sensibilidad equivalente a BWS3, lo que indica que la fotografía es poco susceptible al cambio de color inducido por la luz.

International (UPI), dated March 8, 1975. Visual examination revealed the warm brown verso discoloration typical of a stabilization print (Fig. 6A), a gelatin silver print made using an instant processing technique that stabilizes but does not fully fix the print, leaving some light-sensitive silver halides behind (Murphy, 2009). These prints were originally used by press photographers as well as some artists as a quick proof printing method and were not intended to be permanent. XRF analysis of this print revealed the presence of Ag in the highlights (low

una cámara de seguridad publicada por United Press International (UPI), fechada el 8 de marzo de 1975. El examen visual reveló una decoloración marrón cálida en el reverso típica de una impresión de estabilización (Fig. 6A), una impresión de gelatina de plata hecha con un procesamiento instantáneo técnica que estabiliza, pero no fija completamente la impresión, dejando atrás algunos haluros de plata sensibles a la luz (Murphy, 2009). Estas impresiones fueron utilizadas originalmente por fotógrafos de prensa, así como por algunos artistas, como un método rápido de pruebas de impresión y no estaban destinadas a ser permanentes. El análisis

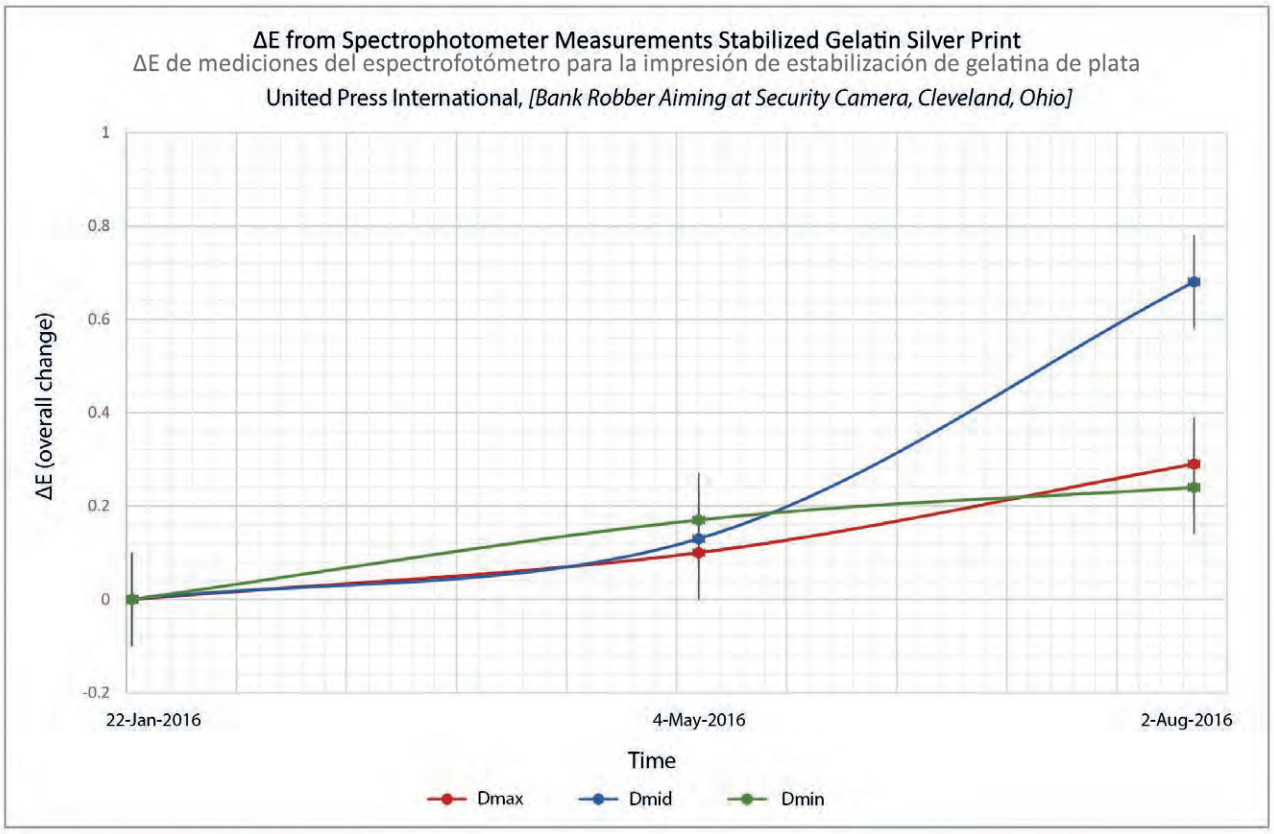


Figure 8 | Spectrophotometer measurements taken on minimum (Dmin), medium (Dmid), and maximum (Dmax) image-density sites on the gelatin silver stabilization print by United Press International (2015.278) shown in Figure 6A. The three data points represent the pre-exhibition baseline, mid-exhibition, and post-exhibition.

Figura 8 | Mediciones del espectrofotómetro tomadas en áreas de densidad de imagen mínima (Dmin), media (Dmid) y máxima (Dmax) en la impresión de estabilización de gelatina de plata de United Press International (2015.278) que se muestra en la Figura 6A. Los tres puntos de datos representan la línea base previa a la exposición, durante la exposición y posterior a la exposición.

image density areas) (Fig. 6B), confirming that it had never been fully fixed.

The print was tested using the MFT, which showed a low level of light sensitivity, corresponding with BWS 3, in all measurement sites (Fig. 7). The decision was made to display it at a low light level (40 lux), without a curtain, with weekly visual examination and spectrophotometric measurement

por XRF de esta impresión reveló la presencia de Ag en los detalles más destacados (áreas de baja densidad de imagen) (Fig. 6B), lo que confirma que nunca se había fijado por completo.

La impresión se estudió utilizando un MFT, que mostró un bajo nivel de sensibilidad a la luz, correspondiente con BWS 3, en todos las zonas en las que se realizó la medición (Fig. 7). Se tomó la decisión de mostrarla a un

part way through the exhibition to track any changes. Like the Bellocq, the print would be removed from display if the mid-exhibition measurements revealed changes that were too great. Halfway through the exhibition, analysis revealed minimal color change had occurred, akin to a well-processed gelatin silver print, so the decision was made to keep the photograph on exhibit. When the ΔE was determined again at the end of the show, some additional color change was noted, but this was well below the JND threshold and very different from what would have been expected of typical stabilization prints, which are considered to be light sensitive (Fig. 8).

The Bellocq and UPI case studies illustrate how color measurements can reveal that an artwork is either more or less susceptible to light-induced color change than expected. In reality, most photographs tend to change very little during normal periods of display under appropriate climate and lighting conditions, with ΔE values smaller than those presented in Figures 2C, 5A, and 8. However, even small changes are significant when considering that light exposure is cumulative and irreversible. Tracking incremental color change with a spectrophotometer, combined with other methods of technical analysis, informs future decisions relevant to long-term preservation efforts.

Materials Testing Case Studies

Single-coated adhesives for housing photographs

A series of single-coated adhesive tapes was Oddy tested to see if they were safe for use in the vicinity of, but not in contact with, photographs. Two questions were posed: "were there tapes that received a permanent rating?", meaning they could be used indefinitely near a print; if not, "were there tapes that did not tarnish the silver coupons used as

nivel de luz bajo (40 lux), sin una cortina, con un examen visual semanal y medición espectrofotométrica a mitad de la exposición para rastrear cualquier cambio. Al igual que el Bellocq, la impresión se retiraría de la muestra si las mediciones durante la exposición revelaban cambios demasiado grandes. A mitad de la exposición, el análisis reveló que se había producido un cambio de color mínimo, similar a una impresión de gelatina de plata bien procesada, por lo que se tomó la decisión de mantener la fotografía en exposición. Cuando se determinó el ΔE nuevamente al final del programa, se percibió un cambio de color adicional, pero estaba muy por debajo del umbral JND y muy diferente de lo que se hubiera esperado de impresiones de estabilización típicas, consideradas sensibles a la luz (Fig. 8).

Los estudios de caso de Bellocq y UPI ilustran cómo las mediciones de color pueden revelar que una obra de arte es más o menos susceptible al cambio de color inducido por la luz de lo esperado. En realidad, la mayoría de las fotografías tienden a cambiar muy poco durante períodos normales de visualización en condiciones climáticas y de iluminación adecuadas, con valores de ΔE más pequeños que los presentados en las Figuras 2C, 5A y 8. Sin embargo, incluso los cambios pequeños son significativos cuando se considera que la exposición a la luz es acumulativa e irreversible. El seguimiento del aumento del cambio de color con un espectrofotómetro, combinado con otros métodos de análisis técnico, proporciona información relevante para futuras decisiones relacionadas con la preservación a largo plazo.

Casos de estudio de ensayos de materiales

Adhesivos de una sola capa para el montaje de fotografías

Se analizaron una serie de cintas adhesivas de una capa utilizando el test Oddy para ver si su uso próximo a las fotografías, pero no en contacto con ellas, era seguro.

Table 1 | Summary of the manufacturer, product name, backing material, adhesive, color, and Oddy test results of a series of single-coated adhesive tapes tested for use in the vicinity of photographs. Permanent (P) means suitable for long-term use near art. Temporary (T) means can be used near art for 3-6 months. Unsuitable (U) means should not be used near art.

Tabla 1 | Resumen del fabricante, nombre del producto, material de soporte, adhesivo, color y resultados de la prueba Oddy de una serie de cintas adhesivas de una sola capa probadas para su uso cerca de fotografías. Permanente (P) significa adecuado para un uso prolongado cerca de objetos artísticos. Los medios temporales (T) se pueden utilizar cerca de la obra de arte durante 3-6 meses. Los medios inadecuados (U) no deben usarse cerca de objetos artísticos.

Manufacturer/ *Fabricante*	Product Name / *Nombre del producto*	Backing Material / *Material de soporte*	Adhesive / *Adhesivo*	Color / *Color*	Copper Oddy Score / *Puntuación de Oddy en cobre*	Silver Oddy Score / *Puntuación de Oddy en plata*	Lead Oddy Score / *Puntuación de Oddy en plomo*	Final Oddy Score / *Puntuación Oddy final*
3M	Scotch® 3650 Long Lasting Storage Packaging Tape / *Cinta de embalaje de larga duración*	Polypropylene / *Polipropileno*	Acrylic / *Acrílico*	Clear / *Transparente*	P	P	T	T
Intertape Polymer Group	530 Utility-Grade Flatback Packaging Tape / *Cinta de embalaje de reverso plano*	Paper / *Papel*	Natural/ synthetic rubber blend	Brown / *Marrón*	U	U	T	U
Klug Conservation	Gummed paper tape / *Cinta de papel engomado*	Bleached cellulose paper / *Papel de celulosa blanqueado*	Potato starch / *Almidón de patata*	White / *Blanco*	P	T	T	T
Lineco	Self-adhesive Frame sealing tape in blue-gray / *Cinta de sellado autoadhesiva para marcos en azul-gris*	Paper and aluminum / *Papel y aluminio*	Acrylic / *Acrílico*	Blue-gray / *Azul-gris*	P	P	P	P
Lineco	Self-adhesive Frame sealing tape in white / *Cinta de sellado autoadhesiva para marcos en blanco*	Paper and aluminum / *Papel y aluminio*	Acrylic / *Acrílico*	White / *Blanco*	T	P	P	T
Lineco	Abaca.sa Paper Hinging Tape / *Cinta de papel para bisagras*	Paper / *Papel*	Acrylic / *Acrílico*	White / *Blanco*	P	P	T	T
Neschen	Filmoplast SH Gummed 'linen' Tape / *Cinta de 'lino' engomado*	Rayon / *Seda artificial*	Acrylic / *Acrílico*	White / *Blanco*	U	U	U	U
ProArt	Black Artist Tape	Paper / Papel	Rubber	Black / *Negro*	U	U	T	U
Shurtape	J-Lar®	Polypropylene / *Polipropileno*	Acrylic / *Acrílico*	Clear / *Transparente*	T	P	U	U
Shurtape	FP-227 high adhesion flatback paper tape	Paper / *Papel*	Rubber	White / *Blanco*	U	U	T	U
Shurtape	CP 631 General Purpose Masking Tape	Paper / *Papel*	Synthetic rubber	White / *Blanco*	U	U	T	U
Specialty Tapes	Framer's Tape II Clear	Polyethylene terephthalate / *Tereftalato de polietileno*	Proprietary / *Patentado*	Clear / *Transparente*	P	P	T	T
Uline	Painter's masking tape, / *Cinta adhesiva de pintor,* S-13752	Paper / *Papel*	Synthetic rubber / *Goma sintética*	Blue / *Azul*	T	T	U	U

sensors to detect damage in the Oddy test?" Table 1 summarizes the thirteen commercially available tapes analyzed in this study. Three tapes were proposed for matting photographs, including Lineco Abaca.sa paper hinging tape, Neschen Filmoplast SH gummed linen tape, and Shurtape J-Lar tape. The remaining ten tapes were proposed for use sealing photographs in packages for exhibition.

The last column of Table 1 shows that, of the three matting adhesives, none received a permanent rating in the Oddy test. Abaca.sa paper hinging tape performed best, with a permanent rating for the copper and silver coupons and a temporary rating for the lead. While off-gassed acids from a tape might be mitigated if buffered boards are used to mount photographs, adhesives receiving a temporary rating overall should only be used in the vicinity of photographs for short periods, up to six months. J-Lar tape received a permanent rating for the silver coupons; however, it failed the Oddy test overall due to corrosion of the lead coupons and was therefore not recommended for use. Filmoplast SH corroded all three coupons and was similarly deemed to be unsuitable for use.

Regarding tapes for packaging photographs, one received a permanent Oddy score, the Lineco self-adhesive frame sealing tape in blue/gray. This tape was therefore deemed acceptable for use in packaging photographs for long periods. Of the remaining nine tapes, three were recommended for use during temporary exhibitions, the Lineco self-adhesive frame sealing tape in white, the 3M Scotch 3650, and the Framer's Tape II. The remaining six tapes were not recommended for use as they failed the Oddy test overall.

Figure 9 highlights the range of corrosion that silver coupons may exhibit following exposure to VOCs during the course of the Oddy test. Figure 9A shows an image of artificially aged

Se plantearon dos preguntas: "¿existen cintas que que hayan sido clasificadas como permanente?", lo que significa que pueden usarse indefinidamente cerca de una impresión; de lo contrario, "¿existen cintas que no oscurezcan las lengüetas de plata que sirven de sensor para detectar daños en el test Oddy?" La Tabla 1 resume las trece cintas comerciales analizadas en este estudio. Se estudiaron tres cintas adhesivas para montar fotografías, incluida la cinta adhesiva de papel para bisagras Lineco Abaca.sa, la cinta adhesiva de lino engomado Neschen Filmoplast SH y la cinta adhesiva Shurtape J-Lar. Las diez cintas adhesivas restantes se usaban para sellar fotografías en sobres para exposición.

La última columna de la Tabla 1 muestra que, de las tres cintas adhesivas de montaje, ninguna recibió una calificación permanente en el test Oddy. La cinta para bisagras de papel Abaca.sa obtuvo los mejores resultados, con una calificación permanente para las lengüetas de cobre y plata y una calificación temporal para el plomo. Si bien los ácidos desprendidos de una cinta pueden mitigarse utilizando paneles con reserva para montar fotografías, los adhesivos que reciben una calificación general temporal solo deben usarse en las proximidades de las fotografías durante períodos cortos, máximo de seis meses. La cinta J-Lar recibió una calificación permanente para las lengüetas de plata; sin embargo, no pasó la prueba Oddy en general debido a la corrosión de las lengüetas de plomo y, por lo tanto, no se recomendó su uso. Filmoplast SH corroyó las tres lengüetas y se consideró igualmente inadecuado para su uso.

En cuanto a las cintas adhesivas para embalaje de fotografías, se obtuvo una puntuación Oddy permanente, para la cinta autoadhesiva de sellado de marcos Lineco en azul/ gris. Por lo tanto, esta cinta adhesiva se considera aceptable para su uso en el embalaje de fotografías durante períodos prolongados. De las nueve cintas restantes, se recomiendan tres para su uso durante exposiciones temporales, la cinta autoadhesiva de sellado de marcos Lineco en blanco, la 3M Scotch 3650 y la Framer's Tape II. No se recomienda el uso de las seis

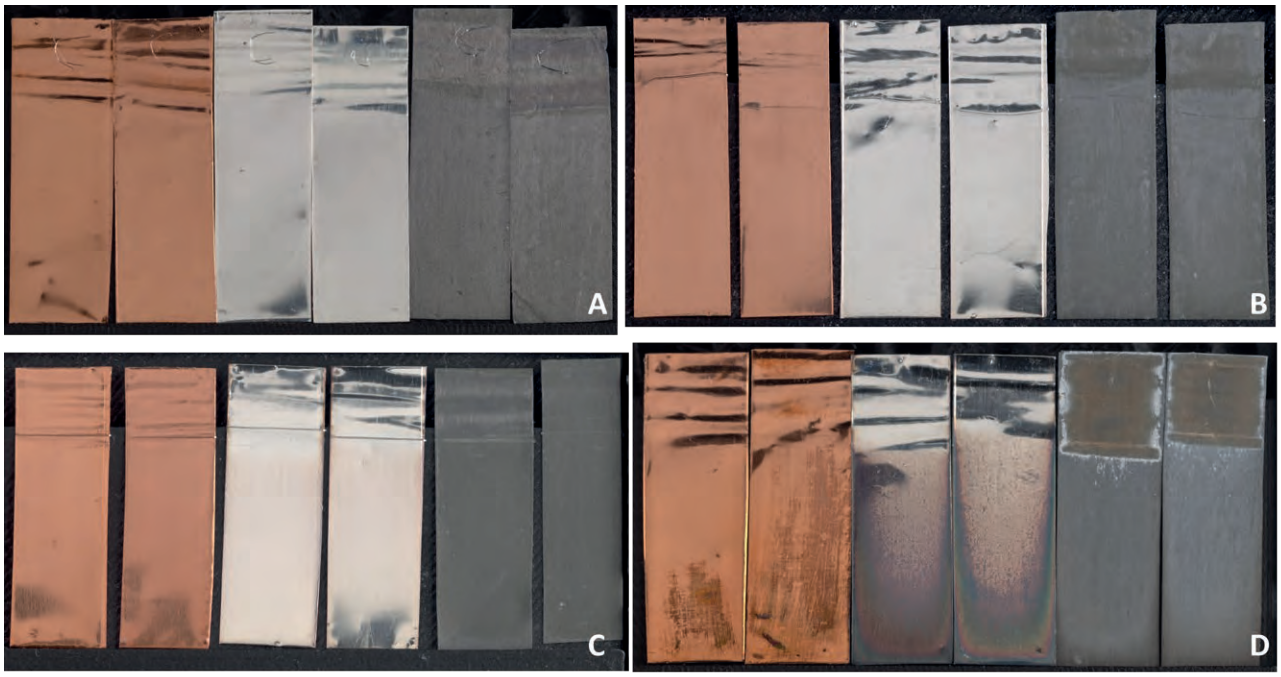


Figure 9 | Photographs of Oddy test coupons artificially aged with single-coated tapes for 28 days at 60°C, followed by silver coupon tarnish assessment and Silver Oddy Score. **A.** Control (no tarnish). **B.** Lineco Abaca.ca paper hinging tape (no tarnish, permanent). **C.** Klug Conservation gummed paper tape (pale purple tarnish, temporary). **D.** Neschen Filmoplast SH (dark purple and rainbow tarnish, unsuitable).

Figura 9 | Fotografías de lengüetas utilizadas durante la prueba Oddy envejecidas artificialmente con cintas de una sola capa durante 28 días a 60 ° C, seguidas de la evaluación de corrosión de la lengüeta de plata y la puntuación del *Silver Oddy Score*. **A.** Control (sin corrosión). **B.** Cinta para bisagras de papel Lineco Abaca.ca (sin corrosión, permanente). **C.** Cinta de papel engomado Klug Conservation (corrosión morado pálido, temporal). **D.** Neschen Filmoplast SH (morado oscuro y corrosión con arco iris, inadecuado).

controls, coupons aged with no commercial material present. As expected, no corrosion was observed. Figure 9B shows coupons artificially aged with Lineco Abaca.sa Paper Hinging tape; here too, the silver was unaffected. Figure 9C shows that silver coupons aged with the Klug gummed paper tape received a temporary score due to a pale purple coating over both coupons. The silver coupons aged with Neschen Filmoplast SH (Fig. 9D) showed dark purple and rainbow tarnishing, warranting an unsuitable score.

cintas adhesivas restantes, ya que fallaron la prueba Oddy en general.

La Figura 9 muestra el rango de corrosión que las lengüetas de plata pueden exhibir tras ser expuesta a VOCs en el transcurso de la prueba Oddy. La Figura 9A muestra una imagen de los controles envejecidos artificialmente, lengüetas envejecidos sin material comercial presente. Como era de esperar, no se observó corrosión. La Figura 9B muestra lengüetas envejecidos artificialmente con cinta Lineco Abaca.sa Paper Hinging; aquí también, la plata no se vio afectada. La Figura 9C

Papers used for matting or mounting photographs

Five black papers were Oddy tested to see whether they were safe for use mounting or matting photographs. Results reported below were specific to the black papers tested; other colored papers from the same manufacturer and product line would likely give different Oddy test results. Table 2 shows that three of the five papers received a permanent rating, meaning they were suitable for use in the vicinity of photographs for long periods. These papers included the Strathmore Artagain drawing paper (Fig. 10B), the Hahnemuhle Antique Endleaf Bugra paper, and the Antique Endleaf paper distributed by Talas (the manufacturer of this paper was not disclosed). The Stonehenge neutral pH paper received a temporary score overall due to slight darkening of the lead coupons (Fig. 10C) and was therefore only suitable for use near photographs for short periods. The Canson Ingres high rag content paper was deemed unsuitable as VOCs from this paper heavily tarnished the silver coupons (Fig. 10D). Two possible sources of silver tarnish could be kraft fibers included in the paper pulp or colorants used to make the paper black as both may contain sulfur. Further work would be necessary to validate either hypothesis.

The overarching goal of Oddy testing materials is to prolong the life of a photograph. It is important to consider not only the changes to the art itself but also the environment around the art as this can accelerate the degradation of photographs. Testing of materials deemed suitable for use near art, even if only for short periods, should be repeated on a biannual basis as manufacturers often modify the composition of materials without alerting customers; these modifications can have a positive or negative impact on collections.

muestra que las lengüetas de plata envejecidas con la cinta adhesiva de papel engomado Klug recibieron una puntuación temporal debido a una capa de color púrpura pálido sobre ambas lengüetas. Las lengüetas de plata envejecidas con Neschen Filmoplast SH (Fig. 9D) mostraron un empañamiento de color púrpura oscuro y arco iris, lo que garantiza una puntuación inadecuada.

Papeles utilizados para montar fotografías

Se estudiaron cinco papeles negros con el test Oddy para ver si eran seguros de usar en el montaje de fotografías. Los resultados reportados a continuación son específicos de los papeles negros estudiados; otros papeles de colores del mismo fabricante y línea de productos probablemente darían resultados diferentes a el test Oddy. La Tabla 2 muestra que tres de los cinco artículos recibieron una calificación permanente, lo que significa que eran adecuados para su uso en las proximidades de fotografías durante períodos prolongados. Estos papeles incluyen el papel de dibujo Strathmore Artagain (Fig. 10B), el papel Hahnemuhle Antique Endleaf Bugra y el papel Antique Endleaf distribuido por Talas (se desconoce el fabricante de este papel). El papel de pH neutro de Stonehenge recibió en general una puntuación temporal debido a un ligero oscurecimiento de las lengüetas de plomo (Fig. 10C) y, por tanto, su uso cerca de fotografías solo es adecuado durante períodos cortos. El papel Canson Ingres de alto contenido de trapo se consideró inadecuado ya que los VOC de este papel oscurecieron en gran medida las lengüetas de plata (Fig. 10D). Dos posibles fuentes de deslustre de la plata podrían ser las fibras kraft incluidas en la pulpa del papel o los colorantes utilizados para hacer que el papel sea negro, ya que ambos pueden contener azufre. Sería necesario seguir investigando para validar cualquiera de las hipótesis.

El objetivo principal de testar los materiales con el test Oddy es prolongar la vida útil de una fotografía. Es importante considerar no solo los cambios en el arte en sí, sino también el entorno que lo rodea, ya que esto puede acelerar la degradación de las fotografías. El estudio

Table 2 | Summary of the manufacturer or distributor, name, color, and Oddy test results of a series of black papers slated for use matting photographs. Permanent (P) means suitable for long-term use near art. Temporary (T) means can be used near art for 3-6 months. Unsuitable (U) means should not be used near art.

Tabla 2 | Resumen del fabricante o distribuidor, nombre, color y resultados de las pruebas Oddy de una serie de papeles negros usados para montar fotografías. Permanente (P) significa adecuado para un uso prolongado cerca del arte. Los medios temporales (T) se pueden utilizar cerca del arte durante 3-6 meses. Los medios inadecuados (U) no deben usarse cerca del arte.

Manufacturer-Distributor/ *Fabricante/Distribuidor*	Product Name/ *Nombre del producto*	Color/ *Color*	Copper Oddy Score / *Puntuación de Oddy en cobre*	Silver Oddy Score / *Puntuación de Oddy en plata*	Lead Oddy Score / *Puntuación de Oddy en plomo*	Final Oddy Score / *Puntuación Oddy final*
Canson Ingres	High rag content, gelatin sized, not acid-free; 100gsm *Alto contenido de trapo, tamaño de gelatina, no libre de ácido; 100 gramos/m²*	Black / *Negro*	P	U	P	U
Hahnemuhle Ingres	Antique Endleaf Bugra paper, #313; 100% alpha cellulose, duo-surface paper; 130gsm *Papel antiguo Endleaf Bugra, n. ° 313; 100% alfa celulosa, papel de doble superficie; 130 g/m²*	Black / *Negro*	P	P	P	P
Stonehenge Paper	Neutral pH buffered with $CaCO_3$; chlorine free; 250gsm *PH neutro tamponado con $CaCO_3$; libre de cloro; 250 g/m²*	Black / *Negro*	P	P	T	T
Strathmore	Artagain drawing paper; 30% acid free, post consumer material; 160gsm *Papel de dibujo Artagain; 30% libre de ácido, material postconsumo; 160 g/m²*	Black / *Negro*	P	P	P	P
Talas	Antique Endleaf paper; acid free; lignin free; minimum of 2% alkaline reserve; 104gsm. *Papel Antique Endleaf; libre de ácido; libre de lignina; mínimo 2% de reserva alcalina; 104 g/m²*	Black / *Negro*	P	P	P	P

Conclusion

Photographs are constantly changing but most prints tend to change relatively little when displayed and stored under appropriate conditions. To assess the relative stability of a photograph, conservators and conservation scientists typically

de los materiales considerados adecuados para su uso cercano al arte, debe repetirse cada dos años, aunque solo sea por períodos cortos, ya que los fabricantes a menudo modifican la composición de los materiales sin alertar a los clientes, y estas modificaciones pueden tener un impacto positivo o negativo en las colecciones.

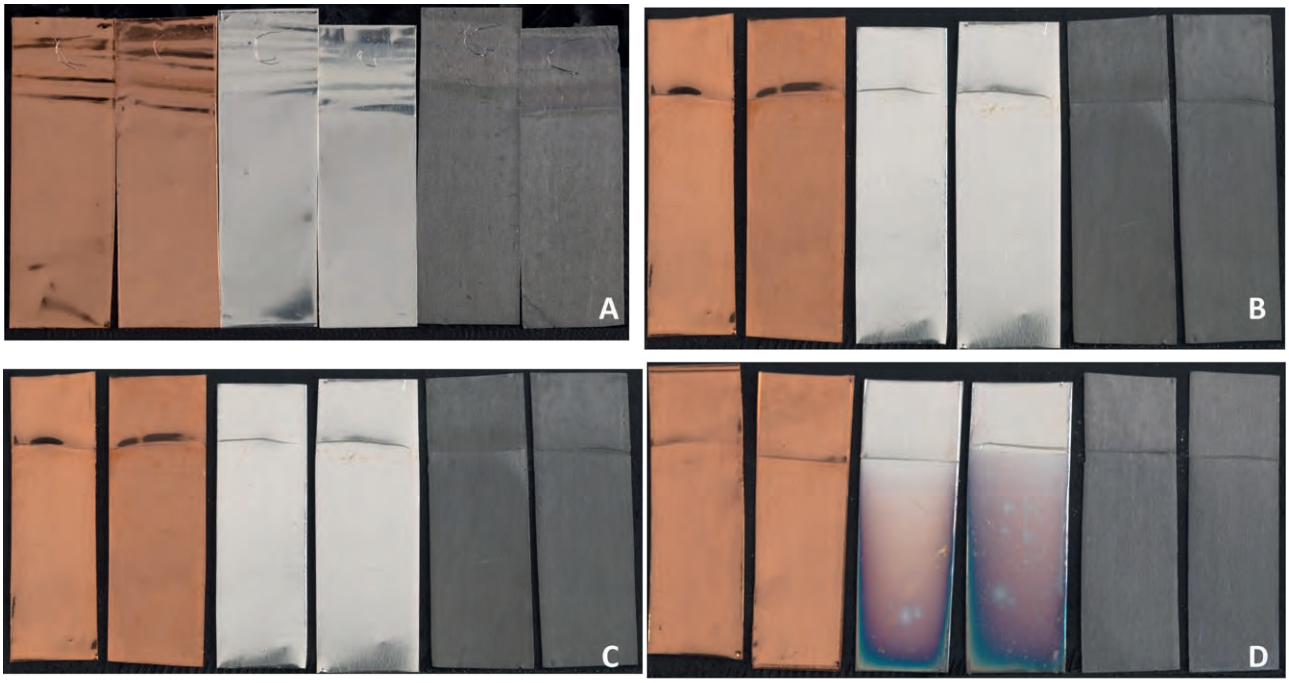


Figure 10 | Photographs of Oddy test coupons artificially aged with black papers for 28 days at 60°C followed by Final Oddy Score. **A.** Control (no score). **B.** Strathmore Artagain drawing paper (permanent). **C.** Stonehenge Neutral pH buffered with $CaCO_3$ paper (temporary). **D.** Canson Ingres High rag content paper (unsuitable).

Figura 10 | Fotografías de lengüetas utilizadas durante la prueba Oddy envejecidas artificialmente con papeles negros durante 28 días a 60°C, acompañadas de la puntuación Oddy final. **A.** Control (sin puntuación). **B.** Papel de dibujo Strathmore Artagain (permanente). **C.** Stonehenge pH neutro tamponado con papel $CaCO_3$ (temporal). **D.** Papel Canson Ingres con alto contenido de trapo (inadecuado).

start by identifying the photographic process and the materials that compose the image and support, but the rate of change depends on how these materials interact with each other, the housing materials, and the surrounding environment.

Based on current knowledge, it is not possible to predict, with an acceptable degree of certainty, how all the variables that rule the interactions of the photographic components, among themselves or with the environment, will play out for a particular photograph during exhibition and storage. Sometimes a photograph may appear stable when

Conclusión

Las fotografías cambian constantemente, pero la mayoría de las impresiones tienden a cambiar relativamente poco cuando se exponen y almacenan en condiciones adecuadas. Para evaluar la estabilidad relativa de una fotografía, los conservadores y los científicos especializados en conservación suelen comenzar por identificar el proceso fotográfico y los materiales que componen la imagen y el soporte, pero la velocidad del cambio depende de cómo estos materiales interactúan entre sí, de los propios materiales y del ambiente circundante.

examined with the naked eye; there are other times when a print appears to be unstable. The only way to be sure is to examine the image more closely.

The analysis of a photograph's materials and techniques is combined with spectrophotometric measurements in the same spots, before, during and after periods of exhibition or storage. These measurements often identify changes before they are detectable by the human eye and may reveal trends in behavior that can help explain how different photographs may change under similar conditions.

The main goal of characterization, measurement of color change, and materials testing is to answer practical questions about how to safely exhibit and store photographic materials. Since changes incurred in photographs over time are cumulative and irreversible, decisions about the use and storage of collections play an important role in the management of this non-renewable resource. Ideal conditions for long-term preservation of photographs would be uninterrupted storage in a cold, dry, and dark environment. However, fine art photographs are intended to be viewed, making light exposure and ambient environmental conditions an unavoidable reality. Preservation efforts must therefore establish an acceptable balance between display and storage; an in-depth understanding of how photographs are affected by their environment is the most effective way to achieve this.

Basándonos en los conocimientos actuales, no es posible predecir, con un grado aceptable de certeza, cómo se desarrollarán todas las variables que rigen las interacciones de los componentes fotográficos, entre ellos o con el entorno, para una fotografía en particular durante su exposición y almacenamiento. A veces, una fotografía puede parecer estable cuando se examina a simple vista; hay otras ocasiones en las que una impresión parece inestable. La única forma de estar seguro es examinar la imagen más de cerca.

El análisis de los materiales y técnicas de una fotografía se puede combinar con mediciones espectrofotométricas de una misma área, antes, durante y después de los períodos de exposición o almacenamiento. Estas mediciones a menudo identifican cambios antes de que sean visibles al ojo humano y pueden revelar tendencias en el comportamiento que pueden ayudar a explicar cómo diferentes fotografías pueden cambiar en condiciones similares.

El objetivo principal de la caracterización, la medición del cambio de color y el testado de materiales es responder a preguntas prácticas sobre cómo mostrar y almacenar materiales fotográficos de manera segura. Dado que los cambios experimentados en las fotografías a lo largo del tiempo son acumulativos e irreversibles, las decisiones sobre el uso y almacenamiento de las colecciones juegan un papel importante en la gestión de este recurso no renovable. Las condiciones ideales para la conservación de fotografías a largo plazo serían el almacenamiento ininterrumpido en un ambiente frío, seco y oscuro. Sin embargo, las fotografías artísticas están concebidas para ser observadas, lo que hace que la exposición a la luz y las condiciones ambientales sean una realidad inevitable. Ello hace que la conservación deba establecer un equilibrio aceptable entre exposición y almacenamiento; la forma más eficaz de lograrlo es haber entendido en profundidad cómo el entorno afecta a las fotografías.

Methods and Experimental Conditions

X-ray fluorescence spectra at specific locations were acquired using a Bruker ARTAX 400, with a Rh tube operated at 50 kV and 700 µA, and flushing He, for a 200 s live time for [*Carlota Cortudino*] and [*Bank Robber Aiming at Security Camera*, Cleveland, Ohio] and 100 s for [*Nude with a Mask*]. Spectra acquired in areas with different image densities, maximum density (Dmax), medium density (Dmid) and minimum density (Dmin), and in the mounts were compared to determine which elements are associated with the image material.

In-situ Raman measurements were done using a Renishaw System 1000 spectrometer configured with a Leica DM LM microscope, using a 785 nm laser line for excitation. The laser beam was focused on the different areas of the photographs placed on the stage of the microscope using a 20x long working distance objective. Neutral density filters were used to set the laser power at the sample to values between 0.5 and 2.0 mW. A 1200 lines/mm grating was used and 20–120 scans were acquired in each spot. The wavenumber stability and the accuracy were checked by recording the Raman spectrum of a silicon wafer (520 cm^{-1}).

Spectrophotometer measurements were taken using X-Rite 968 and X-Rite eXact Advanced handheld reflectance spectrophotometers with 0°/45° internal geometry. The eXact was used in M0 mode. Both instruments have a 4 mm aperture and were used with Standard Illuminant C and a 2° Standard Observer. All readings were taken using a Mylar template with measurement sites marked and cut out. Each complete measurement is the average of five individual measurements taken in succession, lifting and repositioning the instrument between each reading. ΔE_{ab} values were calculated using the 1976 formula.

Métodos y condiciones experimentales

Los espectros de fluorescencia de rayos X en zonas puntuales se obtuvieron con un Bruker ARTAX 400, con un tubo Rh operado a 50 kV y 700 µA, y flujo de He, durante 200 s tiempo de permanencia [*Carlota Cortudino*] y [*Atracador de banco apuntando a cámara de seguridad*, Cleveland, Ohio] y 100 s para [*Desnudo con máscara*]. Los espectros adquiridos en áreas con diferentes densidades de imagen, densidad máxima (Dmax), densidad media (Dmid) y densidad mínima (Dmin), y se compararon los montajes para determinar qué elementos estaban asociados con el material de la imagen.

El análisis *in situ* Raman se realizó con un espectrómetro Renishaw System 1000 acoplado a un microscopio Leica DM LM, utilizando un láser de 785 nm como fuente de excitación. El haz láser se enfocó hacia diferentes áreas de las fotografías colocadas sobre una platina del microscopio usando un objetivo de 20x para una distancia de trabajo larga. Se utilizaron filtros de densidad neutra para ajustar la potencia del láser en la muestra a valores entre 0,5 y 2,0 mW. Se utilizó una rejilla de 1200 líneas/mm y se adquirieron de 20 a 120 escaneos en cada punto. La estabilidad del número de onda y la precisión se comprobaron registrando el espectro Raman de una oblea de silicio (520 cm^{-1}).

Las mediciones de espectrofotometría se tomaron utilizando espectrofotómetros de reflectancia portátiles X-Rite 968 y X-Rite eXact Advanced con una geometría interna de 0°/45°. El eXact se utilizó en modo M0. Ambos instrumentos tienen una apertura de 4 mm y se utilizaron con Standard Illuminant C y un ángulo de 2°. Todas las lecturas se tomaron utilizando una plantilla de Mylar con los puntos de medición marcados y recortados. Cada medición completa es el promedio de cinco mediciones individuales tomadas sucesivamente, levantando y reposicionando el instrumento entre cada lectura. Los valores de ΔE_{ab} se calcularon utilizando la fórmula de 1976.

Microfade testing was performed using the original MFT kit designed by Paul Whitmore and purchased from Newport Oriel (Whitmore et al.,1999). The equipment consists of a xenon arc lamp light source, a digital light controller, UV filter, spectrophotometer, and fiber optic cables arranged in a 0°/45° measurement geometry. Measurements were taken using standard illuminant D65 and 2° standard observer with Control Development Spec32 software. The ΔE_{ab} values were calculated using the 1976 formula. For each test, two measurements were taken in adjacent areas at each site and averaged. The data are presented here juxtaposed against measurements taken on ISO BW1–BW3.

Oddy testing was completed using The Met's latest 3-in-1 protocol (AIC, 2019). Three high purity metal coupons, including copper, silver, and lead, were hung from a 3D printed nylon holder, sealed in a 125 mL Pyrex test jar with 0.5 mL 18 MW water and artificially aged at 60°C for 28 days (Stephens et al., 2018). After incubation, corrosion of test coupons was visually assessed by comparison to control coupons that were aged in the same way but with no tape or paper inside. Coupons that looked similar to the aged controls were rated "permanent". Permanent materials can be used in contact with, or in the vicinity of, artwork for as long as desired. Coupons that displayed a change in color, darkening, small numbers of dark spots, or limited crystal formation were rated "temporary". Temporary materials can be used near, but not in contact with, artwork for up to six months. Coupons that showed severe darkening, color change, or significant crystal formation were rated "unsuitable". Unsuitable materials should not be used near artwork under any circumstance. Individual scores are combined to generate a Final Oddy score. This score is based on the lowest score from all three metals and is

El análisis de micro-desvanecimiento se realizó con un kit MFT original diseñado por Paul Whitmore y comprado a Newport Oriel (Whitmore et al.,1999). El equipo consta de una fuente de luz de arco una lámpara de xenón, un controlador de luz digital, filtro UV, espectrofotómetro y cables de fibra óptica con una geometría de medición de 0°/45°. Las medidas se tomaron usando el estándar de iluminación D65 y un ángulo de observación estándar de 2° con el software Control Development Spec32. Los valores de ΔE_{ab} se calcularon utilizando la fórmula de 1976. Para cada prueba, se tomaron dos mediciones en áreas adyacentes en cada punto y se promediaron. Los datos presentados aquí están yuxtapuestos a las mediciones tomadas en ISO BW1 – BW3.

Los test de Oddy se realizaron utilizando el último protocolo 3 en 1 desarrollado por The Met (AIC, 2019). Se colocaron tres lengüetas de metal de alta pureza, que incluían cobre, plata y plomo, colgando de un soporte de nylon impreso en 3D, y se sellaron en un frasco de prueba Pyrex de 125 mL con 0,5 mL de agua 18 MW y se envejecieron artificialmente a 60°C durante 28 días (Stephens et al., 2018). Después de la incubación, la corrosión de las lengüetas de prueba se evaluó visualmente en comparación con las lengüetas de control que se envejecieron de la misma manera, pero sin cinta ni papel en el interior. Las lengüetas que lucían similares a los controles envejecidos se clasificaron como "permanentes". Los materiales permanentes se pueden usar en contacto con, o cerca de, obras de arte durante el tiempo que se desee. Los cupones que mostraban un cambio de color, oscurecimiento, pequeñas cantidades de manchas oscuras o una formación de cristales limitada se clasificaron como "temporales". Los materiales temporales se pueden usar cerca de obras de arte, pero no en contacto con ellas, hasta un máximo de seis meses. Los cupones que mostraban un oscurecimiento severo, cambio de color o una formación significativa de cristales se clasificaron como "inadecuados". No se deben utilizar materiales inadecuados cerca de obras de arte bajo ninguna circunstancia.

used to guide decisions regarding whether or not to use a material near art.

Aged Oddy test coupons were photographed using a Canon EOS 80D digital camera bolted to a custom-built imaging station. The camera's mirror was held open and an ISO100 setting was used to keep image noise to a minimum. Diffuse lighting illumination was created using a Rosco 12"×12" LitePad HO90 Daylight-Balanced LED Softlight. An ISA Rez Checker color chart was photographed alongside each set of coupons so that raw data photographs could be color-corrected and processed using a standardized procedure in Adobe Lightroom Classic software.

Acknowledgements

The authors are indebted to Lisa Barro, formerly a Photograph Conservator at The Met and currently at Barro Conservation LLC, for carrying out the initial acquisition of some of the spectra using traditional XRF; Andrea Schlather, formerly an Annette de la Renta Fellow at The Met, for her assistance in some of the XRF measurements; as well as Nora Kennedy and Georgia Southworth in the Department of Photograph Conservation at The Met for their support and input.

Oddy testing was supported by the Institute of Museum and Library Services (IMLS) National Leadership Grant [MG-30-16-0083]. Eric Breitung, Alayna Bone, and Isabella Buscarino are thanked for their assistance with this work. The Oddy test information discussed here is intended to be used for general reference and educational purposes only. The Metropolitan Museum of Art does not endorse, approve, or recommend any product. Readers are solely responsible for determining appropriate products and treatment for their individual circumstances.

Las puntuaciones individuales se combinan para generar una puntuación final de Oddy. Esta puntuación se basa en la puntuación más baja de los tres metales y se utiliza para orientar las decisiones sobre si utilizar o no un material cercano a una obra de arte.

Las lengüetas envejecidas con el test Oddy se fotografiaron utilizando una cámara digital Canon EOS 80D sujeta a una estructura personalizada. El espejo de la cámara se mantuvo abierto y se ajustó a ISO100 para mantener el ruido de la imagen al mínimo. La iluminación con luz difusa se creó utilizando una luz suave LED con equilibrio de luz diurna LitePad HO90 de Rosco de 12"×12". Junto con cada conjunto de lengüetas se fotografió una tabla de colores ISA Rez Checker para que las fotografías de datos sin procesar pudieran corregirse y procesarse mediante el procedimiento estándar con el software Adobe Lightroom Classic.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Lisa Barro, anteriormente conservadora de fotografías en The Met y actualmente en Barro Conservation LLC el realizar la adquisición inicial de algunos de los espectros utilizando XRF tradicional; a Andrea Schlather, anteriormente becaria Annette de la Renta en The Met por su ayuda en algunas de las mediciones de XRF; así como a Nora Kennedy y Georgia Southworth del Departamento de Conservación de Fotografías de The Met por su apoyo y sugerencias.

Los test Oddy fueron financiadas por la Beca de Liderazgo Nacional del Instituto de Servicios de Museos y Bibliotecas (IMLS) [MG-30-16-0083]. Se agradece a Eric Breitung, Alayna Bone e Isabella Buscarino por su ayuda. La información de la prueba Oddy que se describe aquí está destinada a ser utilizada únicamente con fines educativos y de referencia general. The Metropolitan Museum of Art no respalda, aprueba ni recomienda ningún material. Los lectores son los únicos responsables de determinar los materiales y el tratamiento adecuados para sus circunstancias particulares.

References | Bibliografía

Abbaspour, M., Daffner, L.A. & Hambourg, M.M. (2014). Object: Photo. Modern photographs: The Thomas Walther Collection 1909–1949 at The Museum of Modern Art. Retrieved July 16, 2020 from https://www.moma.org/interactives/objectphoto/materials/material_analysis.html

American Institute for Conservation (AIC). (2019). *Oddy Test Protocols*. Retrieved September 9, 2020 from https://www.conservation-wiki.com/wiki/Oddy_Test_Protocols

American Institute for Conservation (AIC). (2020). *Oddy Test Results: Exhibition Fabrics*. Retrieved September 9, 2020 from https://www.conservation-wiki.com/wiki/Oddy_Test_Results:_Exhibition_Fabrics

Ashley-Smith, J., Derbyshire, A. & Pretzel, B. (2002). The Continuing Development of a Practical Lighting Policy for Works of Art on Paper and Other Object Types at the Victoria and Albert Museum. In R. Vontobel (Ed.). *ICOM-CC 13th Triennial Meeting Preprints, Rio de Janeiro, 22–27 September 2002* (pp. 3-8). London: James & James.

Bamberger, J.A., Howe, E.G. & Wheeler, G. (1999). A variant Oddy Test Procedure for Evaluating Materials Used in Storage and Display Cases. *Studies in Conservation, 44*(2), 86-90. https://doi.org/10.1179/sic.1999.44.2.86

Barro, L., Sanderson, S., Centeno, S.A. & Saunders, B. (2020). The Exhibition and Characterization of Seven Salted Paper Prints. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1-15. https://doi.org/10.1080/01971360.2019.1696914

Berns, R.S., Billmeyer, F.W. & Saltzman, M. (2000). *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*. New York: Wiley.

Bradley, S. (2005). Preventive Conservation Research and Practice at the British Museum. *Journal of the American Institute for Conservation, 44*(3), 159-173. https://doi.org/10.1179/019713605806082248

Bullock, L. & Saunders, D. (2001). Measurement of Cumulative Exposure Using Blue Wool Standards. *Journal of the Society of Archivists, 22*, 21–26.

Carroll, B.H., Higgins, G.C. & James, T.H. (1986). *Introduction to Photographic Theory: The Silver Halide Process*. Rochester, New York: Eastman Kodak Company.

Čechák, T., Kopecká, I., Trojek, T., Štanzel, T. & Bártová, H. (2015). Application of X-ray Fluorescence in an Investigation of Photographic Heritage. *Radiation Physics and Chemistry, 116*, 8-13. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.05.015

Centeno, S.A., Kennedy, N.W., Romer, G.B., Schlather, A. & Cervera Xicotencatl, A. (2019). Un daguerréotype monster. In S. Pinson (Ed.) *Monumental Journey. The Daguerreotypes of Girault de Prangey* (pp. 112-116). New York and London: The Metropolitan Museum of Art/Distributed by Yale University Press

Centeno, S.A., Meller, T., Kennedy, N.W. & Wypyski, M.T. (2008). The Daguerreotype Surface as a SERS Substrate: Characterization of Image Deterioration in Plates from the Nineteenth-Century Studio of Southworth & Hawes. *Journal of Raman Spectroscopy, 39*(7), 914-921. https://doi.org/10.1002/jrs.1934

Chen, J.J. & Smith, T.J. (2019). Documentation of Salted Paper Prints with a Modified Digital Camera. *Journal of the American Institute for Conservation, 59*(3-4), 271-285. https://doi.org/10.1080/01971360.2019.1643527

Clarke, M.L., McCabe, C. & Maines, C.A. (2014). Unraveling the Modified Surface of the Photographic Paper 'Japine'. *Analytical. Methods, 6*, 147-155. https://doi.org/10.1039/C3AY41630E

Clarke, M.L., McCabe, C., Maines, C.A., Centeno, S.A., Barro, L. & Vila, A. (2015). An Investigation into Japine Platinum Photographs: William Willis's Proprietary Paper. *Journal of the American Institute for Conservation (JAIC), 54*(4), 213-223. https://doi.org/10.1179/1945233015Y.0000000009

Dandridge, P. (2005). The Exhibition of Unlacquered Silver at The Metropolitan Museum of Art. *Journal of the American Institute for Conservation, 44*(3), 175-183. https://doi.org/10.1179/019713605806082257

Daniels, V. & Ward, S. (1982). A Rapid Test for the Detection of Substances which will Tarnish Silver. *Studies in Conservation, 27*(2), 58-60. https://doi.org/10.1179/sic.1982.27.2.58

Derrick, M.R., Stulik, D.C. & Landry, J.M. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute.

Eaton, G.T. (1987). History of Processing and Image Stability. In D.H. Norris and J.J. Gutierrez (Eds.) *Issues in the Conservation of Photographs* (pp. 212-226). Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute.

Freeman, S., Druzik, J., Harnly, M. & Pesme, C. (2014). Monitoring Photographic Materials with a Microfade Tester. In J. Bridgland (Ed.) *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, September 2014* (9 pp.). Paris: International Council of Museums.

Green, L.R. & Thickett, D. (1995). Testing Materials for Use in the Storage and Display of Antiquities—a Revised Methodology. *Studies in Conservation*, *40*(3), 145-152. https://doi.org/10.1179/sic.1995.40.3.145

Grieten, E. & Casadio, F. (2010). X-ray Fluorescence Portable Systems for the Rapid Assessment of Photographic Techniques in Notable Art Collections: The Alfred Stieglitz Collection. *X-Ray Spectrometry*, *39*, 221-229. https://doi.org/10.1002/xrs.1234

Haist, G.M. (1979). *Modern Photographic Processing* (Vol. 1). New York: Wiley.

Hendriks, K.B. (1991). On the Mechanism of Image Silver Degradation. In D.H. Norris & J.J. Gutierrez (Eds.) I*ssues in the Conservation of Photographs* (pp. 227-235). Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute.

Herring, R. & Croly, G. (1856). *Paper & Paper Making, Ancient and Modern* (2nd ed.) London: Longman, Brown, Green, and Longmans.

Howard, D.L., de Jonge, M.D., Paterson, D. & Thurrowgood, D. (2018). Chemical Processing of an Early Salt Print Photograph Revealed with X-ray Fluorescence Elemental Mapping. *Microscopy and Microanalysis*, *24*, 488-489. https://doi.org/10.1017/S1431927618014678

Johnson, C.R., Messier, P., Sethares, W.A., Klein, A.G., Brown, C., Do, A.H., Klausmeyer, P., Abry, P., Jaffard, S., Wendt, H., Roux, S., Pustelnik, N., Van Noord, N., Van Der Maaten, L., Postma, E., Coddington, J., Daffner, L.A., Murata, H., Wilhelm, H., Wood, S. & Messier, M. (2014). Pursuing Automated Classification of Historic Photographic Papers from Raking Light Images. *Journal of the American Institute for Conservation*, *53*(3), 159-70. https://doi.org/10.1179/1945233014Y.0000000024

Kennedy, N.W., Smieska, L., Centeno, S.A. & Ruiz-Molina, M. (2018). A Hidden Photograph by Julia Margaret Cameron. *Metropolitan Museum Journal*, *53*, 162-173. https://doi.org/10.1086/701748

Korenberg, C., Keable, M., Phippard J. & Doyle, A. (2018). Refinements Introduced in the Oddy Test Methodology. *Studies in Conservation*, *63*(1), 2-12. https://doi.org/10.1080/00393630.2017.1362177

Krill, J. (2002). *English Artists' Paper: Renaissance to Regency* (2nd ed., expanded and corrected). New Castle, Winterthur, DE: Oak Knoll Press.

Lavédrine, B., Lavédrine, J., Gandolfo, J.-P., Lavédrine, P., & Monod, S. (2003). *A guide to the Preventive Conservation of Photograph Collections*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.

Lavédrine, B. (2009). *Photographs of the Past: Process and Preservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.

McCabe, C. (Ed.). (2005). *Coatings on Photographs: Materials, Techniques, and Conservation*. Washington, D.C.: American Institute for Conservation.

McClelland, A., Bulat, E., Bernier, B. & Murphy, E.L. (2019). Specular Reflection FTIR: A Non-Contact Method for Analyzing Coatings on Photographs and Other Cultural Materials. *Journal of the American Institute for Conservation*, *59*(2), 123-136. https://doi.org/10.1080/01971360.2019.1660546

McGlinchey, C., Maines, C. & Christensen, M.C. (2005). Chemistry and Analysis of Coating Materials. In C. McCabe (Ed.) *Coatings on Photographs: Materials, Techniques, and Conservation* (1st ed., pp. 22-47). Ardmore PA: The Photographic Materials Group of the American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.

Messier, P. (2008). Les Emulsion industrielles. In A. Cartier- Bresson (Ed.), *Le Vocabulaire technique de la photographie* (pp. 454-456). Paris: Les Editions Marval.

Messier, P. (2011). Photographic Papers in the 20th Century: Methodologies for Research Authentication and Dating. *PAULMESSIER: Conservation of Photographs & Works on Paper*. https://b4671031-ead1-4a4a-9f25-3dd095e9f9d0.filesusr.com/ugd/750e25_d15c2c281198407093eb512139ca226b.pdf. Retrieved July 30, 2020.

Messier, P. (2014). Image Isn't Everything: Revealing Affinities across Collections through the Language of the Photographic Print. In M. Abbaspour, L.A. Daffner, & M. Morris Hambourg (Eds.) *Object: Photo. Modern Photographs: The Thomas Walther Collection 1909–1949. An Online Project of The Museum of Modern Art*. New York: The Museum of Modern Art. http://www.moma.org/interactives/objectphoto/assets/essays/Messier.pdf. Retrieved July 30, 2020.

Messier, P., Baas, V., Tafilowski, D. & Varga, L. (2005). Optical Brightening Agents in Photographic Paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, *44*(1), 1-12. https://doi.org/10.1179/019713605806082392

Murphy, E. (2009). XRF Identification of 20th Century Developer-Incorporated Stabilized Prints. In *Topics in Photographic Preservation* (Vol. 3, pp. 100-109). Washington, DC: American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.

Neblette, C.B. & Sturge, J.M. (1977). *Neblette's Handbook of Photography and Reprography: Materials, Processes and Systems*. New York: Van Nostrand Reinhold.

Oddy, W.A. (1973). An Unsuspected Danger in Display. *Museums Journal*, *73*(1), 27-28.

Ohta, N. & Robertson, A.R. (2005). *Colorimetry: Fundamentals and Applications*. Chichester, West Sussex, England: J. Wiley. https://doi.org/10.1002/0470094745

Palomar, T., Ramirez Barat, B. & Cano, E. (2018). Evaluation of Cleaning Treatments for Tarnished Silver: The Conservator's Perspective. *International Journal of Conservation Science*, *9*(1), 81-90.

Pretzel, B. (1992). Analysis of Comparative Colour Changes Occurring in a Set of 19th Century Photographs by Lady Hawarden. In *Conference Proceedings: The Imperfect Image – Photographs, their Past, Present and Future, Windermere, Cumbria, England* (pp. 165-181). London: Centre for Photographic Conservation.

Prouteaux, A., Lenormand, L.S, Paine, H. & Brown, H.T. (1866). *Practical Guide for the Manufacture of Paper and Boards*. Philadelphia: Henry Carey Baird.

Reilly, J.M. (1980). *The Albumen and Salted Paper Book: The History and Practice of Photographic Printing* (2nd ed., pp. 1840-1895). Rochester, New York: RIT Cary Press.

Reilly, J.M. (1986). *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints*. Rochester, NY: Eastman Kodak Co.

Richardson, C. & Saunders, D. (2007). Acceptable Light Damage – A Preliminary Investigation. *Studies in Conservation*, 52(3), 117-187. https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.3.177

Samide, M.J., Liggett, M.C., Mill, J. & Smith, G.D. (2018). Relating Volatiles Analysis by GC–MS to Oddy Test Performance for Determining the Suitability of Museum Construction Materials. *Heritage Science*, *6*(1), 47-57. https://doi.org/10.1186/s40494-018-0213-2

Sanderson, K. (2015). A Comparative Study of Hand-Held Reflectance Spectrophotometers. In *Topics in Photographic Preservation* (Vol. 16, pp 47-62). Washington, DC: The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.

Sessa, C., Barro, L., Centeno, S.A., Bagán, H., Caró, F. & Garcia, J.F. (2016). Investigation of the Possible Origins of Sulphur in 19th Century Salted Paper Photographs by X-ray Fluorescence Spectroscopy. *X-ray Spectrometry*, *45*, 176-184. https://doi.org/10.1002/xrs.2684

Severson, D.G. (1986). The Effects of Exhibition on Photographs. In *Topics in Photographic Preservation* (Vol. 1, 47-62). Washington, DC: The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.

Shugar, A., Lough, K. & Chen, J.J. (2014). Characterization of a Surface Tarnish Found on Daguerreotypes Revealed under Shortwave Ultraviolet Radiation. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, *1656*, 319-333. https://doi.org/10.1557/opl.2014.706

Stephens, C.H., Buscarino, I. & Breitung, E. (2018). Updating the Oddy Test: Comparison with Volatiles Identified Using Chromatographic Techniques. *Studies in Conservation*, *63*(sup1), 425-427. https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1471887

Stulik, D.C & Kaplan, A. (2012). Application of a handheld XRF Spectrometer in Research and Identification of Photographs. In A.N. Shugar, J.L. Mass, (Eds.). *Handheld XRF for Art and Archaeology* (pp. 75-130). Leuven, Belgium: Leuven University Press. https://doi.org/10.2307/j.ctt9qdzfs.7

Stulik, D.C. & Khanjian, H.P. (2003). Insight into Early Photographic Processes: Quantitative XRF Approach. In H. Townsend, K. Eremin & A. Adriaens (Eds.). *Conservation Science 2002*. Edinburgh, Scotland: Archetype Publications.

Thickett, D. & Lee, L.R. (2004). Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects. *British Museum Occasional Papers*, *111*, 1-30.

Tsukada, M., Rizzo A. & Granzotto, C. (2012). A New Strategy for Assessing off-Gassing from Museum Materials: Air Sampling in Oddy Test Vessels. *AIC Newsletter*, *37*(1), 1-7.

Vila, A. & Centeno, S.A. (2013). FTIR, Raman and XRF Identification of the Image Materials in Turn of the 20th Century Pigment-Based Photographs. *Microchemical Journal*, *106*, 255-262. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.07.016

Vila, A., Centeno, S.A., Barro, L. & Kennedy, N.W. (2013). Understanding the Gum Dichromate Process in Pictorialist Photographs: A Literature Review and Technical Study. *Studies in Conservation*, *58*(3), 176-188. https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000072

Vila, A., Centeno, S.A. & Kennedy, N.W. (2014). A Closer Look at Two Red Pictorialist Photographs by Demachy and Le Bègue. *Metropolitan Museum Studies in Art, Science & and Technology*, *2*, 167-172.

Ware, M. (1994). *Mechanisms of Image Deterioration in Early Photographs: The Sensitivity to Light of W.H.F. Talbot's Halide-Fixed Images* (pp. 1834-1844). London: Science Museum and National Museum of Photography, Film & Television.

Whitmore, P.M., Pan, X. & Bailie, C. (1999). Predicting the Fading of Objects: Identification of Fugitive Colorants through Direct Nondestructive Lightfastness Measurements. *Journal of the American Institute for Conservation*, *38*(3), 395–409. https://doi.org/10.1179/019713699806113420

Whitmore, P.M., Bailie, C. & Connors, S.A. (2000). Micro-Fading Tests to Predict the Result of Exhibition: Progress and Prospects. *Studies in Conservation*, *45*(1), 200–205. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.200

Whitmore, P.M. (2002). Pursuing the Fugitive: Direct Measurements of Light Sensitivity with Micro-Fading Tests. In H.K. Stratis & B.Salvesen (Eds.). *The Broad Spectrum: Studies in the Materials, Techniques, and Conservations of Color on Paper* (pp. 241–44). London: Archetype.

Wilhelm, H. (1981). Monitoring the Fading and Staining of Color Photographic Prints. *Journal of the American Institute for Conservation*, *21*(1), 49-64. https://doi.org/10.1179/019713681806028613

CONSERVATION 360°

CASE STUDIES

CASOS DE ESTUDIO

Detail of some of the deformations of Enterro na Rede with raking light (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto / IFUSP).

Detalle de algunas deformaciones en Enterro na Rede con luz rasante (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto / IFUSP).

CONSERVATION METHODOLOGY AT SÃO PAULO MUSEUM OF ART (MASP)

METODOLOGÍA DE CONSERVACIÓN EN EL MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO (MASP)

Sofia Hennen Rodriguez[a*], Aline Assumpçao[a], Pedro de Campos [b], Elizabeth Kajiya [b], Marcia de Almeida Rizzutto [b], Erik Santos[a], Cecilia Winter[a]
[a]*Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand MASP, Brazil*
[b]*Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brazil*

[*] *sofia.hennen@masp.org.br*

Abstract: The São Paulo Museum of Art (MASP) hosts an impressive collection that also possesses a wide range of conservation issues. The need to study and treat diverse artworks with greater objectivity led to the establishing of a formal three-phase methodology in the conservation studio of the museum. This methodology includes research, discussion and scientific analysis, involving professionals from different areas of specialisation. The methodology creates systematic documentation procedures to register all the features of the object, as well as the treatment steps. The main goal is to encourage interdisciplinary discussions and sharing to improve the quality of the results and to avoid any risks of dissociation or loss of information during conservation treatments. Three selected case studies illustrate this working methodology, which has been successfully applied in the last two years at the MASP's conservation studio.

Key words: Conservation; Interdisciplinarity; Scientific analyses; Decision-making; Methodology.

Resumen: El Museu de Arte de São Paulo (MASP) alberga una impresionante colección que también contiene un amplio rango de problemas de conservación. La necesidad de estudiar y tratar diversas piezas de arte con gran objetividad llevó a establecer una metodología formal de tres fases en el departamento de conservación del museo. Esta metodología incluye investigación, discusión y análisis científico e involucra profesionales procedentes de diferentes áreas de expertizaje. La metodología crea procedimientos de documentación sistemáticos para registrar todas las características del objeto, así como las fases del tratamiento. El objetivo principal es fomentar la discusión interdisciplinar y el intercambio para mejorar la calidad de los resultados y evitar cualquier riesgo de disociación o pérdida de información durante los tratamientos de conservación. Tres casos de estudio seleccionados ilustran esta metodología de trabajo, que se ha aplicado con éxito en los últimos dos años en el estudio de conservación del MASP.

Palabras clave: Conservación, Interdisciplinariedad, Análisis científicos, Toma de decisiones, Metodología.

Introduction

The São Paulo Museum of Art (MASP) hosts a renowned collection of art objects that spans from ancient times to contemporary periods, giving rise to a wide range of conservation issues, as the artworks vary both in technical and stylistic aspects (Magalhaes, 2017; Gorini, 2017). This brings a great responsibility but, as is the case of many museums, MASP has few resources in terms of funds, scientific equipment and staff. However, the need for more in-depth analysis has increased in parallel to the development of the conservation discipline.[1] Thus, the application of interdisciplinary approaches has become essential to conservation methodologies of museums, as "the information from many different analytical techniques can be carefully combined to build a clearer understanding of the structure, evolution and condition of a work of art" (MacBeth, 2012, p. 291). This paper will focus on the establishing and aims of MASP's conservation methodology, using three selected case studies as examples.

A Brief Historical Overview

Development of the conservation programme at MASP followed a slow and challenging path. At the time when conservation treatments began to be carried out in the sixties, the conservation profession was not well established in Brazil[2] and no formal educational training was needed to work in museums. "Traditional" or "craft" restoration was practiced, before modern conservation established

[1] Evolution that is widely described in Philippot, 1990, 1995; Clavir, 1998; Caple, 2000; Muñoz Viñas, 2004; Ainsworth, 2005; Van Laaze, 2013.

[2] In Brazil, the development of conservation as a discipline and the creation of formal university trainings in conservation with a more scientific scope was initiated only in the eighties (Souza, 2008, p. 44). A historical overview explaining the evolution and the difficulties encountered in the conservation discipline in Brazil is given by Rajer (1993).

Introducción

El Museu de Arte de São Paulo (MASP) alberga una reconocida colección de objetos de arte que abarca desde la antigüedad hasta la época contemporánea, dando lugar a una amplia gama de problemas de conservación, ya que las obras de arte varían tanto en aspectos técnicos como estilísticos (Magalhaes, 2017; Gorini, 2017). Esto conlleva una gran responsabilidad, si bien, como sucede muchos museos, el MASP cuenta con pocos recursos a nivel de financiación, equipamiento científico y personal. Sin embargo, la necesidad de análisis más detallados ha aumentado en paralelo al desarrollo de la disciplina de conservación.[1] Por ello, la aplicación de enfoques interdisciplinares resulta esencial para las metodologías de conservación de los museos, ya que "la información de muchas técnicas analíticas diferentes se puede combinar cuidadosamente para construir una comprensión más clara de la estructura, evolución y condición de una obra de arte" (MacBeth, 2012, pág. 291). Este artículo se centrará en los objetivos establecidos y la metodología de conservación de MASP, utilizando tres casos de estudio seleccionados como ejemplos.

Breve resumen histórico

El desarrollo del programa de conservación en MASP ha sido un camino lento y complejo. En el momento en que los tratamientos de conservación comenzaron a realizarse en los años sesenta, la profesión de la conservación no estaba bien establecida en Brasil[2] y no se necesitaba una formación reglada para trabajar en los museos. La restauración "tradicional" o "artesanal" se practicaba antes de que la conservación-restauración

[1] Evolución extensamente descrita en Philippot, 1990, 1995; Clavir, 1998; Caple, 2000; Muñoz Viñas, 2004; Ainsworth, 2005; Van Laaze, 2013.

[2] En Brasil, el Desarrollo de la disciplina de conservación y la creación de formación universitaria formal en conservación con una aproximación más científica se inició en los años ochenta (Souza, 2008, p. 44). El resumen histórico explicando la evolución y las dificultades encontradas en la disciplina de conservación en Brasil es aportado por Rajer (1993).

itself as a distinct profession.[3] Therefore, until the eighties, most of the restoration decisions were made without a scientific approach or critical judgement, resulting in misleading diagnostics and somewhat arbitrary treatment decisions. This did not happen without consequences for the artworks and criticism of the museum.

The first step towards a professional approach to conservation took place in the nineties, when professional conservators were hired, introducing critical approaches and formal procedures into the department's daily activities.[4] Nevertheless, given the museum precedents and the context of the profession in Brazil, along with the museum's lack of funds, the structure of the department became very cautious and moderate, focusing mostly on preventive conservation work and performing only limited or conservative treatments, such as localised consolidation, filling or inpainting. When more significant conservation interventions were necessary, the treatments were assigned to external conservators. For instance, many artworks were sent to foreign museums to be restored as a *quid pro quo* for exhibition loans. Even though these external museums and private studios may have had great experience and excellent practices, this situation — where professionals with different methodologies and backgrounds were treating objects from the collection — made it hard to establish a more coherent approach to decision-making processes and the

moderna se estableciera como una profesión distinta.[3] Por lo tanto, hasta los años ochenta, la mayoría de las decisiones de restauración se tomaron sin un enfoque científico o juicio crítico, lo que resultó en diagnósticos engañosos y decisiones de tratamiento un tanto arbitrarias. Esto no sucedió sin consecuencias para las obras de arte y con la crítica del museo.

El primer paso hacia un enfoque profesional de la conservación-restauración tuvo lugar en la década de los noventa, cuando se contrataron conservadores-restauradores profesionales, que introdujeron enfoques críticos y procedimientos formales en las actividades diarias del departamento.[4] Sin embargo, dados los antecedentes del museo y el contexto de la profesión en Brasil, junto con la falta de fondos del museo, la estructura del departamento se volvió muy cauta y moderada, enfocándose principalmente a trabajos de conservación preventiva y realizando solo tratamientos limitados de conservación, como consolidación localizada, masillado o reintegración. Cuando eran necesarias intervenciones de conservación más relevantes, los tratamientos se asignaban a restauradores externos. Por ejemplo, se enviaron muchas obras de arte a museos extranjeros para ser restauradas como *quid pro quo* de préstamos de exposición. Si bien estos museos externos y estudios privados pueden haber tenido una gran experiencia y excelentes prácticas, esta situación, —donde profesionales con diferentes metodologías y antecedentes trataban los objetos de la colección— hacía difícil establecer un enfoque más coherente en los procesos de toma

[3] About this transition to "modern" conservation, see Philippot, 1990; Dykstra, 1996; Bomford, 2001; Caple, 2000; Ainsworth, 2005; Van Saaze, 2013.

[4] The painting conservation studio was officially established in 1991 (Rajer, 1993). Both the construction of an official conservation laboratory and the employment of trained professional conservators brought to the museum the "scientific" approach that was lacking until then. This allowed the conservation practice of the museum to be formalized and opened.

[3] Sobre esta transición hacia la conservación "moderna", consúltense Philippot, 1990; Dykstra, 1996; Bomford, 2001; Caple, 2000; Ainsworth, 2005; Van Saaze, 2013.

[4] El taller de conservación de pintura se estableció oficialmente en 1991 (Rajer, 1993). Ambos -la construcción de un laboratorio de conservación oficial y la contratación de conservadores profesionales formados- trajo al museo un acercamiento "científico" que estaba ausente hasta ese momento. Esto permitió formalizar y abrir la práctica de conservación del museo.

standardisation of ethical criteria.[5] The practice of performing in-depth scientific analyses and technical art history research before each project also varied, as well as the documentation procedures, which in some cases led to the loss of information and dissociation. No official methodology existed. The approaches were as varied as the subcontractors were diverse.

The absence of methodology also led to some unfortunate cases in which the integrity of an artwork or an ensemble of objects was compromised. The first case study shows how the homogeneity of an ensemble of paintings was jeopardised during past interventions, due to a lack of unity of conservation treatments. Moreover, the case study shows how the absence of standardised documentation, such as systematic photographic registration and detailed reports, resulted in disjointed information.

In the past two decades, along with the evolution of the profession, MASP's conservation department has moved away from the idea of restoration as a craft, towards a scientific professional approach. The work implemented in the past few years is the continuation and consolidation of those practices, with reorganisation of the department, the drafting of manuals, procedures and policies, and the official introduction of a formal working methodology for conservation treatments.

de decisiones y la estandarización de criterios éticos.[5] También varió la práctica de realizar análisis científicos en profundidad e investigación técnica de la historia del arte antes de cada proyecto, así como los procedimientos de documentación, que en algunos casos llevaron a la pérdida de información y disociación. No existía una metodología oficial. Los enfoques fueron tan variados como lo fueron los subcontratistas.

La ausencia de metodología también llevó a algunos casos desafortunados en los que se comprometió la integridad de una obra de arte o un conjunto de objetos. El primer caso de estudio muestra cómo la homogeneidad de un conjunto de pinturas se vio comprometida durante antiguas intervenciones, debido a la falta de unidad de los tratamientos de conservación. Además, el caso de estudio muestra cómo la ausencia de documentación estandarizada, como el registro fotográfico sistemático e informes detallados, resultó en información desarticulada.

En las últimas dos décadas, junto con la evolución de la profesión, el departamento de conservación de MASP se ha alejado de la idea de la conservación-restauración como artesanía, en pro de un enfoque científico profesional. El trabajo implementado en los últimos años es la continuación y consolidación de esas prácticas, con la reorganización del departamento, la elaboración de manuales, procedimientos y políticas, y la introducción oficial de una metodología de trabajo formal para los tratamientos de conservación-restauración.

[5] Over the past decades, the conservation profession has made ethical guidelines and professional standards for designing intervention criteria. This "conservation theory" was shaped by ethical codes, guidelines, controversies, conferences and a growing body of literature, as well as by professional organisations such as the European Confederation of Conservator-Restorers' Organisation (ECCO), the International Council of Museums Committee for Conservation (ICOM-CC), the American Institute for Conservation (AIC), among others (Van Saaze, 2013, p. 47).

[5] A lo largo de las últimas décadas, la profesión de la conservación-restauración ha creado guías éticas y estándares profesionales para diseñar criterios de intervención. Esta "teoría de la conservación-restauración" tomó forma a partir de los códigos éticos, guías, controversias, conferencias y un creciente corpus de literatura, además de por organizaciones profesionales como the European Confederation of Conservator-Restorers' Organisation (ECCO), the International Council of Museums Committee for Conservation (ICOM-CC), the American Institute for Conservation (AIC), entre otras (Van Saaze, 2013, p. 47).

Defining a Formal Conservation Methodology

First, conservation treatments are divided in two types: "one-off treatments" and "comprehensive projects". The first category concerns artworks that have a good general conservation condition, but present localised, small and straightforward problems to solve (for instance, minor losses and lifting limited to a localised area). The interventions are mainly conservative, discrete or specific (such as local structural repair, consolidation or inpainting) and initially do not require further research or discussion.

The category of "comprehensive projects" concerns the study and conservation of highly damaged or complex artworks and may include as much research and discussion as practical work. Usually, artworks with a significant value, such as masterpieces by renowned artists, are also in this category, even when they present problems that can be simple to solve. This is due to the significant impact an intervention may have for a public that is used to seeing an artwork in a certain way; a simple cleaning can lead to controversy when it produces visual changes to a highly prized artwork.[6] In these cases, interdisciplinary discussions and research help to support and justify decisions made by conservators. Furthermore, comprehensive projects offer a privileged opportunity to study the object, improving the knowledge of the artwork and the artist's procedures, materials, tools and gestures, and enables the gathering of information about the object's conservation-restoration history (Marvelde te, 1999;

[6] Controversies and public scandals are just some of the consequences that conservation treatments can cause. As Van Saaze (2013, p. 43) explains, conservation is a "high risk" activity as it can also produce a loss of reputation, lawsuits, a devaluation of the monetary or the felt value of artworks and the expulsion of people held responsible for supposed mistakes. Concerning historical "controversies" see also Dykstra, 1996; Périer-d'Ieteren, 2003; Muñoz Viñas, 2004; Hackney, 2013.

Definición de una metodología de conservación formal

En primer lugar, los tratamientos de conservación se dividen en dos tipos: "tratamientos puntuales" y "proyectos integrales". La primera categoría se refiere a obras de arte que tienen un buen estado de conservación general, pero presentan problemas localizados, pequeños y sencillos de resolver (por ejemplo, pérdidas menores y levantamientos limitados a un área localizada). Las intervenciones son principalmente de conservación, discretas o específicas (como reparación estructural local, consolidación o reintegración pictórica) e inicialmente no requieren más investigación o discusión.

La categoría de "proyectos integrales" se refiere al estudio y conservación-restauración de obras de arte complejas o muy dañadas y puede incluir tanto investigación y discusión como trabajo práctico. Por lo general, las obras de arte con un valor significativo, como las obras maestras de artistas de renombre, también se encuentran en esta categoría, incluso cuando presentan problemas que pueden ser fáciles de resolver. Esto se debe al impacto significativo que puede tener una intervención para un público que está acostumbrado a ver una obra de arte de cierta manera; una simple limpieza puede generar controversias cuando produce cambios visuales en una obra de arte muy apreciada.[6] En estos casos, el dialogo e investigación interdisciplinar ayuda a respaldar y justificar las decisiones tomadas por los conservadores-restauradores. Además, los proyectos integrales ofrecen una oportunidad privilegiada para estudiar el objeto, mejorando el conocimiento de la obra de arte y los procedimientos, materiales, herramientas

[6] Las controversias y los escándalos públicos son solo algunas de las consecuencias que los tratamientos de conservación pueden provocar. Como explica Van Saaze (2013, p. 43), la conservación-restauración es una actividad de "alto riesgo" ya que puede causar incluso la pérdida de reputación, demandas, la devaluación del valor económico o la pérdida del valor sentimental y la expulsión de las personas responsables de los supuestos errores. En relación con las "controversias" históricas véase también Dykstra, 1996; Périer-d'Ieteren, 2003; Muñoz Viñas, 2004; Hackney, 2013.

Caple, 2000). For these cases, a three-phase methodology was created at MASP, based on the working methods from the Belgian Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA).[7] Depending on the type of object and its complexity, a conservator or a team of conservators is assigned to be responsible for all the phases.

The first phase encompasses all the research, analyses and examination necessary to produce a comprehensive preliminary study. Indeed, it has become indispensable to enhance the knowledge of the object, by understanding the creative process, fabrication technique and material history, as well as its condition, through identifying and mapping all the alterations. The opportunity to include a systematic analytical approach has been possible thanks to partnerships established with external scientific teams from Brazilian universities, who perform the analyses in-situ, at MASP's conservation studio. This environment enables interdisciplinary discussions that can lead to academic research and, thanks to portable equipment, transportation of the artworks outside the museum is avoided, which is preferable in terms of risk management and budget. MASP's main partner is the Institute of Physics of the University of São Paulo (IFUSP), which is in charge of the analyses, with appropriate analytical techniques to undertake comprehensive projects, such as multiband imaging techniques (visible and raking light, ultra violet-induced visible luminescence (UVL) and infrared reflectography (IRR)), radiography and X-ray fluorescence spectrometry

[7] KIK-IRPA is a Belgian federal scientific Institution that has as its main goal the scientific study and conservation of national cultural heritage (Royal Institute of Cultural Heritage, 2020). It was one of the first institutions to develop a multidisciplinary work projects, established by Paul Coremans, allowing art historians, photographers, chemists, physicians and conservators to work together on cultural heritage projects. KIK-IRPA also had a fundamental role in introducing scientific approaches to the conservation field (Dubrunfaut, 1975; Deneffe & Vanwijnsberghe, 2015). The author of this paper was trained by KIK-IRPA's professionals and did a fellowship in the Department of Conservation-Restoration of Paintings in 2016-2017.

y gestos del artista, y permite recopilar información sobre la historia de conservación-restauración del objeto (Marvelde te, 1999; Caple, 2000). Para estos casos, se creó una metodología de tres fases en MASP, basada en los métodos de trabajo del Real Instituto Belga de Patrimonio Cultural (KIK-IRPA).[7] Según el tipo de objeto y su complejidad, se asigna un conservador o un equipo de conservadores para que se encargue de todas las fases.

La primera fase abarca toda la investigación, análisis y examen necesarios para producir un estudio preliminar completo. De hecho, se ha vuelto indispensable mejorar el conocimiento del objeto, a través de entender el proceso creativo, la técnica de fabricación y la historia material, así como su estado de conservación, a través de la identificación y mapeo de todas las alteraciones. La oportunidad de incluir un enfoque analítico sistemático ha sido posible gracias a las alianzas establecidas con equipos científicos externos de universidades brasileñas, que realizan los análisis *in situ*, en el estudio de conservación del MASP. Este entorno permite discusiones interdisciplinares que pueden conducir a la investigación académica y, gracias a los equipos portátiles, se evita el transporte de las obras de arte fuera del museo, lo que es preferible en términos de gestión de riesgos y presupuesto. El socio principal de MASP es el Instituto de Física de la Universidad de São Paulo (IFUSP), que se encarga de los análisis, con técnicas analíticas adecuadas para emprender proyectos integrales, como técnicas de imagen multibanda (luz visible y rasante, inducida por ultravioleta luminiscencia visible (UVL) y reflectografía

[7] KIK-IRPA es una institución científica federal belga cuyo objetivo principal es el estudio científico y la conservación del patrimonio cultural (Royal Institute of Cultural Heritage, 2020). Fue una de las primeras instituciones en desarrollar proyectos de trabajo multidisciplinarios, establecidos por Paul Coremans, permitiendo a historiadores del arte, fotógrafos, químicos, físicos y conservadores trabajar conjuntamente en proyectos de patrimonio cultural. KIK-IRPA tiene un papel fundamental en la introducción de la perspectiva científica en la disciplina de conservación. (Dubrunfaut, 1975; Deneffe & Vanwijnsberghe, 2015). La autora de este ensayo se formó con profesionales de KIK-IRPA y realizó unas prácticas profesionales en el Departamento de Conservación y Restauración de Pintura en 2016-2017.

(XRF).[8] However, depending on the issues raised by the research, other analyses could be performed, including Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and micro-sampling analysis for polarised light microscopy (PLM). Scientific analyses are coupled with close examination by the conservation staff.

The second phase aims to interpret and discuss the information gathered in order to produce a preliminary report with the results of the research. This document must contain all the "material" and "non-material" arguments, as defined by Appelbaum,[9] which will justify the treatment proposal. The "material" arguments consider the physical reality of an object (the physical alterations). The "non-material" arguments contemplate the aesthetic and other non-material attributes; for example, different values may be relevant when choosing a conservation treatment, such as the value from use or the rarity. The report also includes recommendations for the conservation materials and treatment techniques that need to be "the most permanent, stable and sustainable" (Appelbaum, 2007, pp. 315-349), as well as to provide increased durability and long-term efficacy of the interventions. Furthermore, the document should address preventive conservation recommendations, incorporating measures for long-term preservation and

infrarroja (IRR)), radiografía y espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF).[8] Sin embargo, dependiendo de los problemas planteados por la investigación, se podrían realizar otros análisis, incluida la espectroscopía Raman, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis de micromuestreo para microscopía de luz polarizada (PLM). Los análisis científicos van acompañados de un examen minucioso por parte del personal de conservación.

La segunda fase tiene como objetivo interpretar y debatir la información recopilada con el fin de producir un informe preliminar con los resultados de la investigación. Este documento debe contener todos los argumentos "materiales" y "no materiales", según la definición de Appelbaum,[9] que justificarán la propuesta de tratamiento. Los argumentos "materiales" consideran la realidad física de un objeto (las alteraciones físicas). Los argumentos "no materiales" contemplan los atributos estéticos y otros atributos no materiales; por ejemplo, diferentes valores pueden ser relevantes al elegir un tratamiento de conservación, como el valor de uso o la rareza. El informe también incluye recomendaciones para los materiales de conservación y las técnicas de tratamiento que deben ser "las más permanentes, estables y sostenibles" (Appelbaum, 2007, pp. 315-349), así como para proporcionar una mayor durabilidad y eficacia a largo plazo de las intervenciones. Además, el documento debe abordar las recomendaciones de conservación preventiva, incorporando medidas para la preservación

[8] Selection made according to the possibilities of IFUSP and based on the recommendations found in scientific literature (Barrett & Stulik, 1996; Gonzalez, 2004; MacBeth, 2012; Picollo et al., 2019).

[9] The preliminary study and the strategy for a treatment proposal are drawn mainly from the six "first steps" described in the methodology established by Appelbaum (2007): characterise the object, reconstruct a history of the object, determine the ideal state for the object, decide on a realistic treatment, choose the treatment methods and materials, and prepare the pre-treatment documentation. Further approaches that influence our intervention criteria can be found in other theoreticians literature include: the historical and aesthetical duality of Brandi (2011); the "act of criticism" of Philippot (1995, 1996); the revelation, investigation and preservation balance of Caple (2000); the "symbolic value" and the ethical adaptability of the "new" conservation theory of Muñoz Viñas (2004).

[8] Selección realizada en relación con las posibilidades de IFUSP y basadas en las recomendaciones encontradas en la literatura científica. (Barrett & Stulik, 1996; González, 2004; MacBeth, 2012; Picollo et al., 2019).

[9] El estudio preliminar y la estrategia para una propuesta de tratamiento se diseñan principalmente siguiendo los seis "primeros pasos" descritos en la metodología establecida por Appelbaum (2007): caracterizar el objeto, reconstruir la historia del objeto, determinar el estado ideal del objeto, decidir un tratamiento realista, escoger los métodos y materiales para el tratamiento, y preparar la documentación pre-tratamiento. Otros enfoques que influyen nuestros criterios de intervención pueden ser encontrados en la literatura de otros teóricos como: la dualidad histórica y estética de Brandi (2011); el "acto de opinar" de Philippot (1995, 1996); el equilibrio entre la revelación, investigación y preservación de Caple (2000); el "valor simbólico" y la adaptabilidad ética de la "nueva" teoría de la conservación de Muñoz Viñas (2004).

protection from possible future threats to the object (Appelbaum, 2007, p. 295).

This information is presented to an interdisciplinary group of professionals, ideally including museum staff, curators, art historians, the scientists who performed the analyses, and other specialists, in order to create a scientific committee.[10] During the presentation, the treatment proposal is discussed and decided upon together. Then, the conservators in charge, a representative curator and the director of the museum officially certify the proposal, signing a formal document.

The scientific committee can be composed of different professionals, depending on the object's characteristics. At least one external specialist is included when artworks have particular issues, techniques, or hold great heritage value. External conservators participate in the diagnosis and decision-making processes, and, if the budget allows, even in the treatment itself. For the first case study considered in this paper (three oil paintings on canvas support by the Brazilian painter Candido Portinari), the committee was composed of professionals from other local institutions specialised in Brazilian art; for the evaluation of the treatment, two conservators with great experience in the painter's work were hired. In the case of European artworks, European specialists were involved: the second case study is an Italian polychromed wood sculpture and the third case study is an oil painting on a copper support by the Italian painter Carlo Saraceni.

a largo plazo y la protección de posibles amenazas futuras al objeto (Appelbaum, 2007, p. 295).

Esta información se presenta a un grupo interdisciplinar de profesionales que idealmente debe incluir personal del museo, comisarios, historiadores del arte, los científicos que realizaron los análisis y otros especialistas, para crear un comité científico.[10] Durante la presentación, la propuesta de tratamiento se discute y se decide en conjunto. Luego, los conservadores-restauradores responsables, un comisario representante y el director del museo certifican oficialmente la propuesta, firmando un documento formal.

El comité científico puede estar compuesto por diferentes profesionales, dependiendo de las características del objeto. Se incluye al menos un especialista externo cuando las obras de arte tienen problemas o técnicas particulares o tienen un gran valor patrimonial. Conservadores-restauradores externos participan en los procesos de diagnóstico y toma de decisiones y, si el presupuesto lo permite, incluso en el tratamiento en sí. Para el primer caso de estudio considerado en este trabajo (tres óleos sobre lienzo del pintor brasileño Cándido Portinari), el comité estuvo compuesto por profesionales de otras instituciones locales especializadas en arte brasileño; para la evaluación del tratamiento se contrató a dos conservadores con gran experiencia en la obra del pintor. En el caso de las obras de arte europeas, participaron especialistas europeos: el segundo caso de estudio es una escultura italiana de madera policromada y el tercer caso de estudio es una pintura al óleo sobre un soporte de cobre del pintor italiano Carlo Saraceni.

[10] As a Fellow at KIK-IRPA, the author of this paper was part of several scientific committees formed by large panels of international experts, organised for the treatment of the following paintings: Van Eyck's "Ghent Altarpiece"; Rubens's *Self-portrait* conserved at the Rubenshuis, in Antwerp; Anton Van Dyck's *The Apostle Matthew*, long-term loan of the Rubenshuis; and Pieter Brueghel the Elder's *Dulle Griet*, conserved at Museum Mayer van den Bergh in Antwerp.

[10] Como miembro en KIK-IRPA, la autora de este trabajo formó parte de varios comités científicos formados por grandes paneles de expertos internacionales, organizado para el tratamiento de las siguientes pinturas: el retablo de Ghent de Van Eyck; el *Autoretrato* de Rubens conservado en The Rubenshuis, en Amberes; *El Apóstol Mateo* de Anton Van Dyck, un préstamo a largo plazo de the Rubenshuis; y *Dulle Griet* de Pieter Brueghel el Viejo, conservado en el Museum Mayer van den Bergh en Amberes.

This practice is especially interesting when decision making is difficult. For instance, the removal of linings or cradles could be necessary under some circumstances, but could also present risks for the artwork. For this reason, solid arguments are needed to justify a treatment proposal and interdisciplinary discussions often enrich the conservation considerations, as will be seen in the first case study addressed below. Another example is the case of lacunae and overpainting, especially when large parts of an object are covered, raising authenticity and aesthetic issues,[11] as will be described in case studies 2 and 3. These complex decisions could also interfere with the progress of a treatment, as more work, specialised assistance, equipment or funds could be required. These potential needs must be considered when balancing the arguments to support a complicated intervention.

The third phase consists of the completion of the proposed treatment at MASP's conservation studio. One of the main requirements is to avoid the artworks having to leave the museum, and the treatments are therefore performed in-situ. The main reason for this is to enable constant discussion and educational opportunities, allowing other professionals from the museum to participate. Another reason is to keep a degree of control over the processes; if any unexpected or complex questions arise, it is possible to debate and find solutions together. Systematic photographic registration is made of all processes, before, during and after the treatment, and standardised reports are written and archived, thus avoiding loss of information.

Esta práctica es especialmente interesante cuando la toma de decisiones es difícil. Por ejemplo, la eliminación de entelados o emparquetados podría ser necesaria en algunas circunstancias, pero también podría presentar riesgos para la obra de arte. Por esta razón, se necesitan argumentos sólidos para justificar una propuesta de tratamiento y las discusiones interdisciplinares a menudo enriquecen las consideraciones de conservación, como se verá en el primer caso de estudio que se aborda a continuación. Otro ejemplo es el caso de lagunas y repintes, especialmente cuando se cubren grandes partes de un objeto, algo que plantea problemas de autenticidad y estética,[11] como se describirá en los casos de estudio 2 y 3. Estas decisiones complejas también podrían interferir con el progreso de un tratamiento ya que podría necesitarse más trabajo, asistencia especializada, equipo o financiación. Estas necesidades potenciales deben tenerse en cuenta al equilibrar los argumentos para respaldar una intervención complicada.

La tercera fase consiste en la finalización del tratamiento propuesto en el estudio de conservación de MASP. Uno de los principales requisitos es evitar que las obras de arte tengan que salir del museo, por lo que los tratamientos se realizan *in situ*. La razón principal de esto es propiciar el debate constante y las oportunidades educativas, permitiendo la participación de otros profesionales del museo. Otra razón es mantener cierto control sobre los procesos; si surge alguna pregunta inesperada o compleja, es posible debatir y encontrar soluciones juntos. Se realiza un registro fotográfico sistemático de todos los procesos, antes, durante y después del tratamiento, y se redactan y archivan informes estandarizados, evitando así la pérdida de información.

[11] About these ethical discussions see: Philippot, 1959, 1995, 1996; Dykstra, 1996; Périer-d'Ieteren, 2003; Muñoz Viñas, 2004; Buyle, 2007; Hackney, 2013.

[11] En relación a estas discusiones éticas véase: Philippot, 1959, 1995, 1996; Dykstra, 1996; Périer-d'Ieteren, 2003; Muñoz Viñas, 2004; Buyle, 2007; Hackney, 2013.

The third phase culminates with a final public presentation, in which the specialists are invited to discuss the results of the treatment, allowing transparent communication of the work performed.

Case Studies

The following "comprehensive projects" consider the study and conservation of different artworks from the MASP collection, which took place between 2018 and 2019. An overview of the aims and results of each project is given.

Candido Portinari, *Retirantes* (North-Eastern Migrants), 1944 (180 × 190 cm), *Criança Morta* (Dead Child), 1944 (179 × 189.5 cm) and *Enterro na Rede* (Burial in a Hammock), 1944 (180.5 × 220.7 cm)

The three artworks are oil paintings on canvas by the renowned Brazilian painter Candido Portinari (Fig. 1). They depict the human suffering resulting from the long emigration from the north-eastern Brazilian regions, to escape hunger and droughts, and have a very important significance and heritage value for Brazilian culture. Since the paintings entered the museum's collection in 1948, they have been considered an ensemble and were exhibited together as a "triptych" (MASP, 2008b, pp. 82-84).

However, the three paintings presented different conservation and aesthetic conditions. Various treatments were performed in the past, at different times and by a number of conservators, without considering the homogeneity of the ensemble. Thanks to technical examination and documents found in the museum archives, it was possible to gather information about these past treatments. *Retirantes* and *Criança Morta* were treated in 1962 and 1991, respectively. Their treatments mainly

La tercera fase culmina con una presentación pública final, en la que se invita a los especialistas a debatir los resultados del tratamiento, permitiendo una comunicación transparente del trabajo realizado.

Casos de estudio

Los siguientes "proyectos integrales" consideran el estudio y conservación de diferentes obras de arte de la colección MASP, que se llevó a cabo entre 2018 y 2019. Se da una visión general de los objetivos y resultados de cada proyecto.

Candido Portinari, *Retirantes* (Noreste Migrantes), 1944 (180 × 190 cm), *Criança Morta* (Niño Muerto), 1944 (179 × 189,5 cm) y *Enterro na Rede* (Entierro en una Hamaca), 1944 (180,5 × 220,7 cm)

Las tres obras de arte son pinturas al óleo sobre lienzo del renombrado pintor brasileño Cándido Portinari (Fig. 1). Representan el sufrimiento humano resultante de la larga emigración de las regiones del nordeste brasileño, para escapar del hambre y las sequías, tienen un significado y un valor patrimonial muy importante para la cultura brasileña. Desde que las pinturas ingresaron en la colección del museo en 1948, se han considerado un conjunto y se expusieron juntas como un "tríptico" (MASP, 2008b, pp. 82-84).

Sin embargo, las tres pinturas presentan diferentes condiciones estéticas y de conservación. Se realizaron varios tratamientos en el pasado, en diferentes momentos y por varios conservadores, sin considerar la homogeneidad del conjunto. Gracias al examen técnico y a los documentos encontrados en los archivos del museo, fue posible recopilar información sobre estos tratamientos pasados. *Retirantes* y *Criança Morta* fueron tratados en 1962 y 1991, respectivamente. Sus tratamientos consistieron principalmente en intervenciones

Figure 1 | Photographs with visible light before (1) and after (2) treatment: A. *Retirantes*; B. *Criança Morta*; C. *Enterro na Rede* (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto/ IFUSP).

Figura 1 | Imágenes con luz visible antes (1) y después (2) del tratamiento: A. *Retirantes*; B. *Criança Morta*; C. *Enterro na Rede* (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto/ IFUSP).

consisted of consolidation and cleaning interventions. In the first painting, *Retirantes*, the paint layer was consolidated with wax-resin impregnations and the varnish was partially cleaned, then a new, natural varnish was applied. Consequently, apart from the darkening of this natural varnish, residues of the oxidised, original varnish and wax-resin from the impregnations caused a very heterogeneous appearance. The second painting, *Criança Morta* had a more colourful quality, as it had been cleaned more recently, but it was too matte due to the presence of a microcrystalline wax layer, which had been applied as a protective coating, according to the conservation report of 1991.

In contrast, *Enterro na Rede*, the ensemble's third painting, received an inappropriate wax-resin lining in 1969, but was not cleaned during the treatment. Therefore, the surface was dirtier, much more yellow and darker compared to the other two paintings. Justification for this structural intervention was not given in the brief 1969 report, but it is assumed that the treatment was performed to reinforce the canvas and consolidate the paint layer, as well-intentioned lining treatments were performed at that time as a routine "preventive" operation.[12] Nevertheless, rather than solving problems, this treatment exacerbated the condition of the painting and, since then, the paint layer had started to flake. An inadequate, thicker canvas was used for lining, resulting in areas of tension in the original canvas. The wax-resin was not distributed homogenously, creating areas with an excess of adhesive as well as areas with a lack of adhesive. Additionally, localised loss of adhesion due, probably, to a degradation of the wax-resin, was found. These factors produced many round deformations (Fig. 2).

[12] Actually, numerous canvases of the museum were wax-resin lined in the seventies and the eighties as a preventive measure, which was a common practice before wax-resin linings began to be questioned (Westby, 1974; Bomford, 2001; Ackroyd, 2002; Villers, 2003). Furthermore, in Brazil, wax-resin lining was preferred to minimal interventions, remaining very popular until the end of the nineties, when it was finally replaced by BEVA linings.

de consolidación y limpieza. En la primera pintura, *Retirantes*, se consolidó la capa pictórica con impregnaciones de cera-resina y se limpió parcialmente el barniz, a continuación se aplicó un barniz natural nuevo. En consecuencia, además del oscurecimiento del barniz natural, los residuos del barniz original oxidado y la cera-resina de las impregnaciones causaron un aspecto muy heterogéneo. La segunda pintura, *Criança Morta*, tenía un aspecto más colorido, ya que se había limpiado más recientemente, pero estaba demasiado mate debido a la presencia de una capa de cera microcristalina, que se había aplicado como capa protectora, según el informe de conservación 1991.

Por el contrario, *Enterro na Rede*, el tercer cuadro del conjunto fue sometido a un entelado de cera resina inadecuado en 1969, si bien no se limpió durante el tratamiento. Por tanto, la superficie estaba más sucia, mucho más amarilla y oscura en comparación con las otras dos pinturas. En el breve informe de 1969 no se justificó esta intervención estructural, pero se asume que el tratamiento se realizó para reforzar la tela y consolidar la capa pictórica, ya que en ese momento se realizaban tratamientos de entelados bien intencionados como una operación de rutina "preventiva".[12] Sin embargo, más que solucionar problemas, este tratamiento agravó el estado de la pintura y, desde entonces, la capa pictórica había comenzado a desprenderse. Se utilizó una tela demasiado gruesa inadecuada para el entelado, causando áreas de tensión en el lienzo original. La cera-resina no se distribuyó de manera homogénea, creando áreas con exceso de adhesivo, así como áreas con falta de adhesivo. Además, se encontró una pérdida localizada de adherencia debida, probablemente, a una degradación de la cera-resina. Estos factores

[12] De hecho, numerosos lienzos del museo fueron tratados con reentelados de cera-resina en los años setenta y ochenta como medida de prevención, lo que fue una práctica común antes de que los reentelados con cera-resina empezasen a ser cuestionados (Westby, 1974; Bomford, 2001; Ackroyd, 2002; Villers, 2003). Además, en Brasil, el reentelado con cera-resina era preferido como mínima intervención, manteniéndose muy popular hasta finales de los años noventa, cuando fue finalmente sustituido por reentelados de BEVA.

A significant amount of wax-resin impregnated and partially burnt some areas of the paint layer, reactivating the old varnish and creating links between the two layers. Due to the painting's physical condition and other curatorial reasons, *Enterro na Rede* was no longer exhibited, but was rather left in storage.

These alterations were causing great disparity between the paintings, especially considering that *Retirantes* and *Criança Morta* were in much better condition than *Enterro na Rede*. A comprehensive project was organised, focusing both on the stabilisation of *Enterro na Rede* and on the renewal of an aesthetic unity between the three paintings, approaching them as a whole for the first time in their material history. The purpose was to enhance the reading of the ensemble in order to achieve a coherent display. Simultaneously, a historical, technical and stylistic in-depth study needed to be undertaken, especially considering that, despite his popularity, very little had been published about Portinari's technique.[13] The characterisation of the painting materials was essential to determine the condition of the paintings and to develop appropriate treatment proposals.

The project involved a team of five conservators, including two private conservators who had a vast experience in Portinari's work, IFUSP scientists and other professionals from the museum. Multiband imaging, XRF and Raman spectroscopies were performed. Combining the information provided by the analyses with close examination allowed the group to understand the painting's construction and gave valuable information and new insights into the painter's palette.

produjeron muchas deformaciones circulares (Fig. 2). Una cantidad importante de cera-resina impregnó y quemó parcialmente algunas zonas de la capa pictórica, reactivando el barniz antiguo y creando enlaces entre las dos capas. Debido al estado físico de la pintura y otras razones curatoriales, *Enterro na Rede* no se expuso más, sino que se dejó en depósito.

Estas alteraciones provocaban una gran disparidad entre las pinturas, sobre todo teniendo en cuenta que *Retirantes* y *Criança Morta* estaban en mejores condiciones que *Enterro na Rede*. Se organizó un proyecto integral, centrado tanto en la estabilización de *Enterro na Rede* como en la renovación de una unidad estética entre los tres cuadros, acercándolos en su conjunto por primera vez en su historia material. El propósito era mejorar la lectura del conjunto para lograr una visualización coherente. Simultáneamente, era necesario realizar un estudio histórico, técnico y estilístico en profundidad, sobre todo teniendo en cuenta que, a pesar de su popularidad, se había publicado muy poco sobre la técnica de Portinari.[13] La caracterización de los materiales pictóricos era fundamental para determinar el estado de las pinturas y desarrollar propuestas de tratamiento adecuadas.

El proyecto involucró a un equipo de cinco conservadores, incluidos dos conservadores privados que tenían un amplia experiencia en el trabajo de Portinari, científicos de la IFUSP y otros profesionales del museo. Se realizaron imágenes multibanda, XRF y espectroscopías Raman. La combinación de la información proporcionada por los análisis con un examen detenido permitió al grupo comprender la construcción de la pintura y proporcionó información valiosa y un mejor conocimiento de la paleta del pintor.

[13] Indeed, interest in technical art history started relatively late in Brazil and is still a new research field (Rosado, 2014). Only two publications about Portinari's technique have been published: Rosado et al., 2011; Rosado et al., 2014.

[13] De hecho, el interés por la historia técnica del arte comenzó relativamente tarde en Brasil y sigue siendo un campo de investigación nuevo (Rosado, 2014). Solo se han realizado dos publicaciones sobre la técnica de Portinari: Rosado et al., 2011; Rosado et al., 2014.

In the case of *Enterro na Rede*, despite the poor quality of the lining, a decision was made to leave it and attempt to improve its condition. Removing the lining could be unsafe for the painting, as the paint layer was brittle and presented areas with a lack of cohesion and adhesion. In particular, the original canvas was not showing any other significant structural problem that could justify the removal of the lining canvas and less invasive treatments could be tested instead. The old wax-resin was reactivated and better redistributed through the canvas surface by placing the painting on a vacuum hot table. New beeswax was applied locally to consolidate the paint layer and flatten the deformed areas, where the old wax-resin was lacking or degraded, ensuring a better adhesive force between the paint layer and the canvas, and between the two canvases. Most of the deformations were successfully corrected, but some of them did not flatten completely. After some further attempts and discussion, a collective decision was made to accept the limitations of the treatment as the deformations were not disturbing the general interpretation of the painting. A decision was made to regularly monitor the painting by close examination, searching for the appearance of new deformations, until a better understanding of the phenomenon was gained, meanwhile ensuring good environmental conditions. Future research in structural conservation techniques will probably offer better solutions in the decades to come.[14]

Concerning the aesthetic aspects, it was agreed to balance the cleaning level between the three paintings using *Criança Morta* as a baseline. This painting was in the best aesthetic condition, due to the cleaning performed in 1991, which was deeper and more homogeneous than the cleaning realized in 1961 for *Retirantes*. Furthermore, the light and white zones

En el caso de *Enterro na Rede*, a pesar de la mala calidad del entelado, se tomó la decisión de dejarlo e intentar mejorar su estado de conservación. Quitar el entelado podría ser peligroso para la pintura, ya que la capa pictórica era quebradiza y presentaba áreas con falta de cohesión y adherencia. En particular, el lienzo original no mostraba ningún otro problema estructural significativo que pudiera justificar la eliminación del lienzo de entelado y, en su lugar, se podrían probar tratamientos menos invasivos. Se reactivó y distribuyó mejor la antigua cera-resina a través de la superficie del lienzo colocando la pintura en una mesa caliente de vacío. Se aplicó localmente nueva cera de abejas para consolidar la capa pictórica y devolver la planimetría a las áreas deformadas, donde faltaba o estaba degrada la antigua cera-resina, asegurando una mayor adhesión entre la capa pictórica y el lienzo, así como entre los dos tejidos La mayoría de las deformaciones se corrigieron con éxito, pero algunas de ellas no se eliminaron por completo. Después de algunos intentos y debates, se tomó la decisión colectiva de aceptar las limitaciones del tratamiento, ya que las deformaciones no perturbaban la interpretación general de la pintura. Se tomó la decisión de monitorizar regularmente la pintura mediante un examen minucioso, con el fin de detectar la aparición de nuevas deformaciones, hasta obtener una mejor comprensión del fenómeno, garantizando al mismo tiempo las buenas condiciones ambientales. Las próximas investigaciones en torno a las técnicas de conservación estructural probablemente ofrecerán mejores soluciones en las próximas décadas.[14]

En cuanto a los aspectos estéticos, se acordó equilibrar el nivel de limpieza entre las tres pinturas tomando como base *Criança Morta*. Esta pintura se encontraba en las mejores condiciones estéticas, debido a la limpieza realizada en 1991, que fue más profunda y homogénea que la limpieza realizada en 1961 sobre *Retirantes*. Además, en las zonas claras y blancas gran parte del

[14] It is expected that the "Conserving canvas initiative", recently implemented by the Getty Foundation (Getty, 2020), will allow great developments in the research field of structural treatments for canvas.

[14] Se espera que el Proyecto "Conserving canvas initiative", recientemente implementado por la Getty Foundation (Getty, 2020), permita avanzar en el campo de los tratamientos estructurales de lienzos.

Figure 2 | Detail of some of the deformations of *Enterro na Rede* with raking light (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto / IFUSP).

Figura 2 | Detalle de algunas deformaciones en *Enterro na Rede* con luz rasante (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto / IFUSP).

had most of the varnish removed, appearing far more luminous and brighter than *Retirantes* and *Enterro na Rede*. However, since the paintings are relatively recent, some pigments showed great sensitivity to polar solvents, hampering the cleaning process. These pigments included blacks, brown and red earths, cadmium red, chromium oxide green and Scheele or Emerald green (copper arsenite or copper acetoarsenite). Several cleaning approaches and solutions were

barniz había sido eliminado, mostrándose mucho más luminosas y brillantes que *Retirantes* y *Enterro na Rede*. Sin embargo, dado que las pinturas son relativamente recientes, algunos pigmentos mostraron una gran sensibilidad a los disolventes polares, dificultando el proceso de limpieza. Estos pigmentos incluían negros, tierras marrones y rojas, rojo cadmio, verde óxido de cromo y verde Scheele o verde esmeralda (arseniato de cobre o

tested,[15] none of them allowing a safe and complete removal of the old resins and wax. For this reason, the choice was taken to selectively reduce the amount of varnish to achieve a better visual homogeneity without cleaning the fragile areas too much. UVL and visible light photographs were taken to register the level of cleaning of the three paintings, showing the areas where the old varnish remained; this may help future conservators and leaves options for future treatments.

In conclusion, the visual coherence of the ensemble and the condition of *Enterro na Rede* were enhanced (Fig. 1) and the three paintings can be exhibited together again.

Unknown Artist (Attributed to a Sienese Sculptor), *Crucifix*, circa 1401- 25 (294 × 170 × 40 cm)

This project focused on an Italian polychromed wood sculpture representing a crucified Christ, stylistically placed in the beginning of the 15th century, in the transition between the Medieval and Renaissance periods (Fig. 3) (MASP, 2008a, p. 62). Very little was known about the object; bibliography and archives were extremely poor. Moreover, the sculpture had remained in storage for a long time due to its condition. The object was extremely fragile, presenting complex and numerous types of damage, as it had suffered from insect attacks many times in the past. The sculpture presented many lacunae, insect galleries and old, inadequate interventions. It was important to recover the sculpture, as it is unique in the collection, especially considering its age and provenance.

acetoarseniato de cobre). Se probaron[15] varios métodos y soluciones de limpieza, ninguno de los cuales permitió una eliminación segura y completa de las resinas y ceras antiguas. Por este motivo, la decisión se basó en reducir selectivamente la cantidad de barniz para conseguir una mejora en la homogeneización visual sin tener la necesidad de exponer a una limpieza agresiva las áreas más frágiles. Se tomaron fotografías de UVL y luz visible para registrar el nivel de limpieza de las tres pinturas, mostrando las áreas donde se conservó el barniz antiguo; esto podrá ayudar a futuros conservadores-restauradores dejando opciones para futuros tratamientos.

En conclusión, la coherencia visual del conjunto y la condición de *Enterro na Rede* mejoraron (Fig. 1) y las tres pinturas pueden ser expuestas juntas de nuevo.

Artista desconocido (atribuido a un escultor sienés), *Crucifijo*, circa 1401-25 (294 × 170 × 40 cm)

Este proyecto se centró en una escultura italiana de madera policromada que representa a un Cristo crucificado, estilísticamente situado a principios del siglo XV, en la transición entre los períodos medieval y renacentista (Fig. 3) (MASP, 2008a, p. 62). Se sabía muy poco sobre el objeto; la bibliografía y los documentos eran extremadamente escasos. Además, la escultura había permanecido almacenada durante mucho tiempo debido a su estado de conservación. El objeto era extremadamente frágil, presentaba numerosos daños de diferente naturaleza y gran complejidad, ya que había sufrido numerosos ataques de insectos en el pasado. La escultura presentaba muchas lagunas, galerías de insectos e intervenciones antiguas inadecuadas. Era importante recuperar la escultura, ya que es única en la colección, sobre todo teniendo en cuenta su antigüedad y procedencia.

[15] Concerning the cleaning methods, the testing methodology is based on the approaches of Wolbers (2013), Doherty et al., (2005), Doherty & Stavroudis (2007) and Cremonesi (2011, 2014) and Cremonesi & Signorini (2012).

[15] En relación con los métodos de limpieza, la metodología de ensayos está basada en el enfoque de Wolbers, (2013), Doherty et al., (2005), Doherty & Stavroudis (2007) y Cremonesi (2011, 2014) y Cremonesi & Signorini (2012).

Figure 3 | *Italian Crucifix* in visible light before treatment (©Joao Musa/ MASP).

Figura 3 | *Crucifijo italiano* con luz visible después del tratamiento (©Joao Musa/ MASP).

Because of its technical features, funds were raised to hire two conservators specialised in polychromed wood sculptures from Belgium, collaborators from KIK-IRPA, to lead the treatment and participate in the three-phase methodology.

Analyses were essential to understand the fabrication technique, material history and condition of the object. X-ray radiography was crucial to map the insect galleries and to comprehend the manufacture of the sculpture, which was made of different pieces of wood joined together. It was possible to determine that the cross and Christ figure were composed of wood, which was first covered with a linen canvas (probably to mask wood defects and to reinforce the wood structure and the joining), and then sized and covered with a ground to receive the polychromy. Examination and interdisciplinary discussions were essential to understand the primary intentions of the artist, considering that the original polychromy had been almost entirely removed and then overpainted with a white coating during a previous restoration intervention. The few, tiny traces vestiges of original polychromy left were examined with non-destructive methods including stereomicroscopy, XRF and Raman, by IFUSP scientists together with conservators (Fig. 4). Their collaboration was decisive in identifying paint layers from previous polychromies and gathering more stylistic information about the object.

Regarding the treatment of the sculpture, the insect infestation was neutralised with gamma irradiation performed by one of the research partners, the Institute of Energetic and Nuclear Research (IPEN). This ensured the effectiveness of the treatment, as anoxia environment had not worked in the past and insecticide injections would be difficult and probably ineffective, considering the position and the depth of some galleries. In addition, the handling of the object was complicated due to its fragility (Fig. 5).

Por sus características técnicas, se recaudaron fondos para contratar a dos conservadores especializados en esculturas de madera policromada de Bélgica, colaboradores de KIK-IRPA, para liderar el tratamiento y participar en la metodología de tres fases.

Los análisis fueron esenciales para comprender la técnica de fabricación, la historia del material y el estado de conservación del objeto. La radiografía de rayos X fue crucial para mapear las galerías de los insectos y comprender la fabricación de la escultura, que estaba realizada a partir de diferentes piezas de madera unidas. Se pudo determinar que la cruz y la figura del Cristo estaban compuestas de madera, que primero fue cubierta con tejido de lino (probablemente para enmascarar los defectos de la madera y reforzar su estructura y uniones), a continuación se aprestó con cola y se aplicó una imprimación sobre la que se aplicó la policromía. Los exámenes y discusiones interdisciplinares fueron esenciales para comprender la intención del artista, considerando que la policromía original había sido eliminada prácticamente en su totalidad y repintada con una capa blanca durante una intervención de restauración previa. Los escasos y diminutos vestigios de policromía original que quedaban se examinaron con métodos no destructivos que incluían estereomicroscopía, XRF y Raman, por científicos de IFUSP junto con conservadores (Fig. 4). Su colaboración fue decisiva para identificar las capas pictóricas de policromías anteriores y recopilar más información estilística sobre la obra.

En cuanto al tratamiento de la escultura, la infestación de insectos fue neutralizada con irradiación gamma realizada por uno de los socios de la investigación, el Instituto de Investigaciones Energéticas y Nucleares (IPEN). Esto aseguró la efectividad del tratamiento, ya que el ambiente de anoxia no había funcionado en el pasado y las inyecciones de insecticida serían difíciles y probablemente ineficaces, considerando la posición y la profundidad de algunas galerías. Además, la manipulación del objeto era complicada debido a su fragilidad (Fig. 5).

Figure 4 | Analyses being performed: A. Raman spectrometry; B. XRF (© E. Rabelo/ V. Demonty).

Figura 4 | Realización de análisis: A. Espectrometría Raman; B. XRF (© E. Rabelo/ V. Demonty).

Figure 5 | Details of some deep insect galleries in the cross (© E. Rabelo/ V. Demonty).

Figura 5 | Detalle de algunas galerías de insectos profundas en la cruz (© E. Rabelo/ V. Demonty).

After this treatment, the conservators worked on the consolidation and filling of the holes and galleries in order to ensure structural stability. Testing and discussions were necessary to decide on the most suitable filling materials and enabled conclusions on the degree of intervention (Figs. 6-7). As the object presented many recent lacunae in some areas, as well as visible fills, the unity of the sculpture was disturbed. For curatorial reasons, it was important to improve the aesthetic presentation of the sculpture. Therefore, subtle and localised inpainting was chosen to integrate the main distracting areas.

Carlo Saraceni, *Mars and Venus with a Circle of Cupids and Landscape*, 1605- 1610 (39.5 × 52 cm)

This painting is one of the Italian masterpieces of the museum. It is an oil painting on a copper plate, by the Italian painter Carlo Saraceni (MASP, 2008a, p. 41), (Fig. 8). It was a special case study as the refined technique used for copper paintings is quite unusual in Brazil. Moreover, little information had been published about Saraceni's use of materials, tools, procedures and gestures, so a material study was essential. Mainly, the painting was in a fair conservation condition, presenting complex structural and aesthetic problems. Flaking, lacunae, corrosion and old inpainting were affecting the stability and appearance of the artwork, and therefore urgent conservation treatment was needed.

The three-phase methodology was successfully applied. The project and treatment was led by the museum's conservation supervisor, who is specialised in Old Masters paintings with experience in this type of support. An external French conservator with experience in copper paintings, who was hired for another project at that time, was also consulted to discuss and evaluate the treatment proposal.

Tras este tratamiento, los conservadores trabajaron en la consolidación y relleno de los huecos y galerías con el fin de asegurar la estabilidad estructural. Fueron necesarias varias pruebas y discusiones para decidir los materiales de relleno más adecuados, lo que permitió determinar el grado de intervención (Figs. 6-7). Como el objeto presentaba muchas lagunas recientes en algunas áreas así como reposiciones visibles, la unidad de la escultura se encontraba perturbada. Por razones curatoriales, era importante mejorar la presentación estética de la escultura. Por lo tanto, se eligió una reintegración pictórica sutil y localizada para integrar las principales áreas de distracción.

Carlo Saraceni, *Marte y Venus con un Círculo de Cupidos y Paisaje*, 1605-1610 (39,5 × 52 cm)

Esta obra pictórica es una de las piezas maestras italianas del museo. Es un óleo sobre cobre, realizada por el pintor italiano Carlo Saraceni (MASP, 2008a, p. 41), (Fig. 8). Fue un caso de estudio especial ya que la refinada técnica utilizada sobre cobre es muy inusual en Brasil. Además, se había publicado poca información sobre el uso que Saraceni hacía de los materiales, las herramientas, los procedimientos y los gestos, por lo que era imprescindible un estudio material. En general, la obra se encontraba en un estado de conservación regular, presentando complejos problemas estructurales y estéticos. Los descamados, las lagunas, la corrosión y los antiguos repintes afectaban a la estabilidad y al aspecto de la obra, por lo que era necesario un tratamiento de conservación urgente.

La metodología de tres fases se aplicó con éxito. El proyecto y el tratamiento fueron dirigidos por el supervisor de conservación del museo, especializado en pinturas maestras antiguas y con experiencia en este tipo de soporte. También se consultó a un conservador francés externo con experiencia en pinturas sobre cobre, contratado para otro proyecto en ese momento, para discutir y evaluar la propuesta de tratamiento.

Figure 6 | Filling tests completed before the treatment. (© E. Rabelo/ V. Demonty).

Figura 6 | Pruebas de masillas realizadas antes del tratamiento. (© E. Rabelo/ V. Demonty).

Figure 7 | Details during the filling process: A. in the Christ; B. in the cross.

Figura 7 | Detalles durante el proceso de masillado: A. en el Cristo; B. en la cruz.

The painting's materials and layers were characterised by multiband imaging techniques, XRF spectrometry, and close examination by eye and under the microscope. Literature about copper paintings was also consulted.[16]

All the analyses helped to distinguish past restorations, current areas of damage and original technical features; this allowed all the alterations to be mapped (Fig. 9). UVL and IRR were particularly valuable tools to distinguish the areas of corrosion and old retouching, as both appeared as dark regions with these imaging techniques (Fig. 10). Combining all the information was, therefore, fundamental to understand the object and to learn more about Saraceni's copper panel production.[17]

Group discussions concerning the treatment proposal allowed the team to define appropriate conservation approaches and treatment materials, which needed to respect the particular characteristics of the metallic support (in order to avoid any aqueous intervention that could cause corrosion) and the fragility of the thin pictorial layer. The treatment consisted of, firstly, the consolidation of the painting with the synthetic adhesive Paraloid®B72. Then, treatment of the corroded areas involved removal of the corrosion spots mechanically and isolation of the lacunae with the same adhesive, as advised in specialised literature (Horovitz, 1996, 2002, 2017).

After cleaning the varnish, discussions also helped to assess a treatment plan for the inpainting areas, as the painting had been restored at least twice in the past. Only visually disturbing inpainting

Los materiales y las capas pictóricas se caracterizaron mediante técnicas de imagen multibanda, espectrometría XRF y un minucioso examen visual y bajo el microscopio. También se consultó bibliografía acerca de la pinturas sobre cobre.[16]

Todos los análisis ayudaron a distinguir restauraciones anteriores, las zonas de daños actuales y las características técnicas originales; esto permitió mapear todas las alteraciones (Fig. 9). La UVL y IRR fueron herramientas especialmente valiosas para distinguir las zonas de corrosión y los retoques antiguos, ya que ambos aparecían como regiones oscuras con estas técnicas de imagen (Fig. 10). La combinación de toda la información fue, por tanto, fundamental para comprender el objeto y conocer mejor la producción de planchas de cobre de Saraceni.[17]

Las discusiones en grupo sobre la propuesta de tratamiento permitieron al equipo definir el enfoque adecuado de la conservación y de los materiales de intervención, que debían respetar las características particulares del soporte metálico (para evitar cualquier intervención acuosa que podía causar corrosión) y la fragilidad de la fina capa pictórica. El tratamiento consistió, en primer lugar, en la consolidación de la pintura con el adhesivo sintético Paraloid®B72. A continuación, el tratamiento de las zonas corroídas consistió en la eliminación de los puntos de corrosión por medios mecánicos y el aislamiento de las lagunas con el mismo adhesivo, tal y como aconseja la literatura especializada (Horovitz, 1996, 2002, 2017).

Después de limpiar el barniz, las discusiones también ayudaron a evaluar un plan de tratamiento para las zonas repintadas, ya que la pintura había sido restaurada al menos dos veces en el pasado. Solo se eliminaron o

[16] There is abundant literature about copper painting. The main references are Horovitz 1996, 2002, 2017; Phoenix Art Museum, 1999; Fuster López et al., 2017.

[17] The results of this technological study are summarized in Hennen Rodriguez et al., 2020.

[16] Existe abundante literatura sobre pinturas sobre cobre. Las principales referencias son Horovitz 1996, 2002, 2017; Phoenix Art Museum, 1999; Fuster-López et al., 2017.

[17] Los resultados de estos estudios tecnológicos están resumidos en Hennen Rodriguez et al., 2020.

Figure 8 | *Venus and Mars with Cupids* in visible light before (1) and after (2) treatment: A. Front; B. Back of the painting (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto/ IFUSP).

Figura 8 | *Venus y Marte con Cupidos* bajo luz visible antes (1) y después (2) del tratamiento: A. Frontal; B. Trasera de la pintura (© P. de Campos/ E. Kajiya/ M. Rizzutto/ IFUSP).

was removed or diminished, in order to reduce risks, as the original paint layer was very delicate and the old oil inpainting was very tenacious. For instance, the upper right corner of the painting had suffered from a previous accident and was completely overpainted, which was evident in all the analyses (Fig. 10).

redujeron los repintes visualmente molestos, con el fin de reducir los riesgos, ya que la capa pictórica original era muy delicada y los antiguos repintes al óleo eran muy tenaces. Por ejemplo, la esquina superior derecha del cuadro había sufrido un accidente anteriormente y estaba completamente repintada, lo que era evidente en todos los análisis (Fig. 10).

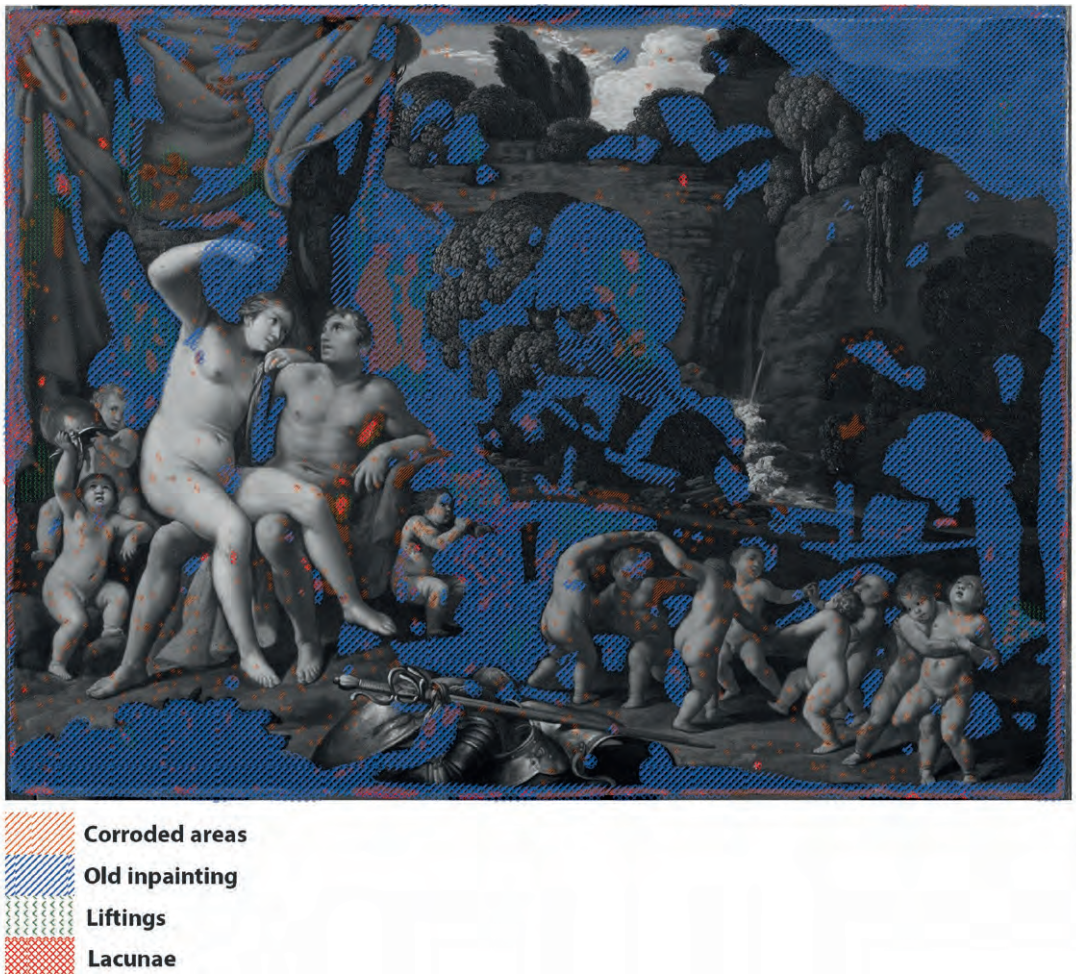


Figure 9 | Map of the alterations presented by the painting (© S. Hennen/ MASP).

Figura 9 | Mapa de alteraciones presentes en la pintura (© S. Hennen/ MASP).

The inpainting was darker and showed a different style from the original painting. Collectively, it was decided to keep the inpainting as a base for reintegrating the area in an illusionist way, in order to improve the reading of the painting, which was meant to be observed from a close distance. UVL, IRR and visible light photographs were taken after

El repintado era más oscuro y mostraba un estilo diferente al del cuadro original. Colectivamente, se decidió mantener el repintado como base para reintegrar la zona de forma ilusionista, con el fin de mejorar la lectura de la pintura, que estaba destinada a ser observada desde una distancia cercana. Se tomaron fotografías UVL, IRR y de luz visible después de la limpieza, antes de la

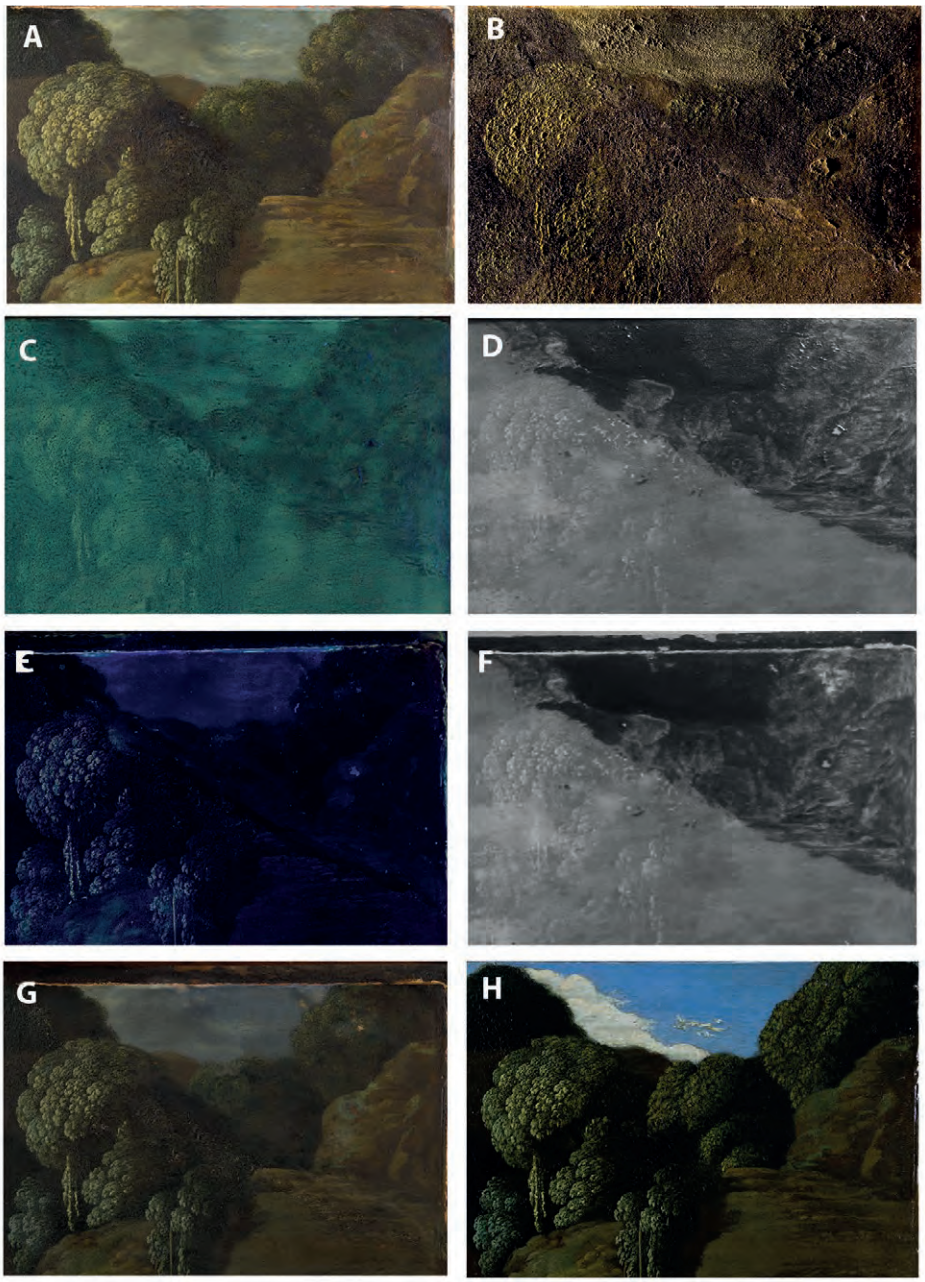


Figure 10 | Detail of the right upper corner of the painting: A. in visible light before treatment; B. in raking light before treatment; C. in UVL before treatment; D. in the IRR before treatment; E. in UVL after cleaning; F. in the IRR after cleaning; G. in visible light after cleaning; H. in visible light after treatment.

Figura 10 | Detalle de la esquina superior derecha de la pintura: A. bajo luz visible antes del tratamiento; B. bajo luz rasante antes del tratamiento; C. bajo UVL antes del tratamiento; D. bajo IRR antes del tratamiento; E. bajo UVL después de la limpieza; F. bajo el IRR después de la limpieza; G. bajo luz visible después de la limpieza; H. bajo luz visible después del tratamiento.

the cleaning, before the inpainting, in order to register the painting without the old restoration coatings and the corroded spots, allowing this information to be conserved for future generations of conservators and researchers (as seen in detail in Fig. 10).[18]

The support also needed to be treated. The back of the painting was covered with non-original materials that could trap moisture and catalyse corrosion. Consequently, it was decided to clean the copper plate and to apply a protective Paraloid®B72 coating. Moreover, as the copper presented several irreversible deformations, a backing profile system was created to support the deformed copper perfectly in its frame, avoiding any tensions and risk of aggravating the deformations.[19] The painting was framed in a microclimate enclosure, ensuring a stable, low humidity environment. For this, two external specialists in framing methods were consulted.

Conclusions

The main goals of MASP's methodology are, first, to ensure interdisciplinary, collective and transparent decision-making processes in conservation treatments, allowing critical approaches, to avoid random, unjustified or unnecessary interventions that could compromise the integrity of the cultural object. Benefiting from interdisciplinary decision-making processes, including external specialists, ensures a greater quality of the projects' results. Collective discussion of ethical guidelines helps establish, for instance, an appropriate degree of intervention for a treatment and the choice

reintegración, con el fin de registrar la pintura sin los antiguos recubrimientos de la restauración y las manchas de corrosión, permitiendo conservar esta información para las futuras generaciones de conservadores e investigadores (como se ve en detalle en la Fig. 10).[18]

El soporte también necesitaba ser tratado. La parte posterior de la pintura estaba cubierta con materiales no originales que podían atrapar la humedad y catalizar la corrosión. En consecuencia, se decidió limpiar la plancha de cobre y aplicar un recubrimento protector con Paraloid®B72. Además, como el cobre presentaba varias deformaciones irreversibles, se creó un sistema de perfiles de soporte para apoyar perfectamente el cobre deformado en su marco, evitando cualquier tensión y riesgo de agravar las deformaciones.[19] La pintura fue enmarcada en una caja microclimática, asegurando un entorno estable y con baja humedad. Para ello, se consultó a dos especialistas externos en sistemas enmarcado.

Conclusiones

Los objetivos principales de la metodología MASP son, primero, asegurar un proceso de toma de decisiones de los tratamientos de conservación interdisciplinar, colectivo y, que permita un acercamiento crítico, para evitar intervenciones aleatorias, injustificadas o innecesarias que pudiesen comprometer la integridad del bien cultural. El hecho de beneficiarse de procesos interdisciplinares de toma de decisiones, que incluye a especialistas externos, garantiza una mayor calidad de los resultados de los proyectos. La discusión colectiva de las directrices éticas ayuda a establecer, por ejemplo, un grado de intervención adecuado para un tratamiento

[18] This would facilitate future conservation work and remains important for the conservation history of the museum (Marvelde te,1999).

[19] The plate deformations were clearly augmented by previous inappropriate mounting systems intended to force the copper plate to remain flat. Today, mechanical damage such as plastic deformations are generally accepted (Horovitz, 2002).

[18] Esto facilitaría el futuro trabajo de conservación y sigue siendo importante para la historia de la conservación del museo. (Marvelde te,1999).

[19] Las deformaciones de la plancha fueron claramente incrementadas por los inapropiados sistemas previos de montaje que pretendían forzar la planimetría de la plancha de cobre. Hoy, los daños mecánicos tales como las deformaciones plásticas son generalmente aceptadas (Horovitz, 2002).

of materials and techniques is assessed with more openness, coherence and adaptability. This methodology also ensures that the documentation processes are controlled, the analysis and photographic procedures are systematised, and the drafting of the reports have the same quality, amount of information, and detail, reducing the risks of dissociation and information loss. Finally, this methodology creates a professional network and a scientific environment in which it is possible to learn, share and discuss conservation issues, offering education opportunities and greater transparency.

y la elección de materiales y técnicas se evalúa con mayor apertura, coherencia y adaptabilidad. Esta metodología también garantiza el control de los procesos de documentación, la sistematización de los procedimientos de análisis y fotografía, y la redacción de los informes con la misma calidad, cantidad de información y detalle, reduciendo los riesgos de disociación y pérdida de información. Por último, esta metodología crea una red profesional y un entorno científico en el que es posible aprender, compartir y debatir sobre temas de conservación, ofreciendo oportunidades de educación y mayor transparencia.

Acknowledgements

We would like to thank Carlos Roberto Appolloni and Rafael Molari, physicists from the Londrina State University (UEL), who performed XRF measurements of Saraceni's work (Case 2), as well as Pablo Vasquez, from IPEN (Case 3). We are also grateful to all our colleagues from the Curatorial and Collection departments, especially to Mariana Leme, Olivia Ardui, Nalu Maria de Medeiros, Paula Coelho and Erika Litsumi Uheara, who participated in the projects in many ways and whose presence in our daily life was essential to accomplish our goals. We would like to especially thank the invited external conservators who participated in the study, the decision making and/or the treatment of the different case studies discussed: Florence White de Vera, Fabio Luchiari and Bianca Gonçalves (Case 1); Violette Demonty and Erika Rabelo (Case 2); Regina Costa de Pinto, Przemyslaw Kosierkiewicz and Sara Mateu (Case 3).

Agradecimientos

Queremos agradecer a los físicos Carlos Roberto Appolloni y Rafael Molari, de the Londrina State University (UEL), quienes llevaron a cabo las medidas XRF del trabajo de Saraceno (Caso 2), al igual que a Pablo Vásquez, de IPEN (Caso 3). Estamos agradecidos también a todos nuestros colegas del departamento curatorial y del departamento de colecciones, especialmente Mariana Leme, Olivia Ardui, Nalu Maria de Medeiros, Paula Coelho y Erika Litsumi Uheara, que participaron en el proyecto de diversas maneras y cuya presencia en nuestro día a día fue imprescindible para conseguir con éxito nuestros objetivos. Queremos agradecer especialmente a los conservadores externos que participaron en el estudio, la toma de decisiones y/o las discusiones de los tratamientos para los diferentes casos invitados: Florence White de Vera, Fabio Luchiari y Bianca Gonçalves (Caso 1); Violette Demonty y Erika Rabelo (Caso 2); Regina Costa de Pinto, Przemyslaw Kosierkiewicz y Sara Mateu (Caso 3).

References | Bibliografía

Ackroyd, P. (2002). The structural conservation of canvas paintings: Changes in attitude and practice since the early 1970s. *Studies in Conservation*, *47*(Supplement 1), 3-14. https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.Supplement-1.3

Ainsworth, M. W. (2005 Spring). From connoisseurship to technical Art History: The evolution of the interdisciplinary study of art. *The Getty Conservation Institute Newsletter*, *20*(1). https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/20_1/feature.html

Appelbaum, B. (2007). *Conservation Treatment Methodology.* Oxford: Elsevier.

Barrett, S., & Stulik, D.C. (1996). An integrated approach for the study of painting techniques. In *Historical painting techniques, materials, and studio practice, Preprints of a symposium held at University of Leiden* (pp. 6-11). Los Angeles: The Getty Conservation Institute. https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/historical_paintings.pdf.

Bomford, D. (2001). The conservator as narrator: Changed perspectives in the conservation of paintings. In *Personal viewpoint, thoughts about paintings conservation, Seminar organized by the J. Paul Getty Museum, the Getty Conservation Institute and the Getty Research Institute* (pp. 1-12). Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Brandi, C. (2011). *Théorie de la restauration* (1st ed. 1963). Paris: Editions Allia.

Buyle, M. (2007). Les lacunes dans les oeuvres d'art: témoignages significatifs ou éléments perturbateurs ? In *La problématique des lacunes en conservation-restauration. Postprints des journées d'étude internationales APROA-BRK*. Brussels: Vioe.

Caple, C. (2000), *Conservation skills: Judgement, methods and decision making*. London: Routledge.

Clavir, M. (1998). The social and historic construction of professional values in conservation. *Studies in Conservation*, *43* (1), 1-8. https://doi.org/10.2307/1506631

Conti, A. (2007). *History of the restoration and conservation of works of art*. Oxford: Elsevier.

Cremonesi, P. (2011). *El ambiente acuso para el tratamiento de obras polícromas*. Padova: Il Prato.

Cremonesi, P. & Signorini, E. (2012). *Un approccio alla pulitura dei dipinti mobili*. Padova: Il Prato.

Cremonesi, P. (2014). *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Padova: Il Prato.

Deneffe, D., & Vanwijnsberghe, D. (Ed.). (2015). *A man of vision: Paul Coremans and the preservation of cultural heritage: Proceedings of the International Symposium Paul Coremans held in Brussels, Scientia artis 15*. Brussels: Brepols.

Doherty, T., Stavroudis, C. & Wolbers, R. (2005). A new approach to cleaning I: Using mixtures of concentrated stock solutions and a database to arrive at an optimal aqueous cleaning system. *WAAC Newsletter, 27*(2), 17-28.

Doherty, T. & Stavroudis, C. (2007). Approach to cleaning II: Extending the modular cleaning program to solvent gels and free solvents, part 1. *WAAC Newsletter, 29*(3), 9-15.

Dubrunfaut, E. (1975). Paul Coremenas et l'approche interdisciplinaire de la restauration. *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique*, Bruxelles, XV, 119-123.

Dykstra, S. W. (1996). The artist's intentions and the intentional fallacy in fine arts conservation. *Journal of the American Institute for conservation, 5*(3), 197-218. https://doi.org/10.1179/019713696806113676

Fuster-López, L.F., Chuliá Blanco, I., Vasquez de Ágredos Pascual, M., Carlyle, L., & Wadum, J. (2017). *Paintings on copper and other metal plates. Production, degradation and conservation issues*. Valencia: Universitat Politècnica de València.

Getty. (2020). The Getty Foundation. *Conserving Canvas*. https://www.getty.edu/foundation/initiatives/current/conservingcanvas/index.html

González, M.L.G. (2004). *La restauración; examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Ediciones Cátedra.

Gorini, E. (2017). *Um museu vivo de percurso inovador* (pp. 19-26). *MASP* [catalogue]. São Paulo, Brasil: Museu de Arte de Sao Paulo, J. Safra Instituto Cultural.

Hackney, S.A. (2013). The art and science of cleaning paintings. In *New insights into the cleaning of paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (pp. 1-15.). Smithsonian Contributions to Museum Conservation. Washington, DC: Smithsonian Institution. https://doi.org/10.5479/si.19492359.3.1

Hennen Rodriguez, S., Appoloni, C.R., Campos, P.H.OV., Gonçalves, B., Kajiya, E.A.M, Molari, R., Rizzutto, M.A., & Winter, C. (2020). Non-destructive and portable analyses helping the study and conservation of a saraceni copper plate painting in the São Paulo Museum of Art. *Microchemical Journal*, 1-12. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104787

Horovitz, I. (1996). The consolidation of paintings on copper supports. In *11th Triennial Meeting in Edinburgh, ICOM Committee for Conservation* (pp. 276-281)**.** London: James & James.

Horovitz, I. (2002). 'To those who like their pictures in pristine Condition...', techniques and conservation of paintings on copper. *The Picture Restorer, 22*, 16–19.

Horovitz, I. (2017). Paintings on copper: a brief overview of their conception, creation and conservation. In *Paintings on copper and other metal plates. Production, degradation and conservation issues* (pp. 17-23). Valencia: Universitat Politècnica de València.

MacBeth, R. (2012). The technical examination and documentation of easel paintings. In *Conservation of easel paintings* (pp. 291-305). Londres: Routledge.

Magalhaes, F. (2017). *Um museu vivo de percurso inovador* (pp. 11-18). *MASP* [catalogue], São Paulo: Museu de Arte de Sao Paulo, J. Safra Instituto Cultural.

Marvelde te, M. (1999). Research into the history of conservation-restoration: Remarks on relevance and method. In *ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting Lyon 29 August-3 September* (pp. 194-199). Lyon: James & James.

MASP (2008a). *Italian Art. Iberian Peninsula. Central Europe, 2.* [Museum catalogue], São Paulo: Museu de Arte de Sao Paulo.

MASP (2008b). *Brazilian Art. American Art. Donations and Collections, 3.* [Museum catalogue], São Paulo: Museu de Arte de Sao Paulo.

Muñoz Viñas, S. (2004). *Teoría contemporánea de la Restauración.* Madrid: Editorial Sintesis.

Périer-d'Ieteren, C. (2003). La notion de patine en peinture de chevalet: l'attitude prônée en Belgique et sa place dans la réflexion générale. *Kunsttechnologie Konservierung, 1*, 156- 162.

Philippot, P., & Philippot, A. (1959). Le problème de l'intégration des lacunes dans la restauration des peintures. *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique, II*, 5-18. https://doi.org/10.2307/1504954

Philippot, P. (1990). La restauration dans la perspective des sciences humaines. In *Pénétrer l'art, restaurer l'ouvre, une vision humaniste. Hommage en forme de florilège*. Korktrij: Groeninghe, Courtrai.

Philippot, P. (1995). La restauration, acte critique. *Recherches Poïétiques, 3*, 18–25. https://doi.org/10.3406/hista.1995.2687

Philippot, P. (1996). The idea of patina and the cleaning of paintings. In *Readings in conservation: Historical and philosophical issues in the conservation of cultural heritage* (pp. 372-376). Los Angeles: Getty Conservation Institute.

Phoenix Art Museum. (1999). *Copper as Canvas: Two Centuries of Masterpiece Paintings on Copper, 1575-1775*. New York: Oxford University Press.

Picollo, M., Stols-Witlox, M., & Fuster-López, L. (Eds). (2019). *Conservation 360º. UV-Vis luminescence imaging techniques* (vol. 1). Valencia: Universitat Politècnica de València.

Rajer, A. (1993). Some notes on the history of art restoration and conservation in Brazil. *ICOM Committee for Conservation 10th Triennial Meeting Washington DC USA 20-27 August* (pp. 388-391). Washington DC: ICOM Committee for Conservation.

Rosado, A., Souza, l. A. C., Mendes, I. M. C., Portinari, J. C. & Motta Jr. E. (2011). Candido Portinari: materials and techniques of a Brazilian modern painter – part I. In *ICOM Committee for Conservation 16th Triennial Meeting Lisbon Portugal 19-23 September* (pp. 1-9). Lisbon: Critério Artes Gráficas, Lda.; ICOM Committee for Conservation.

Rosado, A. (2014). História da arte técnica: uma reflexão sobre o emprego da história da arte e ciência no estudo de pinturas. *PÓS: Revista Do Programa De Pós-graduação Em Artes Da EBA/UFMG*, 4(8), 148-157.

Rosado, A., Mendes, I.M.C., Motta Jr, E., Teixeira, C. V. & Souza, L. A. C. (2014). Material and technical studies of a selected group of paintings by Candido Portinari, a major brazilian modernist painter. In *Science and Art: The painted surface* (pp. 460-474)**.** London: Royal Society of Chemistry.

Royal Institute of Cultural Heritage**.** (2020). Retrieved June 1, 2020, from http://www.kikirpa.be/

Souza, L. (2011). Panorama brasileiro na relação entre ciência e conservação de acervos. *PÓS: Revista Do Programa De Pós-Graduação Em Artes Da EBA/UFMG, 1*(1), 37-46.

Van Saaze, V. (2013). *Installation art and the museum. presentation and conservation of changing artworks.* Amsterdam: Amsterdam University Press. https://doi.org/10.1017/9789048517510

Villers, C. (2003). *Lining paintings: Papers from the Greenwich conference on comparative lining techniques.* London: Archetype.

Westby, P.-P. (1974). *The lining cycle: Fundamental causes of deterioration in painting on canvas: materials and methods of impregnation and lining from the 17th century to the present day.* London: National Maritime Museum.

Wolbers, R. (2013). *Le nettoyage des surfaces peintes. Méthodes aqueuses.* Paris: Eyrolles.

A conservator uses MiCorr in a practical way to construct a representative digital stratigraphy of the corrosion structures of the artefact observed under microscope, which will be compared with the MiCorr database to establish an optimised diagnosis (Credit: HE-Arc CR).

Un conservador utiliza MiCorr de forma práctica para construir una estratigrafía digital representativa de las estructuras de corrosión del artefacto observado al microscopio, que se comparará con la base de datos de MiCorr para establecer un diagnóstico optimizado (Crédito: HE-Arc CR).

EXPLOITATION AND DISSEMINATION OF MiCorr AS A DIAGNOSTIC SUPPORT TOOL FOR HERITAGE METALS

EXPLOTACIÓN Y DIFUSIÓN DE MiCorr COMO HERRAMIENTA DE APOYO EN EL DIAGNÓSTICO DE PATRIMONIO METÁLICO

Christian Degrigny [a*], Philippe Dillmann [b], Cedric Gaspoz [c], Delphine Neff [d]

[a] *Haute Ecole Arc Conservation-restauration, University of Applied Sciences and Arts Western Switzerland, Switzerland*

[b] *CNRS, Laboratoire métallurgies et cultures IRAMAT, Université Technologique de Belfort-Montbéliard (UTBM), France*

[c] *Haute Ecole Arc Gestion, University of Applied Sciences and Arts Western Switzerland, Switzerland*

[d] *Laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA), Université Paris-Saclay, Centre d'études atomiques Saclay, France*

[*] *christian.degrigny@he-arc.ch*

Abstract: By visually inspecting the corrosion products of metal objects, conservators propose, on the basis of their experience and consultation of specialized literature, a first diagnosis. The online computer application MiCorr (micorr.org) follows this path while optimizing it. Using a graphical user interface, the MiCorr user constructs a digital stratigraphy of a corrosion structure representative of the metal examined. Its comparison with those of the corrosion forms listed in the MiCorr database allows hypotheses to be made without sampling the metal studied and its alteration. In cases where there is no match agreement with the database, the user can augment it with the new form of corrosion observed. The application will be further developed within the frame of the MetalPAT project of the European Interreg V France-Switzerland 2014-2020 programme, which involves some twenty active contributors from the region concerned.

Key words: Decision Support System; diagnosis; metals; corrosion forms; digital stratigraphy; database

Resumen: Al inspeccionar visualmente los productos de corrosión de los objetos metálicos, los conservadores proponen un primer diagnóstico, basado en su experiencia y en la consulta de literatura especializada. La aplicación informática en línea MiCorr (micorr.org) sigue este patrón si bien optimizado. Usando una interfaz gráfica, el usuario de MiCorr construye una estratigrafía digital de una estructura de corrosión representativa del metal examinado. Esta a su vez se compara con las formas de corrosión listadas en la base de datos MiCorr y permite realizar hipótesis sin necesidad muestrear el metal estudiado y su alteración. En los casos en que no exista una coincidencia con la base de datos, el usuario puede añadirlo como nueva forma de corrosión observada. La aplicación continúa en desarrollo como parte del proyecto MetalPAT dentro del programa europeo Interreg V Francia-Suiza 2014-2020, y cuenta con una veintena de participantes activos en la región en cuestión.

Palabras clave: Sistema de apoyo en la toma de decisiones; diagnóstico; metal; formas de corrosión; estratigrafía digital; base de datos

Introduction

When diagnosing a metal object, conservators have a first overview of the exposed surface, followed by a more detailed observation under a microscope. From this, the metal family of the material is deduced as well as its active character, based on the apparent presence or absence of unstable corrosion products.

Conservators then refer to corrosion phenomenological descriptions or models available in the specialized literature (Dillmann, 2012; Robbiola et al., 1998; Turgoose, 1985) and establish a diagnosis which can be used to construct an intervention strategy.

But this approach has its flaws: heritage metals from ancient times are anything but homogeneous in their composition, their structure, or forms of corrosion they develop. It is therefore difficult to associate an object with a particular corrosion pattern. The observations of objects are, moreover, subjective and differ from one observer to another. Finally, corrosion models are general and only partially cover the specificity of a given object or material.

The MiCorr application was developed to fill these gaps (Fig. 1). It is a diagnostic support system based on the following steps:

(1) Detailed observation of an object and the forms of corrosion it develops;

(2) Conceptual representation of their resulting stratigraphy;

(3) Creation of a digital representation of this stratigraphy from a computer modelling programme;

(4) Comparison with similar representations in the entries of the MiCorr database.

Introducción

Al diagnosticar un objeto metálico, los conservadores-restauradores crean una primera descripción general de la superficie expuesta, seguido de una observación más detallada bajo microscopio. De ahí se deduce la familia metálica a la que pertenece el material y su carácter activo, en función de la aparente presencia o ausencia de productos de corrosión inestables.

A continuación, los conservadores consultan las descripciones fenomenológicas de la corrosión o modelos disponibles en la literatura especializada (Dillmann, 2012; Robbiola et al., 1998; Turgoose, 1985) y establecen un diagnóstico que puede usarse para construir una estrategia de intervención.

Pero este enfoque tiene sus limitaciones: el patrimonio metálico antiguo es cualquier cosa menos homogéneo en su composición, su estructura o las formas de corrosión que desarrolla. Por tanto, es difícil asociar un objeto a un patrón de corrosión particular. Las observaciones de los objetos son, además, subjetivas y difieren de un observador a otro. Finalmente, los modelos de corrosión son generales y solo cubren parcialmente la especificidad de un objeto o material.

La aplicación MiCorr se desarrolló para dar respuesta a estas carencias (Fig. 1). Es un sistema de apoyo al diagnóstico basado en los siguientes pasos:

(1) Observación detallada de un objeto y de las formas de corrosión que desarrolla;

(2) Representación conceptual de su estratigrafía resultante;

(3) Creación de una representación digital de esta estratigrafía a partir de un programa de modelado por ordenador;

(4) Comparación con representaciones similares en las entradas de la base de datos MiCorr.

These entries describe objects from which corrosion structures have been sampled and analysed by multi-scale characterisation methods. In this way, users have access not only to the description of objects presenting forms of corrosion similar to those observed on the objects studied, but also to much more precise and detailed descriptions than those to which one usually has access without sampling. Included in this information are the corrosion processes in the residual metal which is a priori not accessible on the studied objects without invasive examination. Thus, diagnosis is no longer based only

Estas entradas describen objetos de cuyas estructuras de corrosión se tomaron muestras que se analizaron mediante métodos de caracterización en múltiples escalas. De esta forma, los usuarios tienen acceso no solo a la descripción de objetos que presentan formas de corrosión similares a las observadas, sino también a descripciones mucho más precisas y detalladas que aquellas a las que se suele acceder sin muestreo. Dentro de la información que se incluye están los procesos de corrosión que se producen en el metal residual que *a priori* no es accesible sin un examen invasivo del objeto. Así, el diagnóstico ya no se basa solo en observaciones visuales de

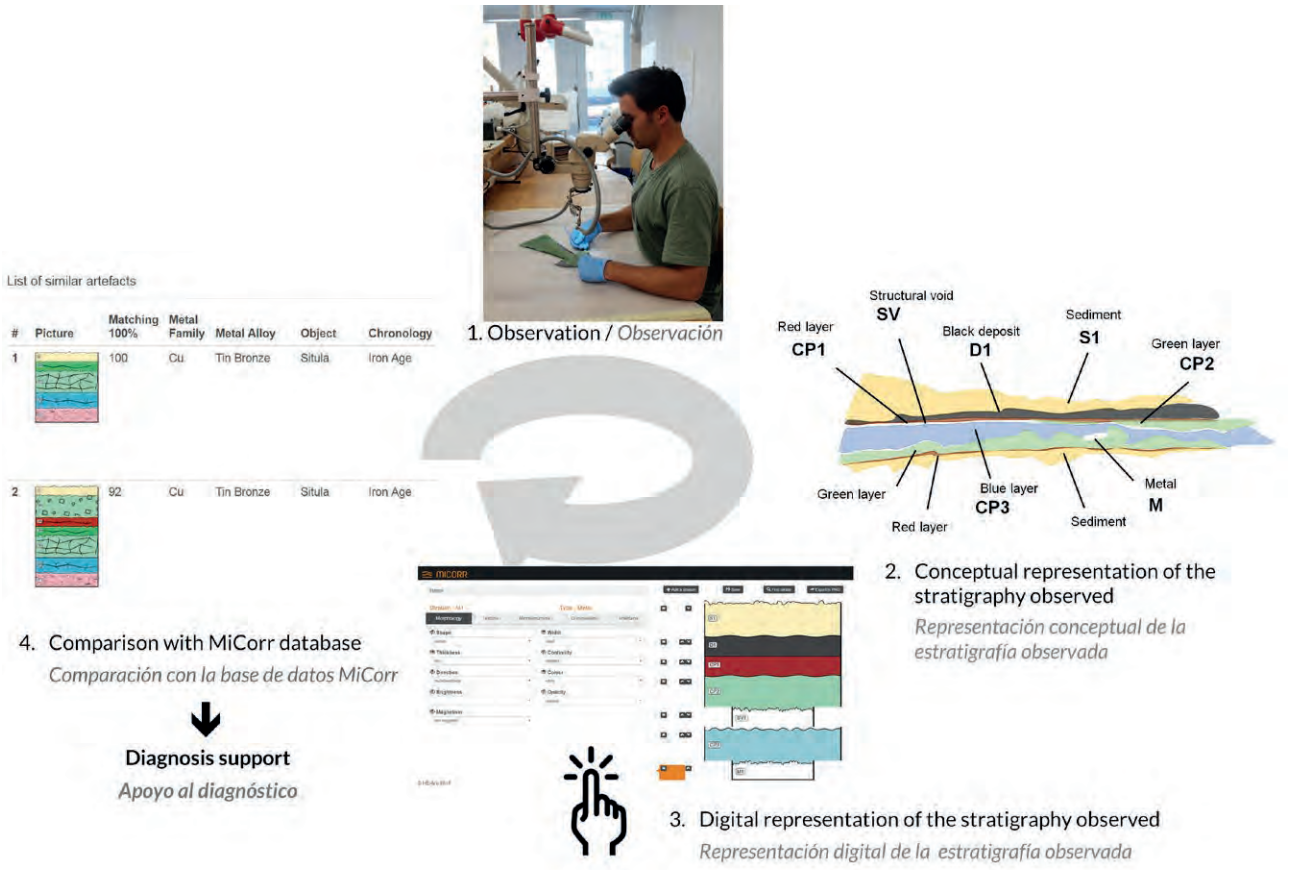


Figure 1 | The four steps of the MiCorr application to assist in the diagnosis of a heritage metal, © HE-Arc CR.

Figura 1 | Los cuatro pasos de la aplicación MiCorr para el diagnóstico de patrimonio metálico, © HE-Arc CR.

on easily accessible, visual observations but is supported by knowledge of the corrosion structures (Degrigny et al., 2016).

Creating a Digital Stratigraphy

To identify a form of corrosion observed on an object surface requires either the presence of a break throughout the thickness of the object, allowing conservators to assess the corrosion structure from a section, or the local and progressive removal by scalpel of the layers (strata) constituting the corrosion structure. At the end of this operation, conservators make a first schematic representation of the stratigraphy observed, which is corrected after having observed several other areas of the surface of the object. In this same drawing, all the structures observed on the object are then gathered together. This conceptual approach is the first step in the descriptive methodology of corrosion structures developed by R. Bertholon (Bertholon, 2001). The next step is the codification of the strata (ex. S: soil; D: deposit; POM: pseudomorph of organic material; NMM: non-metallic material; CP: corrosion product; SV: structural void; CM: corroded metal; and M: metal) and the selection on the drawing of a representative corrosion structure (Fig. 2).

A digital version of this schematic representation has to be created to be processed by a computer. To achieve this, the open source graph-based database management system Neo4j (https://neo4j.com), developed in Java is used (Rosselet et al., 2015; Rosselet et al., 2016). The resulting representation is a graph constituted by interlinked nodes (artefact, stratigraphy, strata, characteristics, etc.). As this computer representation is not easily used by conservation professionals, a graphical interface has been created, allowing the stratigraphy of the corrosion structure selected to be built stratum by stratum (Fig. 2).

fácil acceso, sino que está respaldado por el conocimiento de las estructuras de corrosión (Degrigny et al., 2016).

Creación de una estratigrafía digital

Para identificar una forma de corrosión observada en la superficie de un objeto se requiere la presencia de una rotura en todo el espesor del objeto, lo que permite a los conservadores evaluar la estructura de corrosión de una sección, o la eliminación puntual y progresiva con bisturí de las capas (estratos) que constituyen la estructura de corrosión. Al final de esta operación, los conservadores-restauradores realizan una primera representación esquemática de la estratigrafía observada, la cual se corrige una vez se han observado otras áreas de la superficie del objeto. En este mismo esquema, se juntan todas las estructuras observadas en el objeto. Este enfoque conceptual es el primer paso en la metodología descriptiva de estructuras de corrosión desarrollada por R. Bertholon (Bertholon, 2001). El siguiente paso es la codificación de los estratos (ej. S: suelo; D: depósito; MOP: material orgánico pseudomorfo; MNM: material no metálico; PC: producto de corrosión; VE: vacío estructural; MC: metal corroído; y M: metal) y la selección en el esquema de una estructura de corrosión representativa (Fig. 2).

Es necesario crear una versión digital de esta representación esquemática para que pueda ser procesada por un ordenador. Para lograrlo, se utiliza el sistema de gestión de bases de datos de acceso libre basado en gráficos, Neo4j (https://neo4j.com), desarrollado en Java (Rosselet et al., 2015; Rosselet et al., 2016). La representación resultante es un gráfico constituido por nodos interrelacionados (objeto, estratigrafía, estratos, características, etc.). Como esta representación por ordenador no es comúnmente utilizada por profesionales de conservación, se ha creado una interfaz gráfica que permite construir estrato por estrato la estratigrafía de la estructura de corrosión seleccionada (Fig. 2). Cada

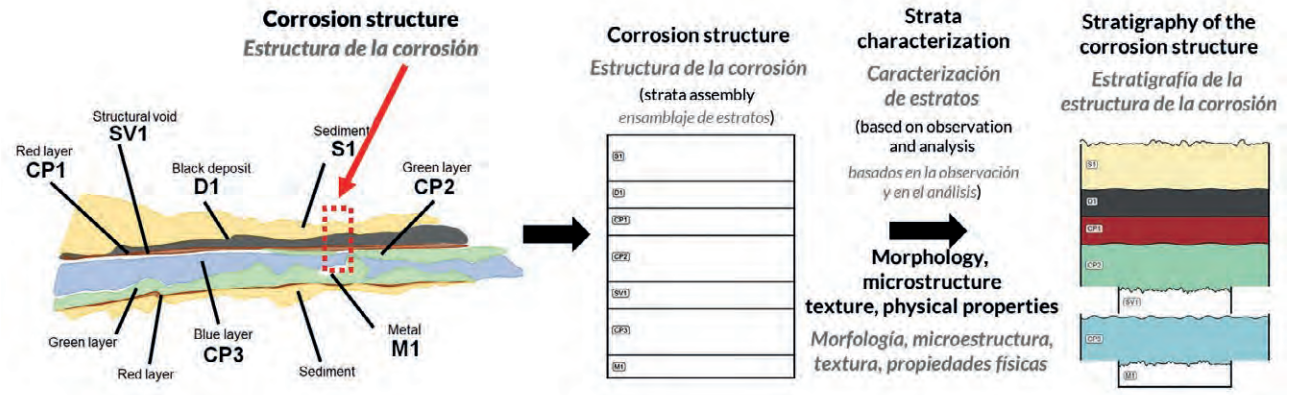


Figure 2 | The descriptive methodology of corrosion structures. Left: codification of the strata observed. Middle: organization of the strata in the corrosion structure. Right: the strata structure with its characteristics, © HE-Arc CR.

Figura 2 | La metodología descriptiva de estructuras de corrosión. Izquierda: codificación de los estratos observados. Centro: organización de los estratos en la estructura de corrosión. Derecha: estructura de los estratos con sus características, © HE-Arc CR.

Each stratum is filled in by the characteristics and sub-characteristics which are specific to it (Fig. 3 shows the menu with the sub-characteristics of the morphology characteristic). This structure of strata accompanied by all their characteristics (morphology, texture, microstructure, composition, interface) observed under a microscope constitutes the end product of the conceptual approach (Degrigny et al., 2016). As the digital stratigraphy of the corrosion structure is stored in the user profile created when registering for the MiCorr application, it can be updated at any time during the condition report.

Once established, the digital stratigraphy of the corrosion structure is compared with those of the entries in the MiCorr database. The mapping function is under construction. This involves calculating the correspondence between the number and type of strata as well as the selected characteristics and sub-characteristics to which a given weight will be assigned, depending on whether quantitative values are compared (e.g., porosity density) or a range of

estrato se rellena con las características y subcaracterísticas que le son propias (la Fig. 3 muestra el menú con las subcaracterísticas de la morfología característica). Esta estructura de estratos acompañada de todas sus características (morfología, textura, microestructura, composición, interfaz) observadas al microscopio constituye el producto final del enfoque conceptual (Degrigny et al., 2016). Como la estratigrafía digital de la estructura de corrosión se almacena en el perfil del usuario creado al registrarse en la aplicación MiCorr, se puede actualizar en cualquier momento durante la creación del informe de estado.

Una vez establecida, la estratigrafía digital de la estructura de corrosión se compara con las entradas en la base de datos MiCorr. La función de mapeo está en construcción. Esto implica calcular la correspondencia entre el número y tipo de estratos, así como las características y subcaracterísticas seleccionadas a las que se asignará un valor dado, dependiendo de si se comparan valores cuantitativos (por ejemplo, porosidad, densidad) o valores cualitativos (por ejemplo, color o familia

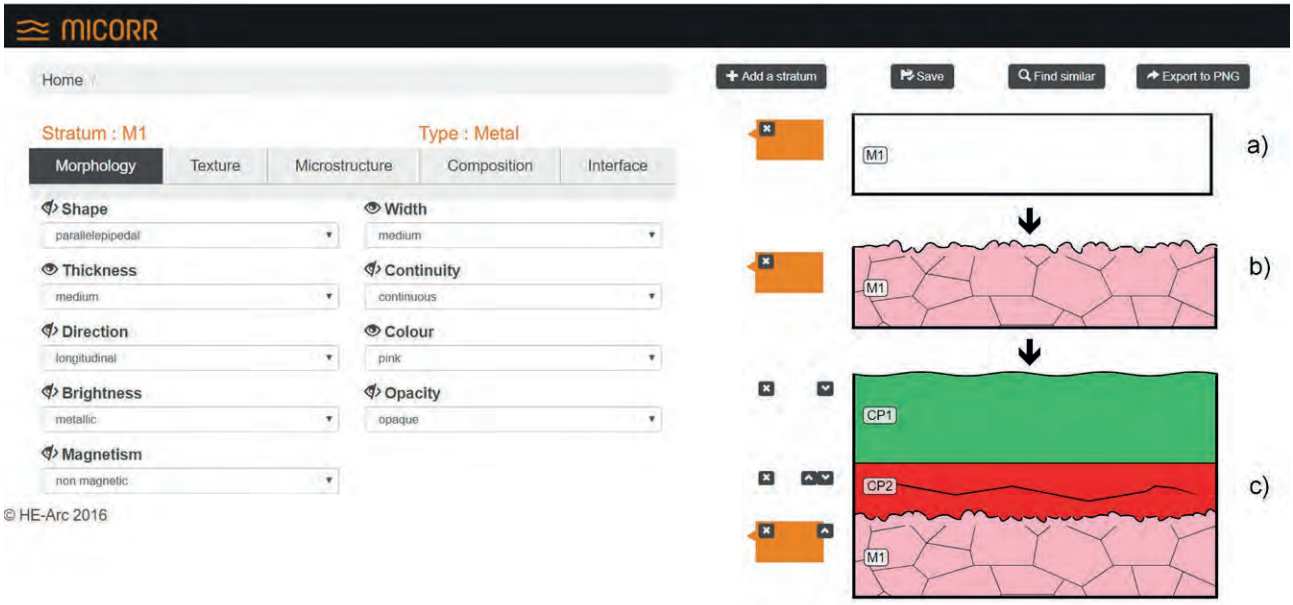


Figure 3 | Screenshot of the graphical interface used for the construction of a digital stratigraphy of a corrosion structure. Left: dropdown list of menus to select the characteristics and sub-characteristics of each stratum. Right: the steps of the stratigraphy construction, © HE-Arc CR.

Figura 3 | Captura de pantalla de la interfaz gráfica utilizada para la construcción de una estratigrafía digital de una estructura de corrosión. Izquierda: lista desplegable del menú para seleccionar las características y sub-características de cada estrato. Derecha: los pasos de la construcción estratigráfica, © HE-Arc CR.

qualitative values is provided (e.g., colour or metal family). For example, in a first step of the diagnosis, a high weight can be attributed to qualitative characteristics or sub-characteristics such as the nature of the metal and a lower weight to more specific or quantitative ones such as the compactness or porosity density of the strata before refining the search for more specific characteristics or sub-characteristics in a second step. However, the performance of the mapping function will depend on the level of information given by the users during the construction of the corrosion structure. When querying, users are provided with a list of digital stratigraphic representations of the MiCorr database in descending order of correspondence (matching) rate (Fig. 4). From a glance, they can validate or not any stratigraphic proposal made by the search engine. Users then

de metales). Por ejemplo, en un primer paso del diagnóstico, se puede atribuir un valor elevado a características o subcaracterísticas cualitativas como la naturaleza del metal y un valor menor a otras más específicas o cuantitativas como la compacidad o densidad de porosidad de los estratos metálicos antes de refinar la búsqueda de características o subcaracterísticas más específicas en un segundo paso. Sin embargo, el desempeño de la función de mapeo dependerá del nivel de información proporcionado por los usuarios durante la construcción de la estructura de corrosión. Al realizar consultas, los usuarios reciben una lista de representaciones estratigráficas digitales de la base de datos MiCorr en orden descendente de afinidad (Fig. 4). De un vistazo, el usuario podrá validar o no cualquier propuesta estratigráfica realizada por el buscador. A continuación, los usuarios deben consultar el archivo del objeto de la estratigrafía

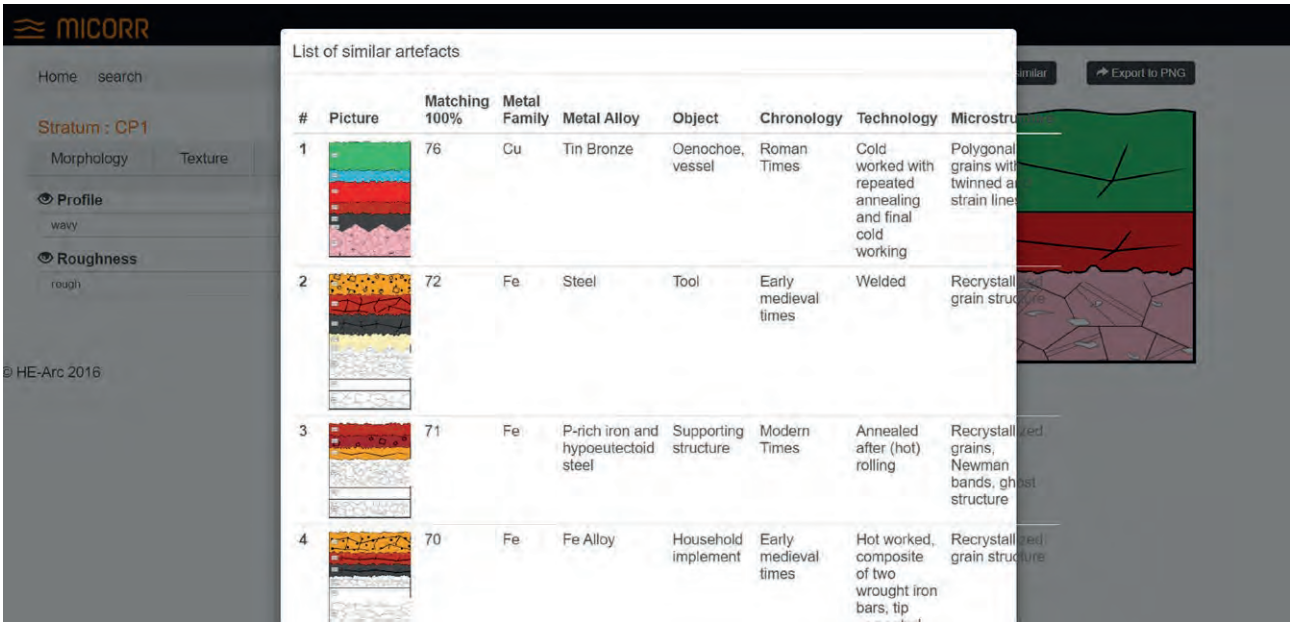


Figure 4 | Result of the research by construction of a digital stratigraphy of a corrosion structure on the MiCorr application, © HE-Arc CR.

Figura 4 | Resultado de la investigación mediante la construcción de una estratigrafía digital de una estructura de corrosión utilizando la aplicación MiCorr, © HE-Arc CR.

have to consult the object file of the corresponding stratigraphy in order to access an object that has a similar form of corrosion.

Another way to search for a corrosion form present in the MiCorr database is via the keyword search engine. Micorr users directly access the entries (the objects' files) and then must search to find objects that have developed similar forms of corrosion.

The more the database is expanded, the more efficient the search is. However, the MiCorr application currently suffers from the small number of object files (only about fifty, all materials combined) contained in its database.

correspondiente para acceder a un objeto que contiene una forma de corrosión similar.

Otra forma de buscar una forma de corrosión presente en la base de datos MiCorr es a través de la herramienta de búsqueda por palabras clave. Los usuarios de Micorr acceden directamente a las entradas (los archivos de los objetos) y deben buscar para encontrar objetos que hayan desarrollado formas de corrosión similares.

Cuanto más se amplie la base de datos, más eficiente será la búsqueda. Sin embargo, la aplicación MiCorr cuenta actualmente de una cantidad limitada de archivos de objetos (sólo unos cincuenta, todos materiales combinados) almacenados en su base de datos.

Strengthening the MiCorr Application Database

MiCorr users might wish to enhance the database because of the weak correspondence obtained between a corrosion structure studied and those in the MiCorr database, indicating that this corrosion form is poorly represented in the database. Users can also work on a material from a family not yet present in the database and which necessarily gives a very low or erroneous level of correspondence.

The enhancement of the database is not done via digital stratigraphies created by the users but on the basis of the objects' files. A stratigraphy is attached to an object that needs to be described. The information provided on the object allows the search engine to be fed with keywords.

In addition to the information on the object and the digital stratigraphy representing the observed corrosion structure, MiCorr users fill in a record according to the analytical results available. In the absence of any analytical information, the object's file is limited to the above information. If samples of the entire corrosion structures can be taken and the users have the possibility to study cross-sections and carry out all the potential analyses, the objects' files will allow the users to document the corrosion forms studied in all the ways possible.

The objects' files are saved under each user's profile, which allow the users to return and refine the files. Once finalised, the users might wish to make these files accessible to the entire MiCorr community. To do so, the information must be submitted to the MiCorr Board of MiCorr administrators. If validated, the objects' files will be put online.

Reforzando la base de datos de la aplicación MiCorr

Los usuarios de MiCorr pueden contribuir a mejorar la base de datos cuando obtienen una correspondencia débil entre una estructura de corrosión estudiada y las entradas en la base de datos de MiCorr, indicando que esta forma de corrosión está mal representada en la base de datos. Los usuarios también pueden trabajar con un material de una familia que aún no está presente en la base de datos y que da un nivel de correspondencia muy bajo o erróneo.

La mejora de la base de datos no se realiza mediante estratigrafías digitales creadas por los usuarios, sino a partir de los archivos de los objetos. Se adjunta una estratigrafía a un objeto que debe describirse. La información proporcionada sobre el objeto permite que la herramienta de búsqueda se nutra con palabras clave.

Además de la información sobre el objeto y la estratigrafía digital que representa la estructura de corrosión observada, los usuarios de MiCorr llenan un registro de acuerdo con los resultados analíticos disponibles. En ausencia de información analítica, el archivo del objeto se limita a la información anterior. Si se pueden tomar muestras de todas las estructuras de corrosión y los usuarios tienen la posibilidad de estudiar secciones transversales y realizar todos los análisis potenciales, los archivos de los objetos permitirán a los usuarios documentar las formas de corrosión estudiadas de todas las formas posibles.

Los archivos de los objetos se guardan en el perfil de cada usuario, lo que les permite regresar y editar los archivos. Una vez finalizados, es posible que los usuarios deseen hacer que estos archivos sean accesibles para toda la comunidad MiCorr. Para hacerlo, la información debe enviarse a la Junta de administradores de MiCorr. Una vez validados, los archivos de los objetos estarán disponibles en línea.

Making the MiCorr Application a Participative Platform

At this stage of development, the MiCorr database is sparse. Only four families of metals are represented (Cu, Fe, Zn and Al) and these are not complete; for example, there are only a few entries for Zn and Al based alloys. But the authors of this paper plan to enhance the database using the financial support of the European Interreg V France-Switzerland programme (https://www.interreg-francesuisse.eu/#). The objective is to expand the use of MiCorr not only to the entire geographic region of the programme, but to other professional communities involved in the conservation of heritage metals (Fig. 5).

The MetalPAT Project

This project brings together four partners, including the initiators of MiCorr at Haute Ecole Arc Conservation-restauration for the primarily macroscopic approach to the description of forms of corrosion and at Haute Ecole Arc Management for

Haciendo de la aplicación MiCorr una plataforma participativa

En esta etapa de desarrollo, la base de datos MiCorr es escasa. Solo cuatro familias de metales están representadas (Cu, Fe, Zn y Al) y no están completas; por ejemplo, solo hay unas pocas entradas para las aleaciones a base de Zn y Al. Pero los autores de este documento planean mejorar la base de datos utilizando el apoyo financiero del programa europeo Interreg V Francia-Suiza (https://www.interreg-francesuisse.eu/#). El objetivo es expandir el uso de MiCorr no solo a toda la región geográfica del programa, sino a otras comunidades profesionales involucradas en la conservación de patrimonio metálico (Fig. 5).

El proyecto MetalPAT

Este proyecto reúne a cuatro socios, incluidos los pioneros de MiCorr en Haute Ecole Arc Conservation-restauration con un enfoque principalmente macroscópico para la descripción de formas de corrosión y la Haute Ecole Arc Management responsables de la implementación del sistema de apoyo en

Figure 5 | Territories of the European programme Interreg V France-Switzerland, https://www.europe-en-auvergnerhonealpes.eu/programmes/interreg-france-suisse-0.

Figura 5 | Territorios del programa europeo Interreg V Francia-Suiza, https://www.europe-en-auvergnerhonealpes.eu/programmes/interreg-france-suisse-0.

the implementation of the decision support system with its graphical user interface (Degrigny et al., 2016). The two French partners are the Laboratoire Metallurgies and Cultures LMC-IRAMAT of Centre National de la Recherche CNRS / Université Technologique de Belfort-Montbéliard UTBM and the Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération LAPA-NIMBE of Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives CEA / CNRS. The two associated laboratories have their own state-of-the-art analysis platform at LAPA-NIMBE. The LMC-IRAMAT and LAPA-NIMBE have developed a methodology for in-depth investigation of corrosion forms based on the use of multi-technique characterization protocols that allow the corrosion forms to be described from the macroscopic to the nanometric scale. MetalPAT will implement a phenomenological approach that will link the macroscopic descriptions developed at the HE-Arc CR to the microscopic description of corrosion deduced from advanced multi-scale analyses, thus creating a bridge between the fields of conservation and the study of corrosion (Neff et al., 2004).

Professionals of the two domains concerned (including conservators, archaeometallurgists, and corrosion scientists) throughout the Interreg France - Switzerland region (five French departments and seven Swiss cantons) will be trained in the use of the MiCorr application and will be responsible for critically reviewing its content to meet the needs of all concerned. In this way, some strata sub-characteristics might be removed because they are deemed irrelevant. Others will eventually be added or clarified. Since the approach of other heritage professionals (including archaeologists, managers of heritage collections, curators of museum institutions, and architects) to the corrosion of metal is not necessarily the same, a more suitable way of using the application will be studied.

toma de decisiones con la interfaz gráfica de usuario (Degrigny et al., 2016). Los dos socios franceses son el Laboratoire Metalurgies and Cultures LMC-IRAMAT del Centre National de la Recherche CNRS / Université Technologique de Belfort-Montbéliard UTBM y el Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération LAPA-NIMBE de Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives CEA / CNRS. Ambos laboratorios asociados tienen su propia plataforma de análisis de última generación en LAPA-NIMBE. LMC-IRAMAT y LAPA-NIMBE han desarrollado una metodología para la investigación en profundidad de formas de corrosión basada en el uso de protocolos de caracterización multitécnica que permiten describir las formas de corrosión desde la escala macroscópica hasta la nanométrica. MetalPAT implementará un enfoque fenomenológico que vincula las descripciones macroscópicas desarrolladas por el HE-Arc CR con la descripción microscópica de la corrosión resultado de análisis avanzados en múltiples escalas, creando así un enlace entre las áreas de conservación y del estudio de la corrosión (Neff et al., 2004).

Los profesionales de las áreas en cuestión (incluidos conservadores, arqueo-metalúrgicos y científicos de la corrosión) de la región de Interreg Francia - Suiza (cinco departamentos franceses y siete cantones suizos) recibirán formación en el uso de la aplicación MiCorr y serán responsables de revisar críticamente su contenido para satisfacer las necesidades de todos los usuarios. De esta manera, algunas subcaracterísticas de los estratos podrían eliminarse porque se consideran irrelevantes. Otras se agregarán o definirán eventualmente. Dado que el enfoque de profesionales trabajando en patrimonio (incluidos arqueólogos, administradores de colecciones patrimoniales, conservadores de instituciones de museos y arquitectos) con respecto a la corrosión del metal no es necesariamente el mismo, se estudiará la forma más adecuada de utilizar la aplicación.

The professionals of the different domains concerned will have the task of enhancing the database. They will benefit from the technical and scientific support of the four main partners. Thanks to their global vision of the project, the partners will be able to promote the study of a corpus of objects distributed throughout the Interreg region and presenting various specific forms of corrosion due to the geographic environment (for example, lake sites) or the mode of functioning (for example, watchmaking objects).

A Participative Project

Like other initiatives dedicated to knowledge generation and dissemination of expertise, the MiCorr application uses information technologies to store, retrieve and transfer knowledge. The focus on effective decision-making has placed MiCorr in the category of knowledge management systems designed to transfer knowledge which can then be applied (Jennex et al., 2014). These systems rely heavily on the willingness of users to share knowledge with third parties. Studies have shown that users are more likely to contribute if there are perceived benefits (Tan, 2016). One such benefit is the direct use of the knowledge provided by the diagnostic tool. By providing information about heritage metals, MiCorr users will be able to find objects facing similar alteration problems, further enhancing their personal understanding. However, given the multiple communities involved with the study of corrosion forms, MiCorr faces the challenge of reconciling different semantic views. Researchers in information systems have used ontologies to develop computational models of domain concepts and their relations. An ontology represents taxonomies of concepts that include their properties, relationships, and known semantics. Ontologies have been used in many research fields and applications areas, including knowledge engineering, database design and information retrieval. An ontology is designed

Los profesionales de las diferentes áreas involucradas tendrán la tarea de mejorar la base de datos. En el proceso se beneficiarán del apoyo técnico y científico de los cuatro socios principales. Gracias a su visión global del proyecto, los socios podrán promover el estudio de un corpus de objetos distribuidos por toda la región Interreg y que representan diversas formas específicas de corrosión debidas al entorno geográfico (por ejemplo, sitios lacustres) o al funcionamiento (por ejemplo, objetos de relojería).

Un proyecto participativo

Al igual que otras iniciativas dedicadas a la generación de conocimiento y la difusión de experiencia, la aplicación MiCorr utiliza tecnologías de información para almacenar, recuperar y transferir conocimiento. El enfoque en la toma de decisiones efectiva ha colocado a MiCorr en la categoría de sistemas de gestión de conocimiento diseñados para transferir conocimientos que luego pueden aplicarse (Jennex et al., 2014). Estos sistemas dependen en gran medida de la voluntad de los usuarios de compartir conocimiento con terceros. Los estudios han demostrado que es más probable que los usuarios contribuyan si hay beneficios percibidos (Tan, 2016). Uno de esos beneficios es el uso directo del conocimiento proporcionado por la herramienta de diagnóstico. Al proporcionar información sobre patrimonio metálico, los usuarios de MiCorr podrán encontrar objetos que afrontan problemas de alteración similares, mejorando aún más su comprensión personal. Sin embargo, dadas las múltiples comunidades involucradas en el estudio de las formas de corrosión, MiCorr afronta el desafío de reconciliar diferentes visiones semánticas. Los investigadores en sistemas de información han utilizado ontologías para desarrollar modelos computacionales de conceptos de dominio y sus relaciones. Una ontología representa taxonomías de conceptos que incluyen sus propiedades, relaciones y semántica conocida. Las ontologías se han utilizado en muchos campos de investigación y áreas de aplicación, incluida la ingeniería del conocimiento, el diseño de bases de datos y la

not only to provide a complete view of domain concepts but also to identify quickly and accurately similarities between concepts (Gómez-Pérez et al., 2004). In previous research, it was found that ontologies are best suited to represent the main underlying concepts, attributes and relations of the conservation-restoration field of study (De Santo et al., 2016). MetalPat will therefore extend these results to develop and implement the first ontology specific to the corrosion of heritage metals. This ontology will support the reconciliation of the different semantic views among the communities involved in the study of corrosion forms.

Conclusion

The potential of the MiCorr application as a diagnostic support system for heritage metals has been demonstrated, but its effectiveness requires an enhancement of its database and an extension to communities other than conservators. This will be possible thanks to the support of the Interreg V France-Switzerland 2014-2020 programme which allows work in the border region of the two countries. Adjustments will have to be found in order to facilitate the description of the forms of corrosion and to make the application more user-friendly. The stakes are high but the project should allow all the communities involved to combine their complementary viewpoints in order to describe as accurately as possible the forms of corrosion observed from the macroscopic to the microscopic scale.

Acknowledgements

The MetalPAT project is supported by the European cross-border cooperation programme Interreg V France-Switzerland 2014-2020 to which the authors would like to express their sincere thanks. It has received a grant of €186 599 from the European Regional Development Fund (ERDF) and

recuperación de información. Una ontología está diseñada no solo para proporcionar una visión completa de los conceptos de dominio, sino también para identificar de manera rápida y precisa similitudes entre conceptos (Gómez-Pérez et al., 2004). En investigaciones anteriores, se encontró que las ontologías son las más adecuadas para representar los principales conceptos, atributos y relaciones subyacentes en el campo de estudio de conservación-restauración (De Santo et al., 2016). Por consiguiente, MetalPat ampliará estos resultados para desarrollar e implementar la primera ontología específica para la corrosión de patrimonio metálico. Esta ontología apoyará la reconciliación de las diferentes visiones semánticas entre las comunidades involucradas en el estudio de las formas de corrosión.

Conclusión

Se ha demostrado el potencial de la aplicación MiCorr como un sistema de apoyo en el diagnóstico de patrimonio metálico, pero su eficacia requiere una mejora de su base de datos y una extensión a comunidades más allá de los conservadores. Esto será posible gracias al apoyo del programa Interreg V Francia-Suiza 2014-2020 que permite trabajar en la región fronteriza de ambos países. Habrá que hacer ajustes para facilitar la descripción de las formas de corrosión y hacer la aplicación más fácil de usar. Hay mucho en juego, pero el proyecto debería permitir que todas las comunidades involucradas combinen sus puntos de vista que a la vez son complementarios para describir con mayor precisión posible las formas de corrosión observadas desde la escala macroscópica hasta la microscópica.

Agradecimientos

El proyecto MetalPAT cuenta con el apoyo del programa europeo de cooperación transfronteriza Interreg V Francia-Suiza 2014-2020 al que los autores desean expresar su más sincero agradecimiento. Ha recibido una subvención del Fondo Europeo de Desarrollo

additional funding from the cantons of Berne, Jura, Neuchâtel, Valais and Vaud (€90,830). They also thank Marion Berranger from CNRS/UTBM LMC IRAMAT, Bernard Letourmy from HEG-Arc and Naïma Gutknecht from HE-Arc CR for their important contributions and all the professionals involved in the project.

Regional (FEDER) de 186 599 € y financiación adicional de los cantones de Berna, Jura, Neuchâtel, Valais y Vaud (90,830 €). También agradecen a Marion Berranger de CNRS / UTBM LMC IRAMAT, Bernard Letourmy de HEG-Arc y Naïma Gutknecht de HE-Arc CR por sus importantes contribuciones y a todos los profesionales involucrados en el proyecto.

References | Bibliografía

Bertholon, R. (2001). Characterization and location of the original surface of corroded archaeological objects. *Surface Engineering*, *17*(3), 241-245. https://doi.org/10.1179/026708401101517863

Degrigny, C., Gaspoz, C., Rosselet, A., Boissonnas, V., Jeanneret, R., & Bertholon, R. (2016). The MIFAC-Metal Online project: developing a Decision Support System for locally invasive diagnosis of heritage metals. In R. Menon, C. Chemello & A. Pandya (Eds.) *Metal 2016. Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group* (220-227) ICOM-CC & Indira Gandhi National Centre for the Arts.

De Santo, A., Vonlanthen, Y., Rosselet, A., Degrigny, C., & Gaspoz, C. (2016). An Ontology to Support Non-Invasive Diagnosis of Heritage Metals. In *MCIS 2016 Proceedings of the 10th Mediterranean Conference on Information Systems* (1-12) University of Nicosia.

Dillmann, P., & Neff, D. (2012). Corrosion des objets archéologiques ferreux (Réf. Internet COR675). In *Corrosion et vieillissement: cas industriels (Réf. Internet 42372)*. Technique de l'Ingénieur

Gómez-Pérez, A., Fernández-López, M., & Corcho, O. (2004). *Ontological engineering: with examples from the areas of Knowledge Management. E-Commerce and the Semantic Web* (1st ed.) London, UK: Springer.

Jennex, M.E., Smolnik, S., & Croasdell, D. (2014). Knowledge Management Success in Practice. In *47th Hawaii International Conference on System Sciences* (3615-3624) IEEE. https://doi.org/10.1109/HICSS.2014.450

Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dillman, P., & Bertholon, R. (2004). Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms. *Journal of Raman Spectroscopy*, *35*, 739-745. https://doi.org/10.1002/jrs.1130

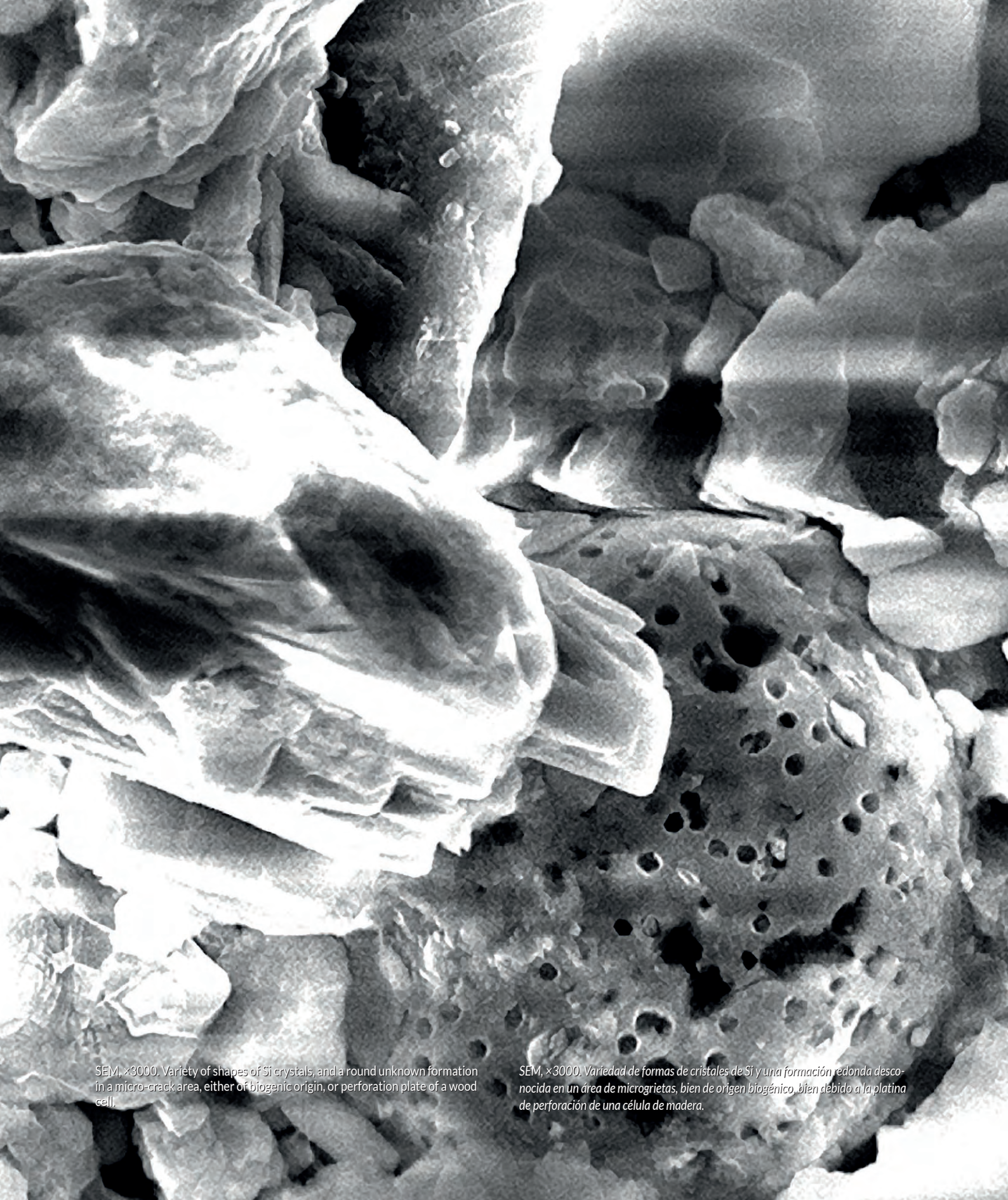
Robbiola, L., Blengino, J.M., & Fiaud, C. (1998). Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*, *40*(12), 2083-2111. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00096-1

Rosselet, A., Grosjean, M., Degrigny, C., & Gaspoz, C. (2016). Computer-aided support system for metal diagnosis of patrimonial objects. In A. Rocha, A. M. Correia, H. Adeli, L. P. Reis & M. Mendonça Teixeira (Eds.) *New Advances in Information Systems and Technologies. Advances in Intelligent Systems and Computing* (961-971) Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31232-3_91

Rosselet, A, Rochat, V., & Gaspoz, C. (2015). Design of a new data structure to support non-invasive diagnostic on heritage metals. In S. Kokolakis, M. Karyda, E.N. Loukis, & Y. Charalabidis (Eds.) *9th Mediterranean Conference on Information Systems (MCIS), Information Systems in a changing economy and society* (1-13) AIS.

Tan, C. N-Li. (2016). Enhancing knowledge sharing and research collaboration among academics: the role of knowledge management. *Higher education*, *71*(4), 525-556. https://doi.org/10.1007/s10734-015-9922-6

Turgoose, S. (1985). The corrosion of lead and tin: before and after excavation. In G. Miles & S. Pollard (Eds.) *Lead and tin: Studies in Conservation and Technology* (15-26) London: United Kingdom Institute for Conservation.



SEM, ×3000. Variety of shapes of Si crystals, and a round unknown formation in a micro-crack area, either of biogenic origin, or perforation plate of a wood cell.

SEM, ×3000. Variedad de formas de cristales de Si y una formación redonda desconocida en un área de microgrietas, bien de origen biogénico, bien debido a la platina de perforación de una célula de madera.

ANALYTICAL TECHNIQUES AND OBSERVATION TOOLS FOR THE DIAGNOSIS OF THE PATHOLOGY OF *IN SITU* FOSSIL FORESTS

TÉCNICAS ANALÍTICAS Y HERRAMIENTAS DE OBSERVACIÓN PARA EL DIAGNÓSTICO DE PATOLOGÍAS IN SITU DE BOSQUES PETRIFICADOS

Evangelia Kyriazi
Laboratory of Archaeometry, Department of History, Archaeology and Cultural Resources Management, University of the Peloponnese, Greece
kyriazievangelia@gmail.com

Abstract: Petrified wood is usually studied in terms of mineralogy and taxonomy, yet the pathology and conservation needs of *in situ* petrified forests are not properly addressed. In order to propose a conservation plan according to the needs of each site and each fossil within it, more questions need to be answered. These are: what is the structure, properties and composition of fossils; which are their deterioration factors; what is the nature of the environment in which they are exposed; and to what extent are the various parameters likely to harm the fossils and the site where they are located. Techniques that can be employed, include *in situ* observations, sampling, macroscopic observation, optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, geographic information systems, photographic documentation, record drawing, 3D laser scanning, automatic weather stations, environmental

Resumen: La madera petrificada se estudia generalmente en términos de mineralogía y taxonomía. Sin embargo, las patologías y necesidades de conservación de los bosques petrificados *in situ* no siempre se abordan adecuadamente. Para proponer un plan de conservación acorde a las necesidades de cada yacimiento y de cada uno de los fósiles presentes en los mismos, es necesario solucionar algunas cuestiones concretas que tienen que ver con: determinar la estructura, las propiedades y la composición de los fósiles; identificar sus factores de deterioro; conocer la naturaleza del entorno al que están expuestos; y entender hasta qué punto los diferentes parámetros pueden dañar a los fósiles y el sitio donde se encuentran. Las técnicas que se pueden emplear incluyen: observaciones *in situ*, muestreo, observación macroscópica, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido acoplada a microanálisis de rayos-x por dispersión de energía, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, sistemas de información geográfica, documentación fotográfica, dibujo de registros, escaneo láser 3D, estaciones

data-loggers, geological studies, water and moisture absorption tests, and conservation tests.

Key words: petrified wood; SEM-EDS; XRF; XRD; GIS; fossil deterioration.

Fossil Forests Explained: Classification, Composition and Pathology

Petrified forests are usually created after natural disasters like floods or volcanic eruptions, therefore faunal fossils are rarely found as any animals escaped the event. Most fossil forests consist only of trunks, standing or lying (Fig. 1), yet roots, branches, twigs, leaves, fruit and seeds are also preserved (Bigras et al., 1995; Kyriazi & Zouros, 2008).

Lighter organs are found away from the mother plants, mixed in depositional environments (i.e. leaf-bearing horizons). Plant fossils are found in all kinds of geological settings. Fossil forests are categorised according to their age, the number of taxa or classes, and the number of fossils (Table 1). Several types of body and trace fossils are known (Kyriazi & Zacharias, 2018). The microscopic and macroscopic features of wood survive fossilised in differential preservation states, depending on the location, fossil-diagenesis procedures, and fossil mineralogy (Bardet & Pournou, 2017). Most fossil wood is silicified, yet numerous types of non-silicified (Graph 1) (Mustoe, 2018b), sub-fossilised, coalified and mummified plant fossils (Baldanza et al., 2009; Bigras et al., 1995; Mustoe, 2018c) are known, often combining two or more fossilisation types in the same specimen (Bardet & Pournou, 2017). Dissolved trace metals

meteorológicas automáticas, registradores de datos ambientales, estudios geológicos, pruebas de absorción de agua y humedad y pruebas de conservación.

Palabras clave: madera petrificada; SEM-EDS; XRF; XRD; GIS; deterioro fósil.

Los bosques petrificados: clasificación, composición y patología

Los bosques petrificados, generalmente, se crean tras los desastres naturales como inundaciones o erupciones volcánicas; eventos de los que los animales suelen escapar por lo que rara vez se encuentran fósiles de fauna en estos sitios. La mayoría de los bosques fósiles suelen constar solo de troncos, en pie o tumbados (Fig. 1), no obstante, otros elementos como raíces, ramas, ramitas, hojas, frutos y semillas suelen encontrarse a menudo (Bigras et al., 1995; Kyriazi y Zouros, 2008).

Los órganos más ligeros se encuentran lejos de las plantas madre, en general mezclados en ambientes de depósito (es decir, suelos con hojas). Estos fósiles vegetales se encuentran en todo tipo de entornos geológicos. Los bosques fósiles se clasifican según su edad, el número de taxones o clases y el número de fósiles presentes en los mismos (Tabla 1). De estos últimos, los tipos de fósiles corpóreos y huellas fósiles conocidos en la actualidad son variados (Kyriazi y Zacharias, 2018). Respecto a los fósiles de madera, las características microscópicas y macroscópicas de ésta sobreviven fosilizadas en estados de conservación diferentes, que se dividen según: la ubicación, los procedimientos de diagénesis fósil y la mineralogía fósil (Bardet y Pournou, 2017). La mayor parte de la madera fósil está silicificada, pero existen otros tipos de fósiles vegetales no silicificados (Gráfico 1) (Mustoe, 2018b), así como subfosilizados, carbonizados y momificados (Baldanza et al., 2009; Bigras et al., 1995; Mustoe, 2018c), que se encuentran a menudo combinando dos o más tipos de fosilización en el mismo espécimen (Bardet y Pournou, 2017).

Figure 1 | Standing and lying fossilised trunks on volcanic tuff at the Lesvos Petrified Forest, Greece.

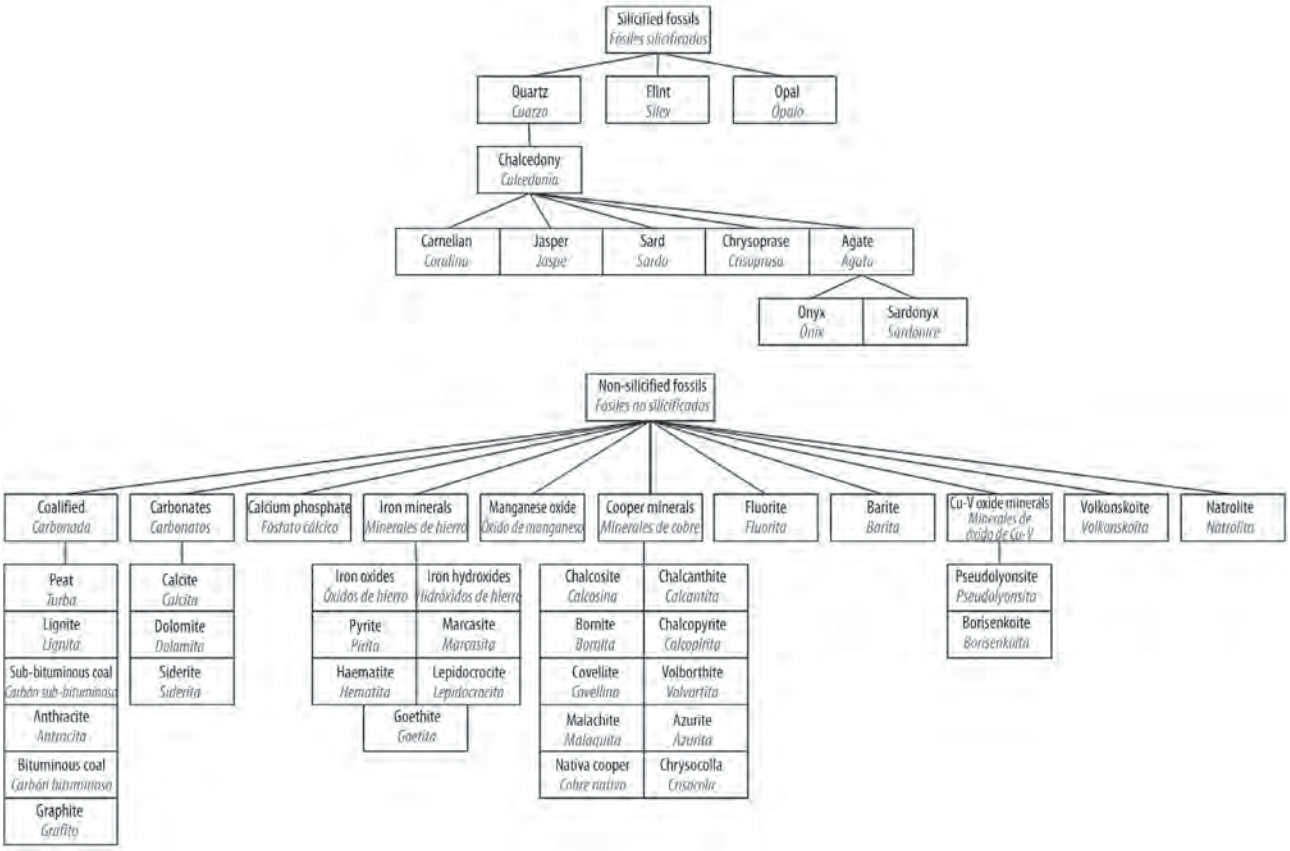
Figura 1 | Troncos fosilizados de pie y acostados sobre toba volcánica en el Bosque Petrificado de Lesbos, Grecia.

in the permineralising liquid during the fossilisation process result in impressively coloured petrified wood (Mustoe & Acosta, 2016), while more than one mineral may be present in one fossil. In addition, fossil, sub-fossil and mummified wood may contain both mineralised and unmineralised areas (Baldanza et al., 2009).

In situ fossil forests are exposed to factors that lead to great losses and sometimes complete destruction, yet their analysis and conservation is only now emerging as a field, as their pathology and the need for their conservation are not widely

Los metales-traza disueltos en el líquido permineralizante durante el proceso de fosilización dan como resultado una madera petrificada con una gran variedad de colores (Mustoe y Acosta, 2016); al mismo tiempo que la presencia de minerales en un fósil no se limita a un tipo por lo que puede ser variada. Por último, es importante destacar que la madera fósil, subfósil y momificada puede contener áreas mineralizadas y no mineralizadas (Baldanza et al., 2009).

Los bosques petrificados están expuestos a factores que conducen a grandes pérdidas y, a veces, a la destrucción total, pero el análisis y conservación de estos yacimientos está emergiendo como un campo de estudio propio, que intenta



Graph 1 | Types of fossilised wood. (Based on Kyriazi & Zacharias, 2018; Mustoe, 2018a).

Gráfico 1 | Tipos de madera fosilizada. (Basado en Kyriazi & Zacharias, 2018; Mustoe, 2018a).

understood. Very few papers focus on the deterioration factors and pathologies of fossil forests (Baldanza et al., 2009; Bigras et al., 1995; Boonchai et al., 2015; Grattan, 1991; Kyriazi & Zacharias, 2015; Kyriazi & Zacharias, 2018; Kyriazi & Zouros, 2008; Kyriazi et al., 2020; Kyriazi et al., 2015; Kyriazi, 2019; Mustoe, 2008a; Young et al., 2007). Additionally, small pieces on pathology-related information can be retrieved from various papers of a mineralogical and taxonomical orientation

suplir unas necesidades respecto a las patologías sufridas y con ello, a su conservación, aspectos que todavía carecen de un control total. Aunque reducidos en número, existen estudios centrados directamente en los factores de deterioro y patologías de los bosques fósiles (Baldanza et al., 2009; Bigras et al., 1995; Boonchai et al., 2015; Grattan, 1991; Kyriazi y Zacharias, 2015; Kyriazi y Zacharias, 2018; Kyriazi y Zouros, 2008; Kyriazi et al., 2020; Kyriazi et al., 2015; Kyriazi, 2019; Mustoe, 2008a; Young et al., 2007). Al mismo tiempo, otras fuentes pueden ser útiles de forma

Table 1 | Classification of fossil forests according to the environment in which they are found and the number of fossils.

Classification of petrified forest according to...	
... the rocks / environment in which they are found	... the number of taxa/classes and number of fossils
· Sedimentary rocks (i.e. Petrified Forest of Tak, Thailand) · Igneous rocks (i.e. Lesvos Petrified Forest, Greece shown in Fig. 1) · Metamorphic rocks (i.e. carbonaceous fossils in blueschist, New Zealand) · In soft soils after erosion and weathering of the surrounding rock · In the sea bottom due to the flooding and submersion of the fossilisation site (i.e. petrified trees off the western coast of Lesvos island, Greece) · Transferred and detached from the original palaeosoil · In marine environments due to transport in rafts (i.e. London Clay of Sheppey, Southern England)	· Monotypic: one taxon or class · Polytypic: various taxa (i.e. Mazon Creek, USA, where there are over 350 species) · Selective: organism parts coming from one or more classes · Fossil concentration: a dense accumulation of fossils regardless of taxonomic composition, preservation state and post-mortem modification degree · Lagerstätten: sedimentary depositions impressively rich in fossils of exceptional preservation state (i.e. Grube Messel, Germany)
Deposition sites	
Marine Desert Marsh-Lake Permafrost Alluvial Karstic	

Tabla 1 | Clasificación de los bosques petrificados según el entorno en el que se encuentran y el número de fósiles.

Clasificación de bosques petrificados según...	
... las piedras o el entorno en el que fueron encontrados	*... el número de taxones o clases y el número de fósiles*
· *Rocas sedimentarias (p. ej. Bosque Petrificado de Tak, Tailandia)* · *Rocas ígneas (Bosque Petrificado de Lesbos, Grecia, ver Fig. 1)* · *Rocas metamórficas (fósiles carbonáceos en esquistos azules, Nueva Zelanda)* · *En suelos blandos tras la erosión y meteorización de la roca circundante* · *En el fondo del mar debido a la inundación e inmersión del sitio de fosilización (Árboles petrificados en la costa oeste de Lesbos, Grecia)* · *Transferidos y separados del paleosuelo original* · *En entornos marítimos debido al trasporte de balsas (Arcilla de Londres en la isla de Sheppey, Sur de Inglaterra)*	· *Monotípico: un taxón o clase* · *Politípico: varios táxones (p. ej. Mazon Creek, Estados Unidos, donde existen cerca de 350 especies)* · *Selectivo: partes de organismos de una o más clases* · *Concentración fósil: acumulación densa de fósiles independientemente de su composición taxonómica, su estado de preservación o el grado de modificación post-mortem* · *Lagerstätten: yacimientos o depósitos sedimentarios ricos en fósiles con un estado de preservación excepcional (Sitio fosilífero de Messel, Alemania)*
Ambientes de deposición :	
Marino Desértico *Lago-pantanoso Permafrost* *Aluvial Kárstico*	

(summarised in Table 2). The same fossil may present great heterogeneity in terms of texture, colour, porosity, hardness, chemical composition, mineralogy, fossilization degree and preservation state (Kyriazi 2019; Kyriazi & Zouros, 2008). In addition, more than one mineral are present in each fossil as the mineralising solutions penetrate the plant remains and the different parts of the cells at different fossilization stages. As a result, during conservation treatment, cleaning solutions

indirecta, como la información sobre patologías mostrada en fragmentos de varios artículos de orientación mineralógica y taxonómica (resumidos en la Tabla 2). En términos de forma y composición, un mismo fósil puede presentar gran heterogeneidad en cuanto a textura, color, porosidad, dureza, composición química, mineralogía, grado de fosilización y estado de conservación (Kyriazi 2019; Kyriazi y Zouros, 2008). Además, en cada fósil hay presente más de un mineral a medida que las soluciones mineralizantes penetran en los restos de la planta y en las diferentes partes de las

Table 2 | Deterioration factors and pathology of fossil forests.

Deteriorating factors due to...				
...weather and natural phenomena	...foreign matter	...humans	...the nature of the fossils	Observed pathology
· Rainwater, intense rainfall, flooding, rainwater depositing around the fossil, water flow, mud flow, solifluction · T and RH fluctuations, low/high T levels, low/high RH levels · Atmospheric precipitation, ground moisture from wet soils · Snow cover, frost, wedging from frost, freeze-thaw cycles · Wind, windstorm · Natural erosion, landslides, soil erosion leading to loss of support of *in situ* fossils · Annual forest fires, monsoons, dry periods · Exposure to intense sun and heat	· Dust, earth, mud, pyroclastic material, clay deposits, soil matter incrustations, carbonate incrustations, inorganic incrustations · Organic incrustations · Salts, sea salt incrustations · Paint drops · Wax drops and other substances due to religious rituals ...biogenic reasons · Wedging from biogenic processes · Vegetation, penetrating roots · Lichens, bacteria, fungi and other microorganisms · Insects, nesting birds, burrowing rodents, other mammals	· Insufficient public awareness · Lack of protective legislation · Illegal collecting/commercial exploitation · Vandalism · Road construction causing mechanical damage to fossils · Careless visitors, walking · Farming, anthropogenic fires · Aircraft wind-blast, hovering helicopters, landing on sites · Excavation · Lack of / insufficient conservation treatment or/and preventive conservation · Paint drops during park maintenance works · Religious rituals	· Oxidation, alteration and degradation products of the fossils · Different expansion and contraction rates within a fossil · Low porosity · Low hardness · Incomplete fossilization, void intra- and inter-cellular areas, differential fossilisation among cells and cell components · Mineral heterogeneity, variations of adjacent mineral habits · Differential water absorption · Different microenvironments throughout the body of the fossil · Inclination of lying trunks	· Weathering · Mechanical damages, cracks, breakages, detachments, dislocations, crumbling, fragmentation · Scattering of material away from original fossil location, dislocation due to heavy rain · Loss of material · Flaking, exfoliation, delamination · Pulverisation, deterioration, erosion, disintegration · Softness, friability, fragility, brittleness · Porosity · Swelling/shrinkage, expansion/contraction, warping · Washing off of surfaces due to rain · Salt movement towards the warmer surfaces · Discolouration · Biological colonisation

Based on Baldanza et al., 2009; Bardet & Pournou, 2017; Bigras et al., 1995; Boonchai et al., 2015; Buurman, 1972; Conceição et al., 2016; Grattan, 1991; Kyriazi, 2019; Kyriazi & Zacharias, 2015; Kyriazi & Zouros, 2008; Kyriazi et al., 2015; Mustoe, 2008; Obst et al., 1991; Yossifova et al., 2011; Young et al., 2008.

Note: Deterioration factors and pathology of non-*in situ* fossils (i.e. fossils kept in a museum environment) are not listed above. The above table only presents deterioration of fossilised material: types of wood deterioration due to various factors present before or during the fossilisation process are not listed.

and consolidants may penetrate the fossil at different speeds or even hardly impregnate the surface. Therefore, each fossil needs to be treated according to its own needs.

células durante diversas etapas de fosilización. Como consecuencia, en los tratamientos de conservación, las soluciones de limpieza o los consolidantes pueden penetrar en el fósil a diferentes velocidades o incluso apenas impregnar la superficie. Por tanto, cada fósil debe tratarse de acuerdo con sus propias características y necesidades.

Tabla 2 | Factores de deterioro y patología de los bosques petrificados.

Factores de deterioro producidos por:				
Climatología y fenómenos naturales	*Materias externas*	*Factores humanos*	*La naturaleza de los fósiles*	*Patologías observadas*
· *Agua de lluvia, lluvia intensa, inundaciones, agua depositada alrededor del fósil, flujo de agua constante, flujo de lodo constante, solifluxión* · *Fluctuaciones de Tª y HR, niveles de Tª altos y bajos, niveles de HR altos y bajos* · *Precipitación atmosférica, humedad del suelo en tierras húmedas* · *Capas de nieve, heladas, cuñas de hielo, ciclos de congelación-descongelación* · *Viento, tormentas de viento* · *Erosión natural, deslizamientos de tierra, erosión del suelo que conduce a la pérdida del soporte de los fósiles in situ* · *Incendios forestares anuales, monzones, periodos de sequía* · *Exposición intensa al sol y al calor*	· *Polvo, tierra, barro, material piroclástico, depósitos de arcilla, incrustaciones de materia del suelo, incrustaciones de carbonato, incrustaciones inorgánicas* · *Incrustaciones orgánicas* · *Sales, incrustaciones de sales marinas* · *Gotas de pintura* · *gotas de cera y otras sustancias debido producidas en rituales religiosos* *…Razones biogénicas* · *Cuñas producidas por procesos biogénicos* · *Vegetación, raíces penetrantes* · *Líquenes, bacterias, hongos y otros microorganismos* · *Insectos, nidos de aves, roedores, otros mamíferos*	· *Falta de conciencia pública* · *Falta de legislación protectora* · *Recolección ilegal / explotación comercial* · *Vandalismo* · *Construcción de carreteras que causan daños mecánicos a los fósiles* · *Visitantes descuidados, caminar sobre los yacimientos* · *Agricultura, incendios antropogénicos* · *Ráfagas de viento de aeronaves, helicópteros flotantes, aterrizaje en sitios de excavación* · *Escasos tratamientos de conservación y falta de conservación preventiva* · *Gotas de pintura durante los trabajos de mantenimiento del parque* · *Rituales* religiosos	· *Productos de oxidación, alteración y degradación de los fósiles* · *Diferentes niveles de expansión y contracción dentro de un fósil* · *Baja porosidad* · *Baja dureza* · *Fosilización incompleta, áreas intra e intercelulares vacías, fosilización diferencial entre células y componentes celulares* · *Heterogeneidad mineral, variaciones de hábitos minerales adyacentes* · *Absorción diferencial de agua* · *Diferentes microambientes dentro del cuerpo del fósil* · *Incl*inación de los troncos tumbados	· *Meteorización* · *Daños mecánicos, grietas, roturas, desprendimientos, dislocaciones, desmoronamiento, fragmentación* · *Dispersión de material lejos de la ubicación fósil original, dislocación debido a fuertes lluvias* · *Pérdida de material* · *Descamación, exfoliación, delaminación* · *Pulverización, deterioro, erosión, desintegración* · *Reblandecimiento friabilidad, fragilidad, fragilidad* · *Porosidad* · *Hinchazón/encogimiento, expansión /contracción, deformación* · *Lavado de superficies debido a la lluvia* · *Movimiento de sal hacia las superficies más cálidas* · *Decoloración* · *Colonización biológica*

Tabla basada en Baldanza et al., 2009; Bardet y Pournou, 2017; Bigras et al., 1995; Boonchai et al., 2015; Buurman, 1972; Conceição et al., 2016; Grattan, 1991; Kyriazi, 2019; Kyriazi y Zacharias, 2015; Kyriazi y Zouros, 2008; Kyriazi et al., 2015; Mustoe, 2008; Obst et al., 1991; Yossifova et al., 2011; Young et al., 2008.

Nota: *Los factores de deterioro y la patología de los fósiles fuera de yacimientos (p. ej. los fósiles conservados en el entorno de un museo) no se enumeran arriba. La tabla anterior solo presenta el deterioro del material fosilizado, por lo que no se enumeran los tipos de deterioro de la madera debido a varios factores presentes antes o durante el proceso de fosilización.*

Suggestions for Techniques, Analyses and Observation Tools for the Assessment of the Pathology of *in situ* Fossil Forests

Currently, most research on the analysis and observation of fossilised plant remains focuses on species classification and mineralogy and is performed by scientists in the fields of palaeontology,

Sugerencias de técnicas, análisis y herramientas de observación para la evaluación de la patología de los bosques fósiles *in situ*

En la actualidad, la mayor parte de la investigación sobre la observación y análisis de restos vegetales fosilizados se centra en la clasificación de especies y la mineralogía que llevan a cabo científicos en los campos de

geology and palaeometry, a term that refers to the combined use of non-destructive analytical techniques on fossils (Riquelme *et al*., 2009).

To understand the deterioration mechanisms of the fossils, conservators need to understand their structure, properties and composition, their deterioration factors, the nature of the environment in which they are exposed, and to what extent the various parameters are likely to harm the fossils and their excavation sites. This paper proposes a series of techniques that could be used for the formulation of a research protocol for the understanding of *in situ* fossil forests pathology, that would enable the proposal of interventive and preventive conservation plans, tailor made according to the needs of each fossil forest, and each fossil within it. Until present, a research methodology that draws together the diagnosis techniques discussed in this paper has not been suggested. An indicative list of publications featuring the methods proposed in this paper is presented in Table 3.

Sampling

When samples are needed for analysis, the size required for each technique should be taken into consideration, as well as any relevant legislation or regulations. In case of large trunks (Fig. 2), samples should ideally be taken from various points, at regular intervals of length and height, and from different orientations, as the various areas, sides and surfaces of the same fossil or piece are exposed to different environmental factors, resulting to different preservation states (Fig. 3b). Samples should be individually coded, and their origin and sampling date should be recorded.

Neighbouring soil and material from fossil cavities can be collected to investigate the fossil-soil chemical correlation. Soil samples can be then weighed and dry-sieved according to the European Standard EN 1015-1:1998 prior to analysis.

la paleontología, la geología y la *paleometría* - este último campo combina el uso de técnicas analíticas no destructivas en fósiles (Riquelme *et al*., 2009).

Para comprender los mecanismos de deterioro de los fósiles, los conservadores deben comprender su estructura, propiedades y composición, sus factores de deterioro, la naturaleza del entorno en el que están expuestos y en qué medida los diversos parámetros pueden dañar los fósiles y sus sitios de excavación. Este trabajo propone un conjunto de técnicas que podrían ser utilizadas para la formulación de un protocolo de investigación para entender las patologías asociadas a los bosques petrificados *in situ*, que posibilitaría la propuesta de planes de conservación preventiva y de intervención, hechos a la medida de las necesidades de cada bosque petrificado, y cada fósil encontrado en tal entorno. A pesar de la existencia de publicaciones que proponen el uso de métodos concretos (ver listado en la Tabla 3), hasta el momento, no se ha sugerido una metodología de investigación que reúna en conjunto todas las técnicas de diagnóstico, tal y como se presenta a continuación en este artículo.

Muestreo

Cuando se necesitan muestras para el análisis, se debe tener en cuenta el tamaño requerido para cada técnica, así como cualquier legislación o reglamentación relevante. En el caso de troncos grandes (Fig. 2), lo ideal es que las muestras se tomen de varios puntos, a intervalos regulares de longitud y altura, y desde diferentes orientaciones, ya que las diversas áreas, lados y superficies del mismo fósil o pieza están expuestas a diferentes factores ambientales, resultando en diferentes estados de conservación (Fig. 3b). Las muestras deben codificarse individualmente y con registro de su origen y fecha de muestreo.

Además, se puede recolectar el suelo próximo y el material de las cavidades fósiles para investigar la correlación química del suelo fósil. A continuación, las muestras de suelo se pueden pesar y tamizar en seco de acuerdo con la norma europea EN 1015-1: 1998 antes del análisis.

Table 3 | Methods employed for the study of fossil forests. Tabla 3 | Métodos empleados para el estudio de bosques petrificados.

		Methods (E: employed; M: mentioned; S: suggested) / *Métodos (E: Empleado; M: Mencionado; S: Sugerido)*																
Fossil forest / *Bosque fósil*	Papers / *Artículos*	Record photography, / *Fotografía*	Record drawing / *Dibujo*	Photogrammetry / *Fotogrametría*	3D laser scanning / *Escáner láser 3D*	OM	SEM-EDS	XRF	XRD	FTIR	Raman	Chemical analyses / *Análisis químicos*	Physicochemical properties / *Propiedades físico-químicas*	AWS	Dataloggers / *Registro de datos*	Geological & geo-environmental studies / *Estudios geológicos y geoambientales*	GIS	Conservation tests / *Pruebas de conservación*
Ban Tak, Thailand / *Ban Tak, Tailandia*	Boonchai et al., 2015						E							M	E			
	Kyriazi & Zacharias, 2015	E					E						S	E				S
	Kyriazi & Zacharias, 2018					S	S	S	S				S	S			S	
	Kyriazi et al., 2020						E											
	Kyriazi et al., 2015	E	E		E		E								E			
	Kyriazi, 2019	S	S		S	E	E	S	S			S	S	S	S			S
Bükkábrány, Hungary / *Bükkábrány, Hungría*	Kázmér, 2008						M	S				M	M			S		
Dunarobba, Italy / *Dunarobba, Italia*	Baldanza et al., 2009						E		E	E	M	M						
	Lombardi & Valentini, 1996															E		
Eocene London Clay, UK / *Arcilla de Londres del Eoceno, Reino Unido*	Poole and Lloyd, 2000					M	E											
Florissant Fossil Beds, USA / *Camas fósiles de Florissant, Estados Unidos*	Mustoe, 2008					E	E	E	E				E			S		S
	Young et al., 2007	E				E	E	E	E				E	E	E			E
Geodetic Hills, Canada / *Colinas Geodésicas, Canadá*	Bigras et al., 1995	E										M	M					
	Grattan, 1991					M						E	E					E
	Obst et al., 1991					E	E			E		E	E					
Lesvos, Greece / *Lesbos, Grecia*	Chatzi et al., 2017			E	E													
	Pe-Piper et al., 2019					E	E		E		E					E		
Maranhão, Brazil / *Maranón, Brasil*	Conceição et al., 2016					E											E	
Sozopol Bay, Bulgaria / *Bahía de Sozopol, Bulgaria*	Yossifova et al., 2011				E	E		E				E						
Various / *Varias localizaciones*	Mustoe, 2018a					E	E	E	E									
Various / *Varias localizaciones*	Mustoe, 2018b					M	E					M						
Not stated / *No se indica*	Bardet & Pournou, 2017					E	E			M		M						
Not stated / *No se indica*	Buurman, 1972					E	E		E									

Note: Fossil forests are listed in alphabetical order. The above table only features methods proposed in this paper. The papers mentioned in the table may additionally include methods not listed here.
Nota: *Los bosques petrificados se enumeran en orden alfabético. La tabla anterior solo presenta los métodos propuestos en este documento. Los artículos mencionados en la tabla pueden incluir además métodos que no se enumeran aquí.*

Figure 2 | The largest known petrified trees in the world. **a.** *Taxodioxylon albertense*, Petrified Forest Park fossil No 49, Lesvos Petrified Forest, Greece. Height 7.02 m, perimeter 8.58 m, diameter 3 m. b. *Laurinoxylon* sp., East Plaka Park fossil No 1, Lesvos Petrified Forest, Greece. Perimeter 13.7 m, diameter 3.7 m. (fossil is only partially seen in the picture). **c-d.** *Koompassioxylon elegans*, fossil No BT1, Ban Tak, Thailand (fossil is only partially seen in Fig. 2c). Length 69 m. When excavated, it measured 72.22 m in length and preserved a buttress of 1.8 m in diameter, now lost due to unstable conditions and lack of conservation treatment.

Figura 2 | Los árboles petrificados más grandes del mundo. **a.** *Taxodioxylon albertense*, fósil del Parque Forestal Petrificado No. 49, Bosque Petrificado de Lesbos, Grecia. Altura 7,02 m, perímetro 8,58 m, diámetro 3 m. **b.** *Laurinoxylon* sp., East Plaka Park fósil No. 1, Bosque Petrificado de Lesbos, Grecia. Perímetro 13,7 m, diámetro 3,7 m. (el fósil solo se ve parcialmente en la imagen) **c-d.** *Koompassioxylon elegans*, fósil No. BT1, Ban Tak, Tailandia (el fósil solo se ve parcialmente en la Figura 2c). Longitud 69 m. Al excavar, medía 72,22 m de longitud y conservaba un contrafuerte de 1,8 m de diámetro, ahora perdido por condiciones inestables y falta de tratamiento de conservación.

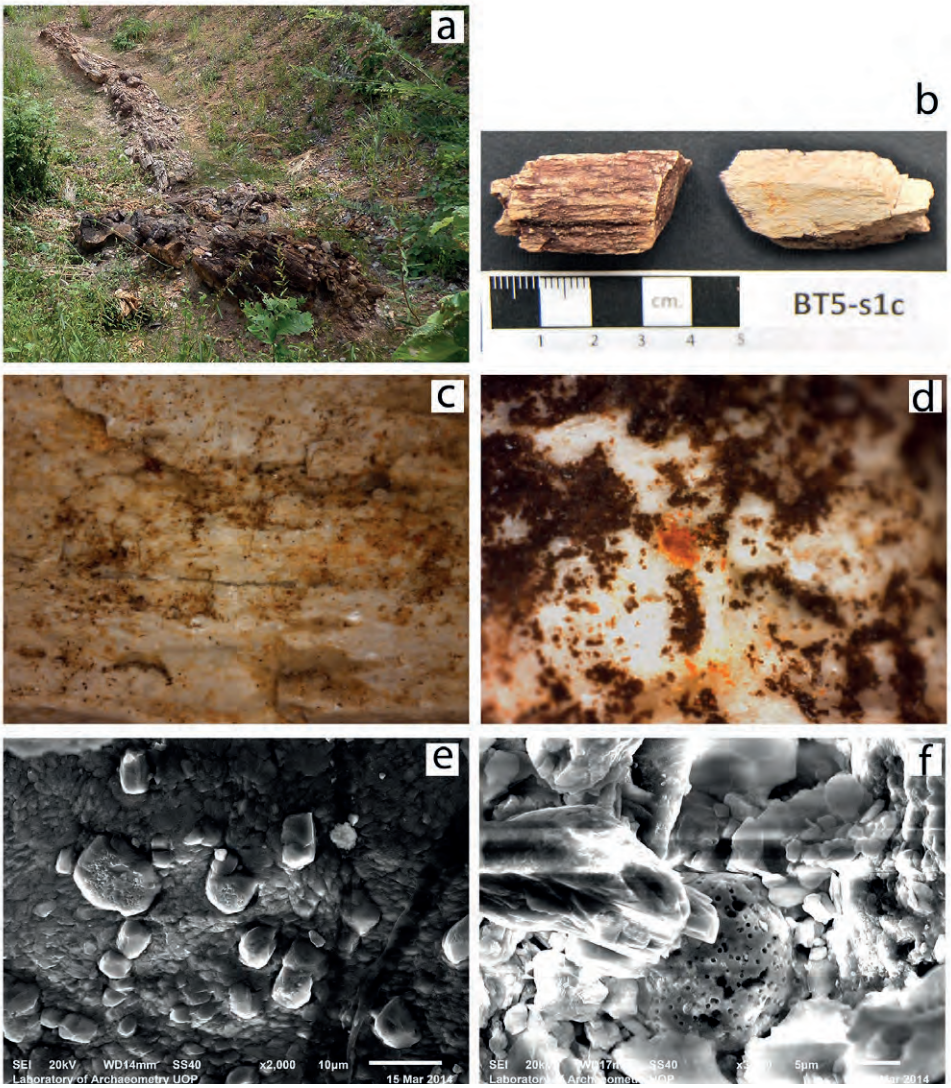


Figure 3 | Visual observations of fossil tree BT5, a 22.2×1.2 m silicified *Pahudioxylon* cf. *sahnii* at Ban Tak, Thailand. **a.** The size and location of the fossil makes it difficult to photograph without perspective distortions. **b.** Two sides of the same sample, further presented in c-f. Different preservation state of each side, yet each side seems quite homogeneous when observed with a naked eye. **c.** OM, ×50. Deposits in cracks not visible to the naked eye. **d.** OM, ×200. Orange Fe-rich areas and dark spots due to microbial colonisation. **e.** SEM, x2000. Protruding Si crystals on an otherwise relatively even surface. The largest ones present pitting. **f.** SEM, ×3000. Variety of shapes of Si crystals, and a round unknown formation in a micro-crack area, either of biogenic origin, or perforation plate of a wood cell.

Figura 3 | Observaciones visuales del árbol fósil BT5, un *Pahudioxylon* cf. *sahnii* silicificado de 22,2×1,2 m. en Ban Tak, Tailandia. **a.** El tamaño y la ubicación del fósil dificulta la fotografía sin distorsiones de perspectiva. **b.** Dos lados de la misma muestra, presentados con más detalle en c-f. Diferente estado de conservación de cada lado, pero cada lado parece bastante homogéneo cuando se observa a simple vista. **c.** OM, ×50. Depósitos en grietas no visibles a simple vista. **d.** OM, ×200. Zonas ricas en Fe naranja y manchas oscuras debido a la colonización microbiana. **e.** SEM, ×2000. Cristales de Si que sobresalen sobre una superficie relativamente uniforme. Los más grandes presentan punteaduras. **f.** SEM, ×3000. Variedad de formas de cristales de Si y una formación redonda desconocida en un área de microgrietas, bien de origen biogénico, bien debido a la platina de perforación de una célula de madera.

Visual observation techniques

Laboratory observations of samples assist in further understanding of the pathology at a given time, yet, the preservation state of *in situ* fossils changes continuously due to environmental exposure. Therefore, their condition should be recorded *in situ* on an annual basis, including written reports and photographs, both for the fossils that have already undergone conservation treatment as well as for the untreated ones. *In situ* observations should include macro-photography, written notes on the condition of the fossils and their surrounding environment, and sketches when appropriate. The condition of the site can also be recorded, using erosion markers (Bigras et al., 1995).

Record photography

Detailed macrophotography, with the lens perpendicular to the surface of the fossils, should be annually and, if possible, seasonally performed, to enable the observation of their condition through time and different times of the year. A photography protocol should be established, so that the fossils are recorded from the same point(s) of view each time.

Record drawing

To eliminate readability issues of photographs due to large fossil size, casting shadows and vibrant fossil colours, record drawing may be produced for each fossil (see Kyriazi et al., 2020, p.93, Fig. 1). The drawing can be reprinted and used every time conservators need to record the location of sampling points, pathology and conservation treatments.

Photogrammetry

Fossilised trees can be large (Fig. 2), making it difficult to obtain one single photograph that adequately presents the whole fossil (Fig. 3a) even if an Unmanned Aerial Vehicle (UAV) is employed. In addition, camera lens distortion renders simple

Técnicas de observación visual

La observación en el laboratorio de las muestras ayudan a comprender mejor la patología en un momento dado; sin embargo, el estado de conservación *in situ* de los fósiles cambia continuamente debido a la exposición ambiental. Por tanto, su estado debe registrarse *in situ* anualmente, incluyendo informes escritos y fotografías, tanto de los fósiles que ya han sido sometidos a tratamientos de conservación como de los no tratados. Las observaciones *in situ* deben incluir macrofotografías, notas escritas sobre el estado de los fósiles y su entorno circundante, así como dibujos cuando sea apropiado. También se puede registrar el estado del sitio, utilizando marcadores de erosión (Bigras et al., 1995).

Documentación fotográfica

La macrofotografía detallada, con la lente perpendicular a la superficie de los fósiles, debe realizarse anualmente y, si es posible, estacionalmente, para permitir la observación de su estado a lo largo del tiempo y en diferentes épocas del año. También será recomendable establecer un protocolo de fotografía, de modo que los fósiles se documentan desde el mismo punto de vista cada vez.

Dibujo de registro

Para eliminar los problemas de legibilidad de las fotografías debido al gran tamaño de los fósiles, las sombras proyectadas y los colores fósiles vibrantes, se puede producir un dibujo de registro para cada fósil (ver Kyriazi et al., 2020, p93, Fig. 1). El dibujo puede guardarse digitalmente, reimprimirse y utilizarse cada vez que los conservadores necesiten registrar la ubicación de los puntos de muestreo, las patologías y los tratamientos de conservación.

Fotogrametría

Los árboles fosilizados pueden ser grandes (Fig. 2), lo que dificulta la obtención de una sola fotografía que presente adecuadamente el fósil completo (Fig. 3a) incluso si se utiliza un vehículo aéreo no tripulado (UAV).

photography insufficient and photogrammetry (Aicardi et al., 2018) should be considered.

3D laser scanning

Three-dimensional (3D) laser scanning can produce detailed models of the fossils (Chatzi et al., 2017). Yet surfaces on the lower part of lying trunks are difficult to record due to restrictions in positioning the laser sensor. In addition, 3D laser scanners do not distinguish between the fossil surface, dislocated pieces, surface deposits and foreign matter, giving a false image of the fossil volume and its true preservation state. Therefore, cleaning treatment is required prior to scanning in order to achieve accurate results. Finally, the accuracy of the equipment used should be taken under consideration, as most low-price scanners cannot record thin cracks in which the conservator may be interested.

Optical microscopy (OM)

Optical Microscopy (OM) is commonly used to observe fossil wood mineralogy and cellular structure, enabling palaeotaxonomic classification. Most researchers employ thin sections, highly polished or additionally chemically etched to enhance anatomical features, or acetate peels, facilitating observations with transmitted, polarised and reflected light. Yet, thin section observation does not provide adequate information on the preservation state of the samples (Poole & Lloyd, 2000, p. 289).

Alternatively, fossil fragments can be employed (Fig. 3b-3d). Magnifications as low as ×10 can reveal a variety of colourations not visible to the naked eye, which can be due to factors such as presence of minerals, microorganism growth, and presence of foreign matter, including salts, soil deposits, paint drops, and bird droppings (Kyriazi, 2019). Higher magnifications i.e. ×200, assist in the observation of cells, small cracks, empty cavities, material

Además, la distorsión de la lente de la cámara hace que la fotografía simple sea insuficiente, por lo que se recomienda considerar el uso de la fotogrametría o la obtención de registro espacial de grandes extensiones mediante la fotografía aérea (Aicardi et al., 2018).

Escaneado láser 3D

El escaneado láser tridimensional (3D) puede producir modelos detallados de los fósiles (Chatzi et al., 2017). Sin embargo, las superficies en la parte inferior de los troncos tumbados son difíciles de registrar debido a las restricciones en la colocación del sensor láser. Además, los escáneres láser 3D no distinguen entre la superficie fósil, piezas dislocadas, depósitos superficiales y materia extraña, dando una imagen falsa del volumen fósil y su verdadero estado de conservación. Por tanto, es necesario un tratamiento de limpieza antes del escaneo para lograr resultados precisos. Además, debe tenerse en cuenta la precisión del equipo utilizado, ya que la mayoría de los escáneres de bajo presupuesto no pueden registrar pequeñas grietas en las que el conservador pueda estar interesado.

Microscopía óptica (OM)

La microscopía óptica (OM) se usa comúnmente para observar la mineralogía y la estructura celular de la madera fósil, lo que permite la clasificación paleotaxonómica. La mayoría de los investigadores emplean secciones delgadas, muy pulidas o grabadas químicamente adicionalmente para mejorar las características anatómicas; o soportes fílmicos de acetato, que facilitan las observaciones con luz transmitida, polarizada y reflejada. Sin embargo, la observación de secciones delgadas no proporciona información adecuada sobre el estado de conservación de las muestras (Poole y Lloyd, 2000, p. 289).

Alternativamente, se pueden emplear fragmentos fósiles (Fig. 3b-3d). El examen bajo microscopio con bajos aumentos como ×10 pueden revelar una variedad de coloraciones que no son visibles a simple vista. Tales coloraciones pueden deberse a factores como la presencia de minerales, el crecimiento de microorganismos y la

heterogeneity, and variations of adjacent mineral habits (Kyriazi, 2019), yet in cases of uneven surfaces, obtaining a clear image is challenging.

OM needs not always be a destructive procedure. Portable LED microscopes attached to a portable computer can be used to observe morphological features and preservation state of fossils *in situ*.

Scanning electron microscopy (SEM)

SEM is mostly used by palaeontologists for the study of fossil morphology, and when coupled with an electron dispersive X-ray spectrometer (EDS) (discussed in section 2.3), for the analysis of the minerals present.

SEM can also provide information on the preservation state, enabling magnifications from ×30-×15,000 to observe crystals, fractures and other physical characteristics (Fig. 3e-3f). Mono- and multi-cellular organisms growing on petrified wood, can be visually spotted using SEM (Fig. 4), yet classification can only be achieved through microbiological cultivation and biomolecular analyses.

For the understanding of the pathology, samples should be unclean, unpolished, and uncoated. Carbon tape can be used instead of coating, so that the samples can be reused for other techniques after examination. Thin pieces of carbon tape can be used as pointers to facilitate finding areas of interest (Fig. 5), assisted by sketches and photographs.

Polished tangential and cross sections can be used for observation of inter- and intra-cellular preservation state. Embedding in resin will eliminate sample cracking during cutting and polishing.

Limitations of the technique are the high cost of the equipment, the limited size of the sample holder, and the morphology of the samples, as uneven

presencia de materias extrañas, incluidas sales, depósitos de tierra, gotas de pintura y excrementos de aves (Kyriazi, 2019). Los aumentos más altos, es decir, ×200, ayudan en la observación de células, pequeñas grietas, cavidades vacías, heterogeneidad del material y variaciones de los hábitos minerales adyacentes (Kyriazi, 2019), pero en el caso de superficies irregulares, puede ser complicado obtener una imagen nítida de ciertas zonas.

La OM no tiene por qué ser siempre un procedimiento destructivo, ya que los microscopios LED portátiles conectados a una computadora portátil se pueden utilizar para observar las características morfológicas y el estado de conservación de los fósiles *in situ*.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El SEM lo utilizan principalmente los paleontólogos para el estudio de la morfología fósil, y cuando se combina con un espectrómetro de rayos X de dispersión de electrones (EDS) (discutido en la sección 2.3), para el análisis de los minerales presentes.

SEM también puede proporcionar información sobre el estado de conservación, lo que permite aumentos de ×30-×15.000 para observar cristales, fracturas y otras características físicas (Fig. 3e-3f). Tanto los organismos monocelulares como los multicelulares que crecen en madera petrificada pueden detectarse visualmente mediante SEM (Fig. 4), pero la clasificación solo se puede lograr mediante cultivo microbiológico y análisis biomoleculares.

Para la comprensión de la patología, las muestras deben estar sucias, sin pulir ni recubrir. Se puede usar cinta de carbón en lugar de recubrimiento conductor, de modo que las muestras se puedan reutilizar para otras técnicas después del examen. Con la ayuda de dibujos y fotografías, se pueden usar trozos delgados de cinta de carbón como indicadores para facilitar la búsqueda de áreas de interés (Fig. 5).

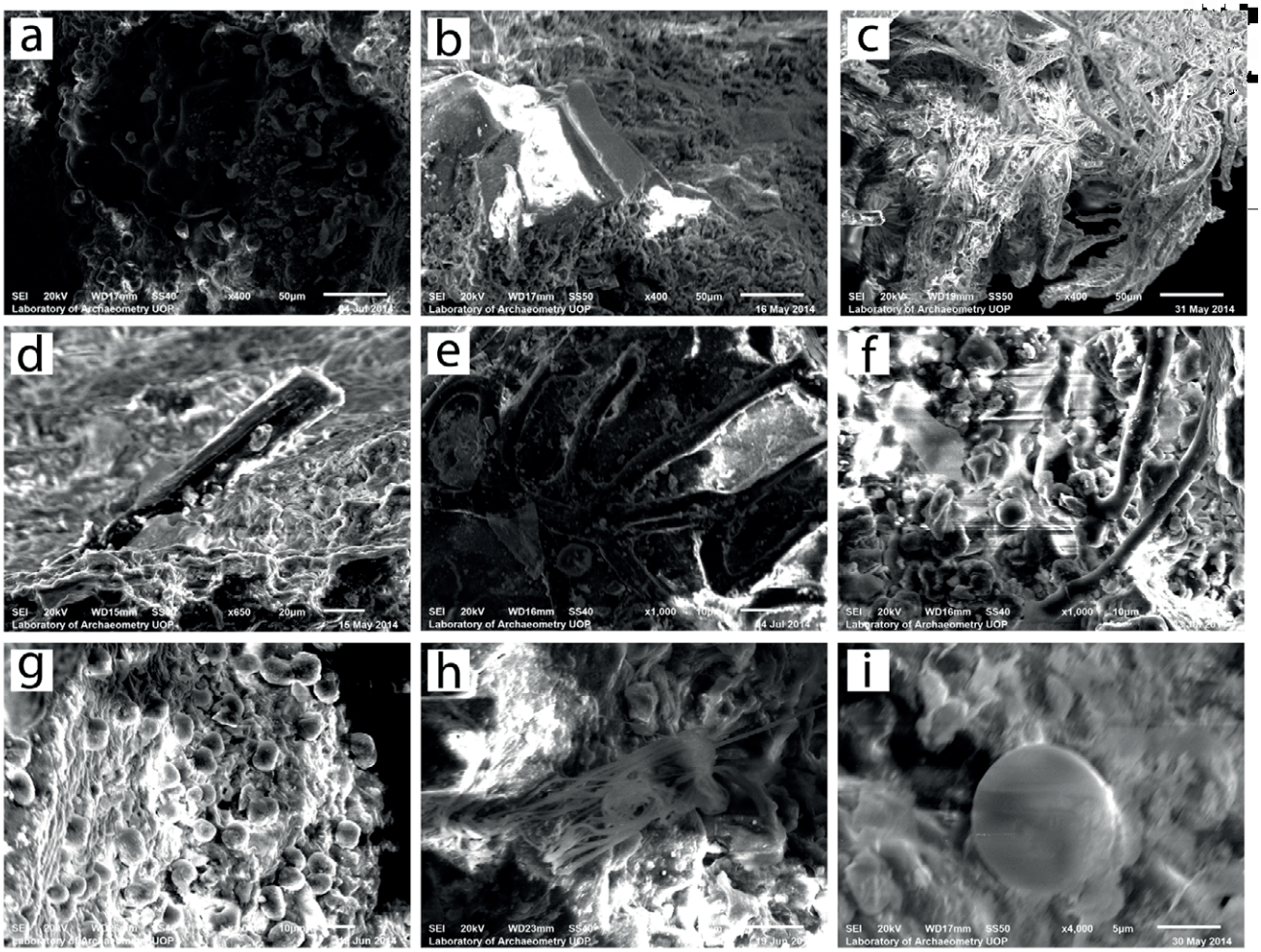


Figure 4 | Formations detected in SEM, likely microorganisms, on samples from fossil tree BT1, a 69 m long silicified *Koompassioxylon elegans* at Ban Tak, Thailand. **a.** Possibly amoeba, ×400. **b.** Possibly *Amphilotrichus* bacterion, ×400 (Kyriazi et al., 2020, p.100). **c.** Possibly fungal hyphae, ×400. **d.** Possibly bacterion, ×650 (Kyriazi et al., 2020, p.99). **e.** Possibly fungal hyphae, ×1000 (Kyriazi et al., 2020, p.100). **f.** Possibly fungal hyphae and spore, ×1000. **g.** Possibly diplococci colony, or oolitic mineral habit, ×1000. **h.** Possible *Peritrichus* bacterion, ×2000 (Kyriazi et al., 2020, p.98). **i.** Possibly coccus, or equant Si mineral, ×4000 (Kyriazi et al., 2020, p.97).

Figura 4 | Formaciones detectadas en SEM, probables microorganismos, en muestras del árbol fósil BT1, un *Koompassioxylon elegans* silicificado de 69 m de largo en Ban Tak, Tailandia. **a.** Posiblemente ameba, ×400. **b.** Posiblemente bacteria *Amphilotrichus*, ×400 (Kyriazi et al., 2020, p.100). **c.** Posiblemente hifas fúngicas, ×400. **d.** Posiblemente bacteria, ×650 (Kyriazi et al., 2020, p.99). **e.** Posiblemente hifas fúngicas, ×1000 (Kyriazi et al., 2020, p.100). **f.** Posiblemente hifas y esporas fúngicas, ×1000. **g.** Posiblemente colonia de diplococos o hábito mineral oolítico, ×1000. **h.** Posible bacteria *Peritrichus*, ×2000 (Kyriazi et al., 2020, p. 98). **i.** Posiblemente coco, o mineral Si isométrico, ×4000 (Kyriazi et al., 2020, p.97).

Figure 5 | Fossil sample (length 41.64 mm) from the petrified forest at Ban Tak, Thailand on SEM-EDS sample holder. The carbon tape circumferencing the sample is a non-destructive alternative to coating. Smaller pieces are used as indicators of points of interest.

Figura 5 | Muestra fósil (longitud 41,64 mm) del bosque petrificado en Ban Tak, Tailandia en portamuestras SEM-EDS. La cinta de carbón que rodea la muestra es una alternativa no destructiva al recubrimiento. Las piezas más pequeñas se utilizan como indicadores de puntos de interés.

surfaces are hard to observe at high magnifications. In addition, high vacuum often fails in cases of larger, porous samples.

Chemical and crystallographic analysis

To understand the composition of fossils and the surrounding soil or rock matrix, SEM-EDS, X-Ray Fluorescence (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD) can be employed for qualitative and (semi)quantitative results on the composition of the samples, salts, and foreign matter. Portable XRF and XRD are also available, enabling *in situ* reading. SEM-EDS and XRF provide information on the elements present, while XRD on the identification of the crystallographic structure. For each of these techniques, the detection limits should be considered, i.e. elements lighter than Na cannot be detected. XRD

También se pueden utilizar secciones pulidas tangenciales y transversales para la observación del estado de conservación inter e intracelular. Además, la incrustación en resina eliminará el agrietamiento de la muestra durante el corte y el pulido.

Las limitaciones de la técnica respecto al tamaño limitado del porta muestras y la morfología de las muestras, incrementa el coste de estos análisis, ya que las superficies irregulares son difíciles de observar a grandes aumentos. Además, las condiciones de vacío (alto vacío) a menudo falla en casos de muestras porosas más grandes.

Análisis químico y cristalográfico

Para comprender la composición de los fósiles y el suelo circundante o la matriz de roca, se pueden emplear SEM-EDS, fluorescencia de rayos X (XRF) y difracción de rayos X (XRD). En concreto, estas tipologías de análisis ayudan a obtener resultados cualitativos y (semi) cuantitativos sobre la composición de las muestras, sales y materias extrañas. SEM-EDS y XRF proporcionan información sobre los elementos presentes, mientras que XRD sobre la identificación de la estructura cristalográfica. Además, existen equipos de XRF y XRD portátiles, lo que es positivo al permitir tomar lecturas *in situ*. Para cada una de estas técnicas, deben tenerse en cuenta los límites de detección, es decir, no se pueden detectar elementos más ligeros que el Na. La XRD generalmente requiere la pulverización de la muestra, sin embargo, Hansford et al. en 2017 propone el uso un método de análisis experimental no destructivo mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) en fósiles.

Cada fósil se compone de varios minerales, además, las paredes celulares son a menudo de un mineral diferente al de las áreas inter e intracelulares. MicroXRF y MicroXRD, equipados con cámaras de alta resolución pueden ayudar en el análisis de características más pequeñas, como paredes celulares, en lugar de un análisis masivo de una superficie amplia.

usually requires powdering of the sample, yet an experimental non-destructive Energy-Dispersive X-Ray Diffraction (EDXRD) on fossils was proposed by Hansford et al. in 2017.

Each fossil comprises of several minerals and the cell walls are often of a different mineral than the inter- and intra-cellular areas. MicroXRF and MicroXRD, equipped with high-resolution cameras can assist in the analysis of smaller features, such as cell walls, rather than a bulk analysis of a wider surface.

Features such as line scans and mapping, can be employed to visualize the distribution of elements, identify single grains and reveal deterioration mechanisms.

Other laboratory and *in situ* tests

It is important that conservators investigate the various physicochemical properties of fossils on collected samples before and after treatment, and repeat the methodology after conservation tests and accelerated ageing. Lab tests may include hardness, mechanical strength, density calculation, porosity and pore size distribution, water and moisture absorption tests for meteoric water and water absorbed from the ground, contraction and dilation, shrinkage and swelling, resistance to salt crystallization damage, homogeneity and texture in more and less damaged areas, and sedimentological and petrographic study of the sites of the fossils (Grattan, 1991; Kyriazi & Zacharias, 2015; Young et al., 2007). Conservation materials and methods should be tested *in situ*, and the outcomes evaluated for their efficacy for 12 months, provided that the fossils undergo annual treatment.

Study of environmental parameters

Combined study of readings from weather stations and dataloggers (Young et al., 2007) assist in the understanding of the environment-related deterioration factors, leading to the selection

Todo esto se puede complementar con el uso de escáneres portátiles y la realización del mapeado de los elementos, que ayudarán a visualizar la distribución de elementos, identificar granos individuales y revelar mecanismos de deterioro.

Otras pruebas de laboratorio e *in situ*

Es importante que los conservadores investiguen las diversas propiedades fisicoquímicas de los fósiles en las muestras tomadas antes y después del tratamiento, y que repitan esta metodología tras las pruebas de conservación y de envejecimiento acelerado. Las pruebas de laboratorio pueden incluir análisis de dureza, resistencia mecánica, cálculo de densidad, porosidad y distribución del tamaño de los poros, pruebas de absorción de agua y humedad para agua meteórica y agua absorbida del suelo, contracción y dilatación, contracción e hinchazón, resistencia al daño por cristalización de la sal, homogeneidad y textura en áreas más y menos dañadas, y el estudio sedimentológico y petrográfico de los sitios de procedencia de los fósiles (Grattan, 1991; Kyriazi y Zacharias, 2015; Young et al., 2007). Además, los métodos de conservación deben probarse *in situ*, empleando los mismos materiales, y evaluando los resultados para determinar su eficacia durante 12 meses, siempre que los fósiles se sometan a un tratamiento anual.

Estudio de parámetros ambientales

El estudio combinado de las lecturas de las estaciones meteorológicas y de los registradores de datos (Young et al., 2007) ayuda a comprender los factores de deterioro relacionados con el medio ambiente, lo que lleva a la selección de los materiales de conservación adecuados, así como la época del año y las horas del día para realizar los trabajos de conservación. También se recomienda registrar los parámetros ambientales durante al menos 24 meses.

Estaciones meteorológicas automática (EMA)

Para una comprensión general de las condiciones ambientales en un bosque fósil, se puede utilizar una estación meteorológica automática portátil (EMA) que

of the right conservation materials, time of the year, and hours of the day for conservation work. Environmental parameters should be recorded for at least 24 months.

Automatic weather stations (AWS)

For a general understanding of the environmental conditions in a fossil forest, an Automatic Weather Station (AWS) can be used to collect environmental data. Depending on the equipment and settings, data are automatically collected at regular intervals (i.e. every 5 minutes) and may include temperature (°C), relative humidity (%), wind speed (km/h), wind gust (km/h), wind direction (Deg), rain collection (mm), solar radiation (W/m^2), barometric pressure (hpa), soil temperature (°C), and soil moisture (cb). Data are automatically transmitted online to a central computer, from which they are retrieved online as CSV files and processed using computer software.

However, intense phenomena such as thunder, power outages, and thick clouds that block data transmission often result in data loss. In addition, the sensors of AWS are placed on a mast, several meters above ground surface, and the AWS itself has to be installed away from high vegetation, parking lots and features that may affect the readings. Therefore, the conditions may differ for fossils not openly exposed, and at lower elevations. To overcome this issue, an AWS network can be used (WMO, 2018), and data can be further processed in a geoinformatics (GIS) environment to include a digital elevation model (DEM) and hydrographic network data processing (Frodella et al., 2020) to predict water accumulation, wind flow, exposure to sunlight and high temperatures, and other geoenvironmental factors likely to affect the fossils.

ayudará a recopilar datos ambientales. Según el equipo y la configuración, los datos se recopilan automáticamente a intervalos regulares (es decir, cada 5 minutos) y pueden incluir temperatura (°C), humedad relativa (%), velocidad del viento (km/h), ráfaga de viento (km/h), dirección del viento (Deg), recolección de lluvia (mm), radiación solar (W/m^2), presión barométrica (hpa), temperatura del suelo (°C) y humedad del suelo (cb). Los datos se transmiten automáticamente en línea a un ordenador central, del cual se recuperan en línea como archivos CSV y se procesan mediante software informático.

Sin embargo, algunos fenómenos de intensidad tales como truenos, cortes de energía y nubes espesas pueden bloquear la transmisión de datos, lo cual a menudo resulta en la pérdida de éstos. En cuanto a la instalación de este instrumental, los sensores de EMA se colocan en un mástil, a varios metros sobre la superficie del suelo, y lejos de vegetación alta, aparcamientos u otra tipología de espacios/construcciones que puedan afectar las lecturas.

Debido a la localización, las condiciones pueden diferir para los fósiles no expuestos abiertamente y en elevaciones más bajas. No obstante, para superar este problema, se puede utilizar una red de estaciones meteorológicas (WMO, 2018), que permiten procesar los datos en un entorno de geoinformática (GIS) para incluir un modelo de elevación digital (DEM) y el procesamiento de datos de redes hidrográficas (Frodella et al., 2020), y que ayudarán a predecir la acumulación de agua, el flujo del viento, la exposición a la luz solar y las altas temperaturas, así como otros factores geoambientales que puedan afectar a los fósiles.

Registradores de datos *(dataloggers)*

Las diferentes partes de un árbol petrificado están expuestas a diferentes factores ambientales. Por lo tanto, el empleo de un único registrador de datos por fósil no será suficiente además de tener que considerar la morfología y exposición de cada árbol. Los *dataloggers* se pueden colocar a lo largo de los troncos fosilizados: uno en la punta, uno en la base, varios a intervalos regulares

Data loggers

The different parts of a fossil tree are exposed to different environmental factors. Therefore, one datalogger per fossil is not enough and the morphology and exposure of each should be considered. Dataloggers can be placed along the length of the fossilised trunks: one on the tip, one on the base, several at regular intervals in between, and on different sides. Most dataloggers take readings on T and RH, yet a variety of other sensors is also available.

Study of geological and geo-environmental parameters

The geological, hydrogeological and geochemical environment of *in situ* fossil forests affects their preservation and deterioration. The characterisation of the geology of the fossiliferous area, and studies on tectonics, erosive processes, groundwater circulation and geochemistry (Lombardi and Valentini, 1996) can be considered.

Geoinformatics (GIS)

GIS can be employed for the mapping of the fossils, providing detailed information on the location, altitude and geomorphology of the site. For reasons of precision, several GPS readings should be taken per fossil tree, including readings at the tips, buttresses and centres of the trees, as well as additional readings in cases where the fossilised trunks are distorted rather than linear. Facilities and features of the fossil forests such as paths connecting the fossils, visitor centres, parking lots, and other points of interest, should also be recorded. Resurveillance of the site can assist in the recording of the changes taking place over time (Bigras et al., 1995).

By fusing environmental (for example geology, geomorphology, elevation, slope, aspect, hydrographic network, exposure to sun, wind, and rain) and pathology-related data (including oxidation

entre ellos y en diferentes lados. La mayoría de los registradores de datos toman lecturas de Tª y HR, pero también hay numerosos sensores disponibles que podrán ofrecer más datos.

Estudio de parámetros geológicos y geoambientales

El entorno geológico, hidrogeológico y geoquímico de los bosques petrificados afecta tanto a su conservación *in situ* como a los procesos de deterioro que estos se someten. Por lo que para evitar la degradación de los bosques y favorecer su preservación, será necesario considerar otros aspectos de campos relacionados como es la caracterización geológica del área fosilífera, así como estudios sobre tectónica, procesos erosivos, circulación de aguas subterráneas y la geoquímica (Lombardi y Valentini, 1996).

Geoinformática (GIS)

Se puede emplear GIS para el mapeo de los fósiles, proporcionando información detallada sobre la ubicación, altitud y geomorfología del sitio. Por razones de precisión, se deben tomar varias lecturas de GPS por árbol petrificado, incluyendo lecturas en las puntas, contrafuertes y centros de los árboles, así como otras lecturas adicionales en los casos en que los troncos fosilizados estén distorsionados. También deben registrarse las instalaciones y características de los bosques fósiles, como los caminos que conectan los fósiles, los centros de visitantes, los aparcamientos y otros puntos de interés. Esto, junto al control regular de los sitios puede ayudar a registrar los cambios que ocurren a lo largo del tiempo (Bigras et al., 1995).

Al fusionar datos ambientales (por ejemplo, geología, geomorfología, elevación del terreno, pendiente del sitio, el aspecto, red hidrográfica, la exposición al sol, el viento y la lluvia) con los datos relacionados con las patologías presentes (incluidos productos de oxidación y sales) en un sistema basado en SIG a través de una geodatabase, junto al análisis de estadísticas espaciales, es posible

products and salts) in a GIS-based system through a geodatabase, and proceeding to spatial statistics analysis, it is possible to create digital elevation models (DEM), retrieve and analyse information on the environmental factors likely to harm the fossils, create risk-assessment models, give answers to what-if scenarios, and organize an effective time-based treatment plan.

Conclusion

The understanding of the deterioration mechanisms of *in situ* fossils requires the employment and comparison of results obtained by various analytical and observational techniques. Simple observations with a naked eye without the employment of more observation and analysis techniques, may lead to false conclusions on the treatment needed to be performed. For example, small cracks may only be visible under OM and if left untreated may result to further and irreversible mechanical damage. Another risk is the use of certain chemicals i.e. hydrogen peroxide for the removal of microbial infestation causing surface discolouration; such a choice may lead to swelling, chemical and mechanical damages if the treated area combines reactive iron content (detectable with SEM/EDS, XRF, XRD) and high porosity, void areas, and micro-fissures that facilitate fluid circulation.

Each fossil is different in terms of chemical composition, physical properties, and preservation state. Larger fossils may also present variations along their length, and should be therefore studied more thoroughly. In addition, the deterioration factors to which each site or fossil are exposed, vary considerably. This is more complex in case of larger fossils, where different microclimates are present along their length due to differential exposure to the various deterioration factors.

crear modelos digitales de elevación (DEM), recuperar y analizar información sobre los factores ambientales que pueden dañar los fósiles, crear modelos de evaluación de riesgos, dar respuestas a escenarios hipotéticos y organizar un plan de tratamiento eficaz a aplicar en un espacio de tiempo concreto.

Conclusión

Por un lado, comprender los mecanismos de deterioro de los fósiles *in situ* requiere el empleo de diversas técnicas analíticas y de observación, así como la correcta comparación de los resultados obtenidos mediante las mismas. Por otro lado, realizar observaciones a simple vista sin el empleo de técnicas de observación y análisis puede llevar a conclusiones erróneas sobre cuál sería el tratamiento necesario a realizar en cada caso. Por ejemplo, las pequeñas grietas solo pueden ser visibles bajo OM y, si no se tratan, pueden provocar daños mecánicos adicionales e irreversibles. Otro riesgo es el uso de ciertos productos químicos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno para eliminar la infestación microbiana que causa la decoloración de la superficie. Tal elección puede provocar hinchazón, daños químicos y mecánicos si el área tratada combina contenido de hierro reactivo (detectable con SEM / EDS, XRF, XRD) y alta porosidad, áreas vacías y microfisuras que facilitan la circulación de fluidos.

Cada fósil es diferente en términos de composición química, propiedades físicas y estado de conservación. Los fósiles más grandes también pueden presentar variaciones a lo largo de su longitud y, por lo tanto, deben estudiarse más a fondo. Además, los factores de deterioro a los que está expuesto cada sitio o fósil varían considerablemente. Esto es más complejo en el caso de fósiles más grandes, donde se encuentran presentes diferentes microclimas a lo largo de su longitud debido a la exposición diferencial a los diversos factores de deterioro.

El control ambiental no es posible en los bosques fósiles *in situ* y es probable que los tratamientos que se

Environmental control is not possible for *in situ* fossil forests and treatments that have successfully been performed for specimens kept in the museum environment are likely to be proven inadequate. Therefore, a careful study of the interaction of the conservation materials, the fossil material and pathology, and the environment to which it is exposed, should be performed for each fossil.

These points, along with instrumentation availability, detection limits, and budget restrictions need to be considered by conservators when designing an analytical plan to assist them in proposing conservation treatments.

Acknowledgements

The author would like to thank the Petrified Forest of Lesvos and the petrified forest at Ban Tak for permission to publish photographs of the *in situ* fossils

hayan realizado con éxito para los especímenes conservados en el entorno del museo resulten inadecuados. Por lo tanto, se debe realizar un estudio cuidadoso de la interacción de los materiales de conservación, el material fósil y la patología, así como el entorno al que cada fósil está expuesto.

Al diseñar un plan analítico previo a la propuesta de tratamientos de conservación, los conservadores deberán considerar estos puntos, junto con la disponibilidad de instrumentación, los límites de detección y las restricciones presupuestarias.

Agradecimientos

El autor desea agradecer al bosque petrificado de Lesbos y al bosque petrificado de Ban Tak el permiso para publicar fotografías de los fósiles *in situ*.

References | Bibliografía

Aicardi, I., Chiabrando, F., Lingua, A.M., & Noardo, F. (2018). Recent trends in cultural heritage 3D survey: The photogrammetric computer vision approach. *Journal of Cultural Heritage*, *32*, pp. 257–266. https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.11.006

Baldanza, B., Sabatino, G., Triscari, M., & De Angelis, M.C. (2009) The Dunarobba Fossil Forest (Umbria, Italy): mineralogical transformations evidences as possible decay effects. *Periodico di Mineralogia*, *78*(3), 51-60. https://doi.org/10.2451/2009pM0012

Bardet, M., & Pournou, A. (2017). NMR Studies of Fossilized Wood. In GA. Webb (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (pp. 41–83). Cambridge, USA: Academic Press. https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2016.07.002

Bigras, C., Bilz, M., Grattan, D., & Gruchy, C. (1995). Erosion of the Geodetic Hills Fossil Forest, Axel Heiberg Island, Northwest Territories. *Arctic*, *48*(4), 342-353. https://doi.org/10.14430/arctic1258

Boonchai, N., Gray, R.J., Naksri, W., Boonlumpoo, S., Tenpaksi, K., Khunwong, N., Kyriazi, E., & Strine, C.T. (2015). *Protecting and Conserving the Petrified Forest Park, Tak Province, Thailand*. Paper presented at Geoconservation: Methodologies for the Protection, Conservation, Promotion and Management of Geomonuments, 23 June-3 July, Lesvos, Greece: Natural History Museum of the Lesvos Petrified Forest. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12104.88327

Buurman, P. (1972). Mineralization of fossil wood. *Scripta Geologica*, *12*, 1-43.

Chatzi, E., Stamatis Chatzistamatis, S., Soulakellis, N., Zouros, N., Anagnostopoulos, C.N. (2017). *3D Modelling of Petrified Trees: Laser Scanning vs. Photogrammetry*. In 3rd IMEKO International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Lecce, Italy, October 23-25, 2017, pp. 81-86.

Conceição, D.M.D., Andrade, L.S.D., Cisneros, J.C., Iannuzzi, R., Pereira, A.A., & Machado, F.C. (2016). New petrified forest in Maranhão, Permian (Cisuralian) of the Parnaíba Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, *70*, 308–323. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2016.05.015

Frodella, W., Elashvili, M., Spizzichino, D., Gigli, G., Adikashvili, L., Vacheishvili, N., Kirkitadze, G., Nadaraia, A., Margottini, C., & Casagli, N. (2020). Combining InfraRed Thermography and UAV Digital Photogrammetry for the Protection and Conservation of Rupestrian Cultural Heritage Sites in Georgia: A Methodological Application. *Remote Sensing*, *12*(5), 892. https://doi.org/10.3390/rs12050892

Grattan, W.D. (1991). The conservation of specimens from the Geodetic Hills Fossil Forest site, Canadian Arctic Archipelago. In R.L. Christie & N.J. McMillan (Eds.), *Tertiary Fossil Forests of the Geodetic Hills, Axel Heiberg Island, Arctic Archipelago*, Geological Survey of Canada, Bulletin 403, (pp. 213-227). https://doi.org/10.4095/131958

Hansford, G.M., Turner, S., Degryse, P., & Shortland, A.J. (2017). High-resolution X-ray diffraction with no sample preparation. *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances*, *73*(Pt 4), 293–311. https://doi.org/10.1107/S2053273317008592

Kázmér, M. (2008). The Miocene Bükkábrány Fossil Forest in Hungary – field observations and project outline. In A. Galácz (Ed.), *125th Anniversary of the Department of Palaeontology at Budapest University – A Jubilee Volume Hantkeniana 6*, (pp. 229-244).

Kyriazi, E. (2019). *OM and SEM/EDS as Diagnostic Tools for the Identification of Pathology of Fossil Wood. Examination of the World's Longest Known Fossil Tree at the Petrified Forest at Ban Tak, Thailand*. In A.M. Gărău and R.F. Opriţescu (Eds.), Paper presented at MATCONS 2019-Matter and Materials in/for Heritage Conservation, (11-32). Craiova, Romania: Muzeul Olteniei Craiova.

Kyriazi, E., & Zouros, N. (2008). Conserving the Lesvos Petrified Forest. *Studies in Conservation*, *53*(sup1), 141–145. https://doi.org/10.1179/sic.2008.53.Supplement-1.141

Kyriazi, E., Boonchai, N., Gray, R.J., Gawee, S., & Zacharias, N. (2015, May 25-29). *The Petrified Forest of Tak, Thailand – New Challenges for the Science of Conservation*. Poster presented at the Conference on the Conservation of Cultural Heritage-Challenges and Reviews, Athens, Greece.

Kyriazi, E., & Zacharias, N. (2015). *Physicochemical Analysis and Research on the Conservation of Petrified Wood*. Paper presented at the 10th Panhellenic Conference of Chemical Engineering, 4-6 June, Patras, Greece.

Kyriazi, E., & Zacharias, N. (2018, October 17). *Views on the pathology of petrified forests: a multidisciplinary technological approach*. Paper presented at Caring for Natural History Collections: A one day conference exploring advances in conservation, Oxford: Natural Sciences Collections Association (NatSCA).

Kyriazi, E., Zacharias, N., Palamara, E., & Boonchai, N. (2020). Preliminary SEM-EDS Observations on Microorganisms present on Petrified Wood Samples from the Possibly World's Longest Fossil Tree. In N. Zacharias & E. Palamara (Eds.), *4th Symposium ARC_RNT Archaeological Research & New Technologies Proceedings* (pp. 92-105). Kalamata, Greece: Laboratory of Archaeometry, University of the Peloponnese.

Lombardi, S., & Valentini, G. (1996). The Dunarobba forest as natural analogue: analysis of the geoenvironmental factors controlling the wood preservation. In: H. von Maravic & J. Smellie (Eds.), *Natural analogue working group, sixth meeting, Santa Fe, September 1994. EUR 16761* (pp 127–133). Luxembourg: CEC Nuclear Science and Technology Report, Commission of the European Communities.

Mustoe, G.E., (2008a). Mineralogy and geochemistry of late Eocene silicified wood from Florissant Fossil Beds National Monument, Colorado. In H.W. Meyer, & D.M. Smith (Eds.), *Paleontology of the Upper Eocene Florissant Formation* (pp. 127–140). Colorado: Geological Society of America, Special Paper 435. https://doi.org/10.1130/2008.2435(09)

Mustoe, G. (2018b). Mineralogy of Non-Silicified Fossil Wood. *Geosciences*, *8*(3), 1-32. https://doi.org/10.3390/geosciences8030085

Mustoe, G. (2018c). Non-Mineralized Fossil Wood. *Geosciences*, *8*(6), 223. https://doi.org/10.3390/geosciences8060223

Mustoe, G., & Acosta, M. (2016). Origin of Petrified Wood Color. *Geosciences*, *6*(2), 25. https://doi.org/10.3390/geosciences6020025

Obst, J.R., Mcmillan, N.J., Blanchette, R.A., Christensen, D.J., Faix, O., Han, J.S., Kuster, T.A., Landucci, T.A., Newman, R.H., Pettersen, R.C., Schwandt, V.H., & Wesolowski, M.F. (1991). Characterization of Canadian arctic fossil woods. In R.L. Christie & N.J. McMillan (Eds.), *Tertiary Fossil Forests of the Geodetic Hills*, *Axel Heiberg Island*, *Arctic Archipelago*, Geological Survey of Canada, Bulletin 403, (pp. *123-146*). https://doi.org/10.4095/131951

Pe-Piper, G., Imperial, A., Piper, D.J., Zouros, N.C., & Anastasakis, G. (2019). Nature of the hydrothermal alteration of the Miocene Sigri Petrified Forest and host pyroclastic rocks, western Lesbos, Greece. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *369*, 172–187. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.11.018

Poole, I., & Lloyd, G.E. (2000). Alternative SEM techniques for observing pyritised fossil material. *Review of Palaeobotany and Palynology*, *112*(4), 287–295. https://doi.org/10.1016/s0034-6667(00)00047-6

Riquelme, F., Sil, J.L.R., & Ortega, J.A. (2009). Palaeometry: Non-destructive analysis of fossil materials. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, *61*(2), 177–183. https://doi.org/10.18268/bsgm2009v61n2a4

WMO (World Meteorological Organization). (2018). *Guide to Instruments and Methods of Observation. Volume I –Measurement of Meteorological Variables*. Geneva: WMO

Yossifova, M.G., Eskenazy, G.M., & Valčeva, S.P. (2011). Petrology, mineralogy, and geochemistry of submarine coals and petrified forest in the Sozopol Bay, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology*, *87*(3-4), 212–225. https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.06.013

Young, J.L., Meyer, H.W., Mustoe, G.E. (2007). Conservation of an Eocene petrified forest at Florissant Fossil Beds National Monument: Investigation of strategies and techniques for stabilizing *in situ* fossil stumps. In H.W Meyer and D.M. Smith (Eds.) *Paleontology of the Upper Eocene Florissant Formation* (pp. 141–157). Colorado: Geological Society of America Special Paper 435. https://doi.org/10.1130/2008.2435(10)

Ambrosius Bosschaert the Younger's *Flowers in a Glass Vase*, c.1635, oil on oak panel, after the treatment.

Flowers in a Glass Vase *de Ambrosius Bosschaert el Joven, c.1635, óleo sobre tabla de roble, después del tratamiento.*

RESTORING A "BROKEN" TULIP: ANALYSIS-INFORMED CONSERVATION TREATMENT OF AMBROSIUS BOSSCHAERT THE YOUNGER'S 17TH-CENTURY FLORAL STILL-LIFE

RESTAURACIÓN DE UN TULIPÁN "ROTO": TRATAMIENTO DE CONSERVACIÓN DE UN BODEGÓN FLORAL DEL SIGLO XVII DE AMBROSIUS BOSSCHAERT EL JOVEN A PARTIR DE SU ANÁLISIS

Fiona Beckett [a*], Gregory Dale Smith [b]
[a] *SUNY Buffalo State College, United States*
[b] *Indianapolis Museum of Art at Newfields, United States*
[*] *becketft@buffalostate.edu*

Abstract: A hidden third tulip, once the pinnacle flower in Ambrosius Bosschaert the Younger's *Flowers in a Glass Vase* at the Indianapolis Museum of Art at Newfields (about 1635), was uncovered during conservation treatment of the painting. The hidden top flower was an exotic "broken" or variegated tulip – a *Semper Augustus* – and one of the most prized flowers during Tulip Mania in 17th century Holland. In-depth technical analysis was performed to understand the painting's history, the reasons for the tulip being concealed, and to inform treatment. The results indicated that the upper edge of the panel was trimmed, chopping the tulip in half, and a deliberate overpaint campaign concealed the now-truncated prestige flower. Guided by scientific analysis and ethical considerations, the decision was made to honor the original composition by removing overpaint to re-expose the hidden tulip in Bosschaert's

Resumen: Durante el tratamiento de conservación de la obra *Flores en Jarrón de Vidrio* (ca.1635) de Ambrosius Bosschaert el Joven en el Museo de Arte de Indianápolis en Newfields, se descubrió un tercer tulipán escondido que anteriormente había sido la flor pináculo. La flor superior oculta era un tulipán exótico "roto" o abigarrado, un *Semper Augustus*, y una de las flores más preciadas durante la tulipomanía o crisis de los tulipanes en la Holanda del siglo XVII. En este estudio se realizó un análisis técnico en profundidad para comprender la historia de la pintura y las razones por las que se ocultó el tulipán, así como para guiar el tratamiento. Los resultados indicaron que el borde superior de la tabla había sido cortado, partiendo el tulipán por la mitad, y que un repinte deliberado ocultaba la flor de prestigio ahora cortada. A partir de los análisis científicos y de algunas consideraciones de tipo ético, se decidió hacer valer la composición original eliminando el repinte y volviendo así a mostrar el tulipán escondido en el bodegón

still-life. Still truncated by the trimming of the panel, *Flowers in a Glass Vase* now proudly displays all three original tulips.

Key words: painting; treatment; Bosschaert the Younger; Tulip Mania; analysis; still-life.

floral de Bosschaert. Aún estando cortada, la obra *Flores en Jarrón de Vidrio* muestra ahora con orgullo los tres tulipanes originales.

Palabras clave: pintura; tratamiento; Bosschaert el Joven; Tulipomanía; análisis; naturaleza muerta.

Introduction

Ambrosius Bosschaert the Younger (1609-1645) was the son of Ambrosius Bosschaert the Elder (1573-1621), a prominent painter in Middelburg, Netherlands, during the late 16th and early 17th century. Both were important figures in Dutch Golden Age (1609-1713) floral still-life painting along with other prominent family members including Balthasar van der Ast (1593-1657), Abraham Bosschaert (1612-1643), and Johannes Bosschaert (1608-1629) (Bol, 1980, p. 40). The Bosschaert family worked throughout the Netherlands and Belgium between 1593-1657, covering the span of Tulip Mania, and were renowned for their masterly painting methods and floral still-life compositions (Bol, 1980). Various flowers including exotic tulips were reflected in drawings and paintings of the time, which greatly outlived the flowers themselves and simultaneously documented their ephemeral beauty. Bosschaert the Younger's *Flowers in a Glass Vase* (2019.19) at the Indianapolis Museum of Art at Newfields (IMA) had two exotic variegated tulips (white with red flames, and yellow with red flames) when it was acquired in 1958 by Mrs. George Henry Alexander Clowes. The painting, a favorite of Mrs. Clowes, was featured in the background of her portrait (Fig. 1). "Broken" tulips, the serendipitous result of a virus, were highly prized in Holland's tulip market and are bountiful in paintings by Bosschaert's extended family and in Dutch still-life painting in

Introducción

Ambrosius Bosschaert el Joven (1609-1645) fue el hijo de Ambrosius Bosschaert el Viejo (1573-1621), un pintor prominente en Middelburg, Holanda, a finales del siglo XVI y principios del XVII. Ambos fueron figuras importantes en la producción de bodegones florales de la Edad de Oro holandesa (1609-1713) junto con otros miembros destacados de la familia, entre ellos Balthasar van der Ast (1593-1657), Abraham Bosschaert (1612-1643) y Johannes Bosschaert (1608-1629) (Bol, 1980, p. 40). La familia Bosschaert trabajó en los Países Bajos y Bélgica entre 1593-1657, durante el periodo de la tulipomanía, y era conocida por su maestría en la ejecución y composición de bodegones florales (Bol, 1980). Diferentes tipos de flores, incluidos tulipanes exóticos, aparecen en dibujos y pinturas de la época, sobreviviendo a las propias flores y al mismo tiempo documentando su belleza efímera. La obra *Flores en Jarrón de Vidrio* (2019.19) de Bosschaert el Joven (2019.19) que se encuentra en el Museo de Arte de Indianápolis en Newfields (IMA) tenía dos tulipanes abigarrados exóticos (blanco con llamas rojas y amarillo con llamas rojas) cuando fue adquirido en 1958 por la Sra. George Henry Alexander Clowes. La pintura, una de las favoritas de la Sra. Clowes, aparece en el fondo de su retrato (Fig. 1). Los tulipanes "rotos", resultado fortuito de un virus, eran muy apreciados en el mercado de tulipanes de Holanda y abundan en las pinturas de la extensa familia Bosschaert y en los bodegones florales holandeses en general. Además de los

Figure 1 | Ambrosius Bosschaert the Younger's *Flowers in a Glass Vase*; c.1635; oil on oak panel; 31.6×24.9 cm; Indianapolis Museum of Art at Newfields; 2019.19. Before treatment, 2016 (left). Pietro Pezzati; *Portrait of Edith Whitehill Clowes*; 1903-1992; oil on canvas; Indianapolis Museum of Art at Newfields; IMA C10061 140.3×108 cm (framed). Painting of Mrs. Clowes with her favorite painting in the collection, Bosschaert the Younger's *Flowers in a Glass Vase*, highlighted (right).

Figura 1 | *Flowers in a Glass Vase* de Ambrosius Bosschaert el Joven; c.1635; óleo sobre tabla de roble; 31,6×24,9 cm; Indianapolis Museum of Art at Newfields; 2019.19. Antes del tratamiento en 2016 (izquierda). Pietro Pezzati; Retrato de Edith Whitehill Clowes; 1903-1992; óleo sobre lienzo; Indianapolis Museum of Art at Newfields; IMA C10061 140,3×108 cm (enmarcado). Retrato de la Sra. Clowes con su obra favorita de la colección, *Flowers in a Glass Vase* de Bosschaert el Joven, resaltada (derecha).

general. In addition to exotic tulips, the IMA's painting exhibits numerous additional flowers, though these would not necessarily have been in bloom concurrently (Murray & Groen, 1994, p. 18), (Fig. 2).

Dutch floral still-life as a genre evolved in the early 17th century in the Netherlands, amidst a

tulipanes exóticos, la pintura del IMA muestra numerosas flores adicionales, aunque éstas no necesariamente habrían florecido al mismo tiempo (Murray & Groen, 1994, p. 18), (Fig. 2).

Los bodegones florales holandeses evolucionaron como género a principios del siglo XVII en los Países

flourishing interest in botany (De Clippel, 2015, p. 74). Treatises available to artists detailed color schemes and placement of flowers including de Lairesse's *A treatise on the art of painting, in all its branches* and Beurs' 17th-century treatise on oil painting technique (Wallert, 2012, p. 130). The materials and techniques of Dutch floral still-life painting have been studied extensively, including those by Bosschaert and his family (Bol, 1980; Goldgar, 2007, p. 200; Murray & Groen, 1994; Wallert, 2012, p. 130; Van Eikema-Hommes et al., 2001; Wallert, 1999; Dik & Wallert, 1998; De Clippel & Van der Linden, 2015). Traditionally,

Bajos, en medio de un floreciente interés por la botánica (De Clippel, 2015, p. 74). Los tratados disponibles para los artistas detallaban esquemas de color y colocación de flores, incluida la obra de De Lairesse *Tratado sobre el arte de la pintura en todas sus ramas* (*A treatise on the art of painting, in all its branches*) y el tratado de Beurs del siglo XVII sobre la técnica de pintura al óleo (Wallert, 2012, p. 130). Los materiales y las técnicas de los bodegones florales en la pintura holandesa han sido muy estudiados, incluidos los de Bosschaert y su familia (Bol, 1980; Goldgar, 2007, p. 200; Murray & Groen, 1994; Wallert, 2012, p. 130; Van Eikema-Hommes et al., 2001; Wallert, 1999; Dik & Wallert, 1998; De Clippel & Van der Linden,

1. Tapered Tulip hybrid (*Tulipa armena* x cf. *T. stapfii*)
2. Sweet Briar (Rosa rubiginosa)
3. Hyacinth (*Hyacinthus orientalis*)
4. Iberian Fritillary (*Fritillaria lusitanica*)
5. French Marigold (*Tagetes patula*)
6. Poppy Anemone (*Anemone coronaria purpurea*)
7. Snowdrop (*Galanthus nivalis*)
8. Carnation (*Dianthus caryophyllus plenus bicolor*)
9. Red Turban Cap Lily (*Lilium chalcedonicum*)
10. Lavender Cotton foliage (*Santolina chamaecyparissus*)
11. Lady-in-a-Mist (*Nigella damascena semiplena*)
12. Pansy (*Viola tricolor*)
13. Tapered Tulyp hybrid (*Tulipa armena* x cf. *T. hungarica*)
14. French Rose (*Rosa gallica semiplena*)

Figure 2 | Flowers in the painting (as identified by S. Segal in Coutré, J., Ambrosius Bosschaert the Younger, *Flowers in a Glass Vase*, about 1630," in *Masterpieces from the Clowes Collection: Paintings*, forthcoming 2022).

Figura 2 | Flores en la obra (identificadas por S. Segal en Coutré, J., Ambrosius Bosschaert the Younger, *Flowers in a Glass Vase*, about 1630," en *Masterpieces from the Clowes Collection: Paintings*, próximamente, 2022).

expensive or rare flowers were displayed at the top of floral still-lifes, though they can also be found elsewhere in the bouquet (Bol, 1980, p. 21). In the IMA painting, the composition had a confusing compactness and blocky shape compared to other paintings by Bosschaert the Younger (Coutré, n.d.). Similar compositions include paintings at the Fitzwilliam Museum (both depicting single top flowers), Centraal Museum Utrecht, and at the Mompesson house (Fig. 3). The IMA painting was initially examined as part of a systematic catalogue of the Clowes Collection paintings and was being conserved in a limited fashion to remove the discolored varnish; however, a chance discovery prompted additional scientific investigation and a more interventive treatment.

Condition Summary

Examination revealed the overall condition of the panel to be good. Minor splits and checks were present in the wood. X-radiography revealed a cleanly cut loss in the upper left (0.8×1.5 cm) that was subsequently filled with a less dense wood (Fig. 4). Previous infestation in the wood left insect tunneling and flight holes in the panel. Overpaint from an earlier restoration campaign was noticeable in several areas of the painting, especially easy to discern along the edges. The natural resin varnish was discolored.

Initial Treatment

During varnish removal, old overpaint was removed, and it became clear that the top edge of the painting had been concealed during a previous restoration campaign. Removal of the gray overpaint revealed red and white streaks of original paint underneath: an additional *Semper Augustus* tulip had originally adorned the bouquet's pinnacle but was partially cut off when the panel was trimmed (Fig. 5). The splits and the wood fill located at the upper edge of the panel indicate that

2015). Tradicionalmente, las flores caras o raras se exhibían en la parte superior de los bodegones florales, aunque también pueden encontrarse en otras partes del ramo (Bol, 1980, p. 21). La obra perteneciente al IMA, mostraba una forma compacta confusa a modo de bloque en comparación con otras obras de Bosschaert el Joven (Coutré, s.f.). Se han encontrado composiciones similares en obras del Fitzwilliam Museum (ambas con flores de una sola copa), en el Centraal Museum Utrecht y en la casa Mompesson (Fig. 3). Inicialmente, la obra del IMA se examinó como parte de un catálogo sistemático de pinturas pertenecientes a la Colección Clowes y estaba siendo sometida a una intervención que se limitaba a la eliminación del barniz decolorado; sin embargo, un descubrimiento fortuito motivó la realización de análisis adicionales y un tratamiento de intervención mayor.

Resumen del estado de conservación

El examen evidenció que el estado general de la tabla era bueno. En la madera había pequeñas grietas y marcas. La radiografía reveló una pérdida de arista viva en la parte superior izquierda (0,8×1,5 cm) que posteriormente había sido rellenada con una madera de menor densidad (Fig. 4). La existencia de galerías y orificios de salida en la tabla evidenciaban un ataque de insectos previo. El repinte realizado en un tratamiento de restauración anterior era evidente en varias áreas de la película pictórica, siendo especialmente fácil de discernir a lo largo de los bordes. El barniz a base de resina natural había decolorado.

Tratamiento inicial

Durante la remoción del barniz, se eliminó el repinte y resultó evidente que el borde superior de la pintura había sido ocultado en una restauración anterior. La eliminación del repinte gris evidenció rayas rojas y blancas de la pintura original: un tulipán *Semper Augustus* adornaba originalmente el pináculo del ramo, pero se cortó parcialmente cuando se cortó la tabla (Fig. 5). La presencia de grietas y masilla de madera en el borde superior de la tabla indica que la pintura probablemente

Figure 3 | Examples of floral still-lifes by Bosschaert the Younger: a) *Bloemstilleven* (Floral Still-life), 1635, oil on panel, 37.5×28 cm, Centraalmuseum, Utrecht, 6179; b) *Flowers in a Vase*, 1632, oil on oval copper panel, 38.0×28.5 cm, Fitzwilliam Museum, Cambridge, PD.19-1975; c) *Flowers in a Vase*, 1633, oil on oval copper panel, 38.0×28.4 cm, Fitzwilliam Museum, Cambridge, PD.18-1975; d) *Still-life with Flowers*, c.1630-1633, oil on panel, 30×21.5 cm, National Trust, Mompesson House, Salisbury, 724334.

Figura 3 | Ejemplos de bodegones florales de Bosschaert el Joven: a) *Bloemstilleven* (Bodegón floral), 1635, óleo sobre tabla, 37,5×28 cm, Centraalmuseum, Utrecht, 6179; b) *Flores en un jarrón*, 1632, óleo sobre panel de cobre ovalado, 38,0×28,5 cm, Fitzwilliam Museum, Cambridge, PD.19-1975; c) *Flores en un jarrón*, 1633, óleo sobre panel de cobre ovalado, 38,0×28,4 cm, Fitzwilliam Museum, Cambridge, PD.18-1975; d) *Bodegón con flores*, c.1630-1633, óleo sobre tabla, 30×21,5 cm, National Trust, Mompesson House, Salisbury, 724334.

Figure 4 | X-radiograph with red rectangle indicating area of loss (left); and reflected longwave (900-1700 nm) infrared image (right).

Figura 4 | Radiografía de rayos X con un rectángulo rojo que indica el área de la pérdida (izquierda); e imagen obtenida por infrarrojo reflejado de onda larga (900-1700 nm) (derecha).

Figure 5 | During treatment image revealing the third tulip (left). Photomicrograph of green overpaint during removal (right). Micrograph location indicated in red.

Figura 5 | Imagen obtenida durante el tratamiento que revela el tercer tulipán (izquierda). Microfotografía del repinte verde durante la eliminación (derecha). Ubicación de la micrografía indicada en rojo.

the painting was likely damaged along this edge, leading to the aggressive reshaping of the panel. It is estimated that the painting would have measured approximately 8-10 cm taller to accommodate both the flower and space for the frame. The presence of the upper tulip transforms the shape of the bouquet to be longer and more elegant, explaining the squat appearance of the composition prior to treatment. Diagnostic imaging and scientific analysis were employed to understand the painting's condition and history, and to inform possible treatment strategies.

Experimental

X-ray Fluorescence (XRF)

In situ, microfocus X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was conducted on the painting, concentrating in the area of the newly revealed tulip and the flowers in the vicinity. XRF analysis was conducted with a Bruker Artax microfocus spectrometer with rhodium x-ray tube, silicon-drift detector, polycapillary focusing lens (~100 µm spot), and He purge gas. Spectra were acquired at 50 keV, 600 µA, and 60 sec live time.

Raman Microspectroscopy

Raman spectroscopy was performed using a Bruker Senterra dispersive microspectrometer on a Z-axis gantry. The spectrometer uses three selectable excitation lasers at 532, 633, or 785 nm. In situ areas after varnish removal and cross-sections were analyzed by focusing on pigment particles using a 50X ultra-long working distance objective. Spectra were collected at 9-15 cm^{-1} resolution using 3-5 second integrations with 25-100 co-additions.

sufrió daños en ese borde, lo que provocó una significativa reestructuración de la tabla. Se estima que la obra era aproximadamente 8-10 cm más alta para dar cabida tanto a la flor como para dejar espacio al marco. La presencia del tulipán superior transformaba la forma del ramo haciéndolo más largo y elegante, lo que explica el aspecto rechoncho de la composición antes de la intervención. Para valorar el estado de conservación de la obra y su historia, así como para guiar las posibles estrategias de intervención se realizó un diagnóstico por imagen, así como análisis científicos.

Metología experimental

Fluorescencia de rayos-X (XRF)

En el presente estudio se analizó la obra mediante microespectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) *in situ*, concentrándose en el área del tulipán recién revelado y las flores cercanas. El análisis de XRF se realizó con un espectrómetro de micro-enfoque Bruker Artax con tubo de rayos X de rodio, detector de deriva de silicio (SDD), lente de enfoque policapilar (área activa de radiación de ~100 µm) y He como gas de purga. Los espectros se adquirieron a 50 keV, 600 µA y 60 segundos de tiempo de exposición.

Micro espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se realizó usando un micro-espectrómetro dispersivo Bruker Senterra en un pórtico en el eje Z. El espectrómetro utiliza tres láseres de excitación seleccionables a 532, 633 o 785 nm. El análisis *in situ* se realizó después de la eliminación del barniz y las secciones transversales se analizaron seleccionando partículas de pigmento utilizando un objetivo de distancia de trabajo ultra larga de 50X. Los espectros se recogieron a una resolución de 9-15 cm^{-1} usando integraciones de 3-5 segundos con 25-100 co-adiciones.

Imaging

Visible images were captured with a Nikon D700 camera. Reflected infrared images were captured with an Opus Instruments Osiris A1 infrared camera with InGaAs array detector operating at a wavelength of 900-1700 nm and a modified Lumix camera operating at a wavelength of 850-1000 nm. X-radiographs were collected using a GE Eresco 200 MFR3.1 x-ray tube, Rhythm Radiography software, and IPS high resolution phosphor plates. Image acquisition parameters included a 21 keV, 3 mA X-ray beam at a distance of 36 inches for 90 sec.

Cross-Sections

Cross-sections were taken from areas of the blue hyacinth blossoms: one in an area of the known overpaint covering the hidden tulip's leaf, as seen in reflected infrared imaging, and one from the lower blossoms. Samples were mounted in Bio-Plastic polyester resin and polished using Micromesh cloths. Samples were imaged under darkfield conditions with a Zeiss Axio Imager M2m optical microscope using an Axiocam MRc5 digital camera.

Results and Discussion

Reflected Infrared

Routine imaging of the painting with the Osiris infrared camera and X-radiography before treatment surprisingly did not reveal the hidden tulip (Fig. 4). This was likely the result of the dark gray overpaint incorporating an infrared-opaque black pigment. Other compositional changes in the painting, however, were visualized using this technique. The most notable change involved the lower left tulip, which was originally a second French rose. The rose was later repainted to become the more coveted variegated tulip. Compared with other portions of the composition, and after studying the handling

Análisis por imagen

Las imágenes en la región visibles se capturaron con una cámara Nikon D700. Las imágenes por infrarrojo reflejado se capturaron con una cámara de infrarrojo Osiris A1 de Opus Instruments con un detector de matriz InGaAs a una longitud de onda de 900-1700 nm y una cámara Lumix modificada a una longitud de onda de 850-1000 nm. Las radiografías se realizaron usando un tubo de rayos X GE Eresco 200 MFR3.1, software Rhythm Radiography y placas de fósforo IPS de alta resolución. Los parámetros de adquisición de imágenes incluyeron 21 keV y un haz de rayos X de 3 mA a una distancia de 36 pulgadas durante 90 segundos.

Secciones transversales

Se tomaron secciones transversales en las flores de jacinto azul: una del área identificada como repinte que cubría la hoja del tulipán oculto, tal y como se había observado en la imagen por infrarrojo reflejado, y de una de las flores inferiores. Las muestras se englobaron en resina de poliéster Bio-Plastic y se pulieron con paños de Micromesh. Las imágenes de las muestras en campo oscuro se obtuvieron con un microscopio óptico Zeiss Axio Imager M2m usando una cámara digital Axiocam MRc5.

Resultados y discusión

Imagen por infrarrojo reflejado

Las imágenes de rutina de la obra obtenidas con una cámara infrarroja Osiris y la radiografía realizada antes del tratamiento no revelaron el tulipán oculto (Fig. 4). Esto probablemente era consecuencia del pigmento negro -opaco al infrarrojo- presente en el repinte gris oscuro. Sin embargo, con esta técnica fue posible visualizar otros cambios de composición en la obra pictórica. El cambio más notable se observó en el tulipán inferior izquierdo, que originalmente era una segunda rosa francesa. La rosa fue repintada más tarde para convertirse en el tulipán más codiciado y abigarrado. En comparación con otras partes de la composición, y después de estudiar

of the paint, this change appears to have been made by the artist, possibly reflecting the value of tulips surpassing other flowers at the time or simply an aesthetic choice. Subtle underdrawing is also visible at the edges of some flowers (such as the carnation and the lady-in-the-mist) corresponding to a preparatory sketch.

During treatment, the reflected infrared images from the Osiris and the modified Lumix cameras were compared, revealing interesting information regarding the overpaint. In particular, the lower four hyacinth blossoms are transparent in the longwave infrared, while the upper hyacinth blossom and bud are opaque (Fig. 6). The opacity of the latter is due to carbon-containing overpaint underneath the blossom and bud used to mask the hidden tulip. The tulip leaf is also visible in the longwave reflected-infrared image.

las características de la obra, este cambio parece que fue realizado por el artista, posiblemente reflejando el valor de los tulipanes -que superaban a otras flores en ese momento- o simplemente debido a una mera elección estética. También se aprecia sutilmente el dibujo en los bordes de algunas flores (como en el clavel y en la dama de la niebla), correspondiente a un boceto preparatorio.

Durante el tratamiento, se compararon las imágenes obtenidas por infrarrojo reflejado con Osiris y las cámaras Lumix modificadas, revelando información interesante sobre la obra. En particular, las cuatro flores de jacinto de la parte inferior son transparentes en el infrarrojo de onda larga, mientras que la flor superior de jacinto y el capullo son opacos (Fig. 6). La opacidad de este último se debe a que el repinte a base de carbono debajo de la flor y el capullo enmascaran el tulipán oculto. La hoja de tulipán también es visible en la imagen de infrarrojo reflejado de onda larga.

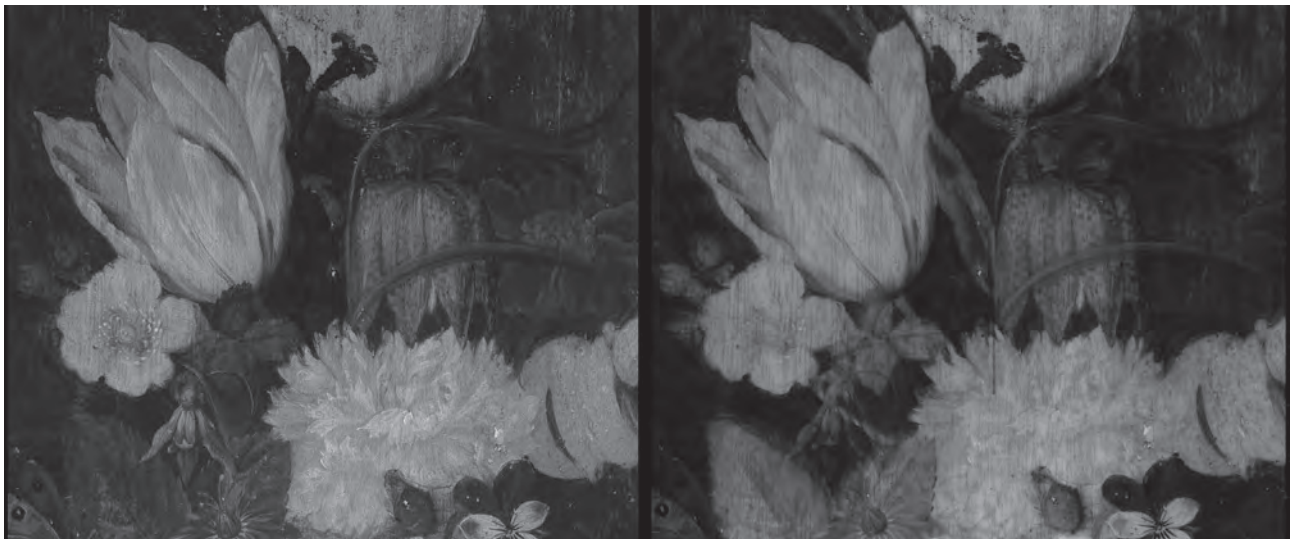


Figure 6 | Reflected infrared detail taken with a modified Lumix camera (IR range 850-1000 nm) showing the opacity of the hyacinth blossoms at shorter wavelengths (left); Reflected infrared detail taken with an Osiris infrared camera (IR range 900-1700 nm), showing the transparency of the blossoms at longer wavelengths (right).

Figura 6 | Detalle en infrarrojo reflejado tomado con una cámara Lumix modificada (rango de infrarrojos 850 nm-1000 nm) que muestra la opacidad de las flores de jacinto en longitudes de onda más cortas (izquierda); Detalle en infrarrojo reflejado tomado con una cámara infrarroja Osiris (rango IR 900 nm-1700 nm), que muestra la transparencia de las flores a longitudes de onda más largas (derecha).

X-ray Fluorescence Spectroscopy

XRF revealed that the top hyacinth blossom and bud overlapping the hidden tulip contained significantly less copper, presumably due to lack of azurite, than the lower four hyacinth blossoms. Chromium was found in the green foliage extending over the hidden tulip, possibly due to chromium-based pigments being present. Chromium-based green pigments became available in the nineteenth century and thus were not on Bosschaert's palette (Kuhn & Curren, 1986, p. 188). This discovery indicated that the top hyacinth flower, bud, and green foliage were likely subsequent interventions added to obscure the truncated tulip by extending an existing hyacinth stem.

In situ Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy indicated that the foliage covering the tulip contained phthalocyanine green (PG7) and anatase titanium dioxide (PW6), both modern pigments (Fig. 7). Metal phthalocyanine pigments became available for painting after 1934 (Gettens & Stout, 1966, p. 137). Although chromium was identified in the XRF analysis, no specific chromium pigments were found with Raman spectroscopy, probably due to lower scattering efficiency and

Espectroscopía por fluorescencia de rayos X

El análisis XRF reveló que la flor y el capullo de jacinto superiores que se superponían al tulipán oculto contenían significativamente menos cobre que las cuatro flores inferiores de jacinto, presumiblemente debido a la falta de azurita. Se encontró cromo en el follaje verde que se extiende sobre el tulipán oculto, posiblemente debido a la presencia de pigmentos a base de cromo. Los pigmentos verdes a base de cromo estuvieron disponibles en el siglo XIX y, por tanto, no pertenecen en la paleta de Bosschaert (Kuhn & Curren, 1986, p. 188). Este descubrimiento indicó que la flor de jacinto, el capullo y el follaje verde de la parte superior probablemente fueron intervenciones posteriores realizadas con el fin de oscurecer el tulipán cortado extendiendo el tallo de un jacinto existente.

Espectroscopía Raman *in situ*

La espectroscopía Raman indicó que el follaje que cubría el tulipán contenía verde ftalocianina (PG7) y dióxido de titanio anatasa (PW6), ambos pigmentos modernos (Fig. 7). Los pigmentos de ftalocianina metálica se usaron en la producción pictórica a partir de 1934 (Gettens & Stout, 1966, p. 137). Aunque se identificó cromo en el análisis por XRF, no se encontraron pigmentos a base de cromo con la espectroscopía Raman, probablemente debido a una menor eficiencia de dispersión y a la alta fluorescencia

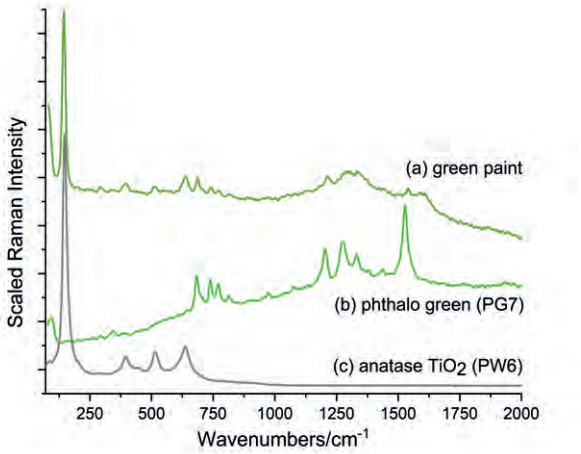


Figure 7 | Raman spectrum of (a) green overpaint compared to reference spectra of (b) phthalocyanine green (PG7) and (c) anatase titanium dioxide (PW6).

Figura 7 | Espectro Raman del (a) repinte verde comparado con los espectros de referencia de (b) verde de ftalocianina (PG7) y (c) dióxido de titanio anatasa (PW6).

high media fluorescence. The overpaint was also visually discernible under the microscope, extending over the existing craquelure (Fig. 5). Raman spectroscopy was performed directly on the hyacinth blossom and bud covering the tulip, as well as the other four blossoms lower on the stem. Prussian blue was identified in all of these in situ sample locations (Fig. 8 left). Prussian blue became available for painting in 1705 with widespread use occurring after 1720; the pigment was therefore not part of Bosschaert's palette (Gettens & Stout, 1966, p. 137). The lower blossoms were initially thought to be original to the composition, so the discovery of Prussian blue warranted further study.

Cross-sections

The cross-sections revealed the different layer structures present in the upper hyacinth blossom and a lower hyacinth blossom (Fig. 9 left). The upper hyacinth blossom exhibits a layering structure

del aglutinante. El repinte también era discernible visualmente bajo el microscopio, extendiéndose sobre el craquelado existente (Fig. 5). La espectroscopía Raman se realizó directamente en la flor de jacinto y en el capullo que cubrían el tulipán, así como en las otras cuatro flores en la parte baja del tallo. Se identificó azul de Prusia en todas las zonas analizadas durante en análisis realizado *in situ* (Fig. 8 a la izquierda). El azul de Prusia se empezó a usar en pintura en 1705 y su uso se generalizó a partir de 1720; por tanto, el pigmento no formaba parte de la paleta de Bosschaert (Gettens & Stout, 1966, p. 137). Inicialmente se pensó que las flores inferiores eran originales en la composición, por lo que el descubrimiento del azul de Prusia requería un estudio con mayor profundidad.

Secciones transversales

Las secciones transversales revelaron diferencias en la disposición de los estratos tanto en la flor de jacinto superior como en la flor de jacinto inferior (Fig. 9 izquierda). La flor de jacinto superior muestra una

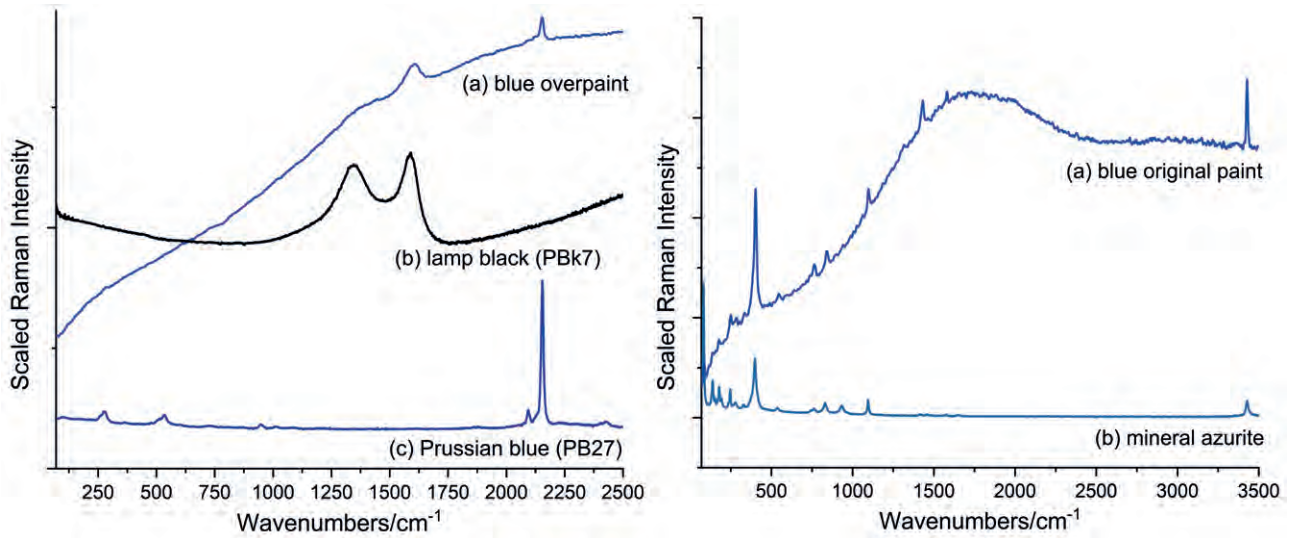


Figure 8 | In situ Raman spectrum of (a) Prussian blue overpaint compared to (b) lamp black and (c) Prussian blue reference spectra (left). Raman spectrum of (a) original blue paint from cross-section compared to (b) azurite mineral reference (right).

Figura 8 | Espectro Raman obtenido *in situ* de (a) el repinte en azul de Prusia comparado con (b) negro de carbono y (c) espectros de referencia de azul de Prusia (izquierda). Espectro Raman de (a) pintura azul original en la sección transversal comparado con (b) referencia de mineral de azurita (derecha).

including (a) Prussian blue overpaint, confirmed by Raman spectroscopy on the cross-section; (b) a greenish layer comprised of azurite, ochre, and probable red lake with a large particle of lead white, which are part of the underlying tulip leaf; (c) a lead white priming; and (d) a purely organic and/or calcium-based layer (no conclusive analysis). The x-radiograph suggests that the lead-based ground may have been applied directly to the sized panel. This Prussian blue hyacinth was clearly overpainted on the original green tulip leaf.

The lower hyacinth blossom exhibited a different structure (Fig. 9 right): (a) lead white and Prussian blue overpaint confirmed by Raman spectroscopy on the cross-section; (b) coarse gray overpaint layer; (c) original blue azurite layer, confirmed by Raman

distribución de estratos que incluye (a) el repinte azul de Prusia, confirmado por espectroscopía Raman en la sección transversal; (b) una capa verdosa compuesta de azurita, ocre y posiblemente una laca roja con una gran partícula de blanco plomo, que forman parte de la hoja del tulipán subyacente; (c) una imprimación de blanco plomo; y (d) una capa puramente orgánica y/o a base de calcio (sin análisis concluyente). La radiografía obtenida por rayos X sugiere que la capa de preparación a base de plomo se habría aplicado directamente sobre la tabla aprestada. Este jacinto azul de Prusia fue claramente repintado sobre la hoja de tulipán verde original.

La flor del jacinto inferior presentaba una composición estructural diferente (Fig. 9 derecha): (a) el análisis por espectroscopia Raman confirmó la presencia del repinte a base de blanco de plomo y azul de Prusia en la sección

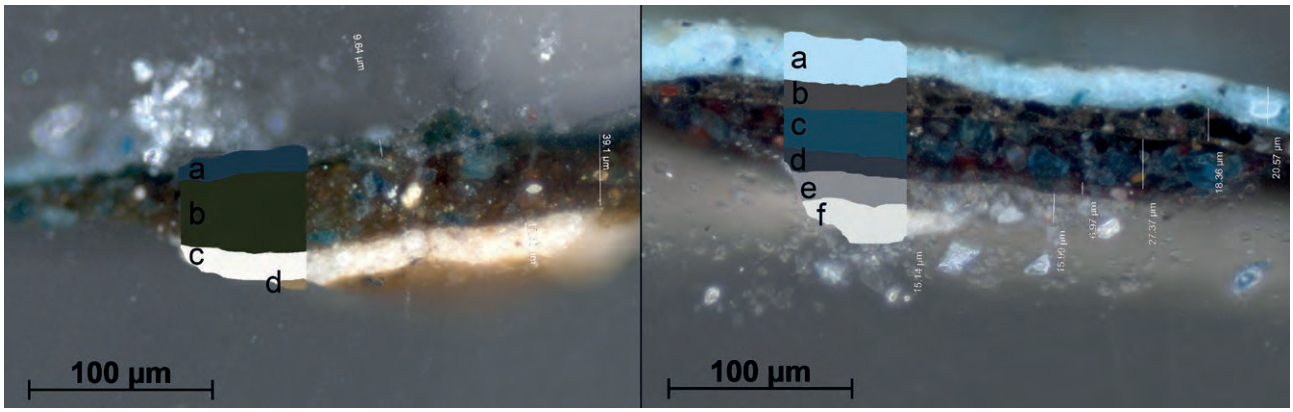


Figure 9 | Cross-section, upper hyacinths with underlying tulip leaf (left): (a) Prussian blue overpaint, confirmed by Raman spectroscopy on the cross-section; (b) greenish layer comprised of azurite, ochre and probable red lake with a large particle of lead white - this is the underlying tulip leaf; (c) lead white priming layer; (d) a purely organic and/or calcium-based layer (no conclusive analysis). Cross-section, lower hyacinths (right): (a) lead white and Prussian blue overpaint confirmed by Raman spectroscopy on the cross-section; (b) coarse gray overpaint layer; (c) original blue azurite layer confirmed by Raman spectroscopy on the cross-section; (d) second original blue layer of azurite (e) light gray layer similar to the background tone; (f) lead white priming.

Figura 9 | Sección transversal, de los jacintos superiores con hoja de tulipán subyacente (izquierda): (a) repinte azul de Prusia, confirmado por espectroscopía Raman en la sección transversal; (b) capa verdosa compuesta de azurita, ocre y probablemente una laca roja con una gran partícula de blanco plomo - correspondiente a la hoja de tulipán subyacente; (c) capa de preparación de blanco de plomo; (d) una capa puramente orgánica y/o a base de calcio (sin análisis concluyente). Sección transversal, de los jacintos inferiores (derecha): (a) repinte a base de blanco plomo y azul de Prusia confirmado por espectroscopía Raman en la sección transversal; (b) capa gruesa de repinte gris; (c) capa azul original de azurita confirmada por espectroscopía Raman en la sección transversal; (d) segunda capa azul original de azurita (e) capa gris claro similar al tono de fondo; (f) preparación de blanco de plomo.

spectroscopy on the cross-section (Fig. 8 right), with red and yellow inclusions; (d) second original blue layer of azurite; (e) light gray layer similar to the background tone; and (f) lead white priming. The organic layer in the cross-section from the upper hyacinth was not captured in this cross-section. The red inclusions found in the original azurite layer may have been intentionally added or could also be ancillary minerals present in the natural pigment (Aru, et al., 2014, p. 1013). In this instance, Prussian blue overpaint appears to have been placed over an original azurite-containing blue paint, suggesting the restorer reinforced or recreated an existing blue flower at this location.

No intermediate varnish layer was present between the oil overpaint and Bosschaert's original composition. Other than the Prussian blue, the pigments identified in the cross-sections are consistent with 17th century Dutch painting materials (Murray & Groen, 1994, p. 11).

Treatment considerations

The newly discovered tulip and deceptive overpaint presented an ethical dilemma: how much overpaint should be removed? The likely importance of the crowning broken tulip was considered throughout the decision-making process. Paintings of desirable flowers were considered substitutes for the real flowers (Murray & Groen, 1994, p.18). De Lairesse's treatise mentions that the most noble and beautiful of the flowers have predominance (De Lairesse, 1707, p. 240) and Bol mentions specifically of the Bosschaerts' flower pieces:

> It is a symmetrically constructed bouquet of primarily cultivated flowers, minutely, analytically painted in a scientific, naturalistic, conception. The bunch of flowers has roses at the base, tulips in the central layer, often also in the top layer, and a precious, glorious or

transversal; (b) una capa gruesa de repinte gris; (c) una capa original azul compuesta de azurita, confirmada por espectroscopia Raman en la sección transversal (Fig. 8 derecha), con inclusiones rojas y amarillas; (d) segunda capa original azul de azurita; (e) capa gris claro similar al tono de fondo; y (f) capa de preparación a base de blanco de plomo. La capa orgánica en la sección transversal del jacinto superior no se tomó en esta sección transversal. Las inclusiones rojas encontradas en la capa original de azurita pueden haber sido agregadas intencionalmente o también podrían ser minerales secundarios presentes en el pigmento de origen natural (Aru et al., 2014, p. 1013). En este caso, el repinte a base de azul de Prusia parece haber sido aplicado sobre la pintura azul original a base de azurita, lo que sugiere que el restaurador retocó o recreó una flor azul existente en ese área.

No se encontró capa de barniz intermedio entre el repinte al óleo y la composición original de Bosschaert. Además del azul de Prusia, los pigmentos identificados en las secciones transversales son consistentes con los materiales característicos de la pintura holandesa del siglo XVII (Murray & Groen, 1994, p. 11).

Consideraciones sobre el tratamiento

El tulipán recién descubierto y el engañoso repinte presentaban un dilema ético: ¿cuánto repinte se debía eliminar? Durante todo el proceso de toma de decisiones se tomó en consideración la importancia del tulipán cortado que coronaba el bodegón floral. Las pinturas de flores deseadas se consideraban sustitutas de las flores reales (Murray & Groen, 1994, p.18). El tratado de De Lairesse menciona que las flores más nobles y hermosas predominan (De Lairesse, 1707, p. 240) y Bol menciona específicamente las obras florales de los Bosschaert:

> Es un ramo construido simétricamente de flores principalmente cultivadas, pintadas minuciosa y analíticamente en una concepción científica y naturalista. El ramo de flores tiene rosas en la base, tulipanes en la capa central, a menudo también en la capa superior, y un espécimen precioso, glorioso

> costly specimen as pennant. With Bosschaert this top flower is placed in the longitudinal axis of the painting, for example a magnificent crown imperial, a beautiful, vigorous Iris, a branch of white Madonna lilies, and, most often, a large striped or flamed tulip (...) (Bol, 1980, p. 21)

As such, some intervention to restore the flower to its rightful place could be argued, but how far should the treatment be taken?

Several approaches to the treatment progression were discussed with curators in order to assess the potential consequences of intervention. Tactics contemplated including complete removal of all overpaint that could be positively identified through chemical analysis and reincorporation of the hidden components; selective removal, as necessary just to reveal the hidden tulip, leaving the other overpaint present; or recreating the entire upper section of the panel based on similar Bosschaert still-lifes using a removable prosthesis to the wood panel.

The decision was made to entirely remove the restorer's obfuscating hyacinth blossom and bud, guided incrementally through scientific analysis, to selectively uncover the hidden tulip. Removal of this overpaint would be a step towards a more complete and accurate representation of the original painting, while also considering practical aspects such as time and risk to the painting. Since the four remaining hyacinth blossoms showed an original azurite layer, these were likely part of the original composition. These blossoms were later enhanced by a restorer using Prussian blue, possibly when the stem was extended to obscure the *Semper Augustus* tulip blossom or during an earlier campaign. The overpaint in these areas would not be removed because the condition of the original compositional elements was uncertain based on the old restoration

> o costoso como banderín. Con Bosschaert, esta flor superior se coloca en el eje longitudinal del cuadro, por ejemplo, una magnífica corona imperial, un Iris hermoso y vigoroso, una rama de azucenas blancas y, muy a menudo, un gran tulipán rayado o flameado (...) (Bol, 1980, p. 21)

En base a ello era posible argumentar un tratamiento de intervención que devolviera la flor al lugar que le correspondía, pero ¿hasta dónde debía llegar la intervención?

Antes de proceder con el tratamiento se debatieron las opciones con los conservadores-restauradores con el fin de evaluar las posibles consecuencias de la intervención. Las acciones contempladas incluían la eliminación completa de todos los repintes identificados a partir del análisis químico y la reincorporación de los componentes ocultos; la eliminación selectiva, lo necesario para revelar el tulipán oculto, dejando el otro repinte presente; o la recreación de toda la sección superior de la tabla a partir de otros bodegones florales de Bosschaert similares a modo de añadido móvil.

La decisión tomada consistió en eliminar por completo la flor de jacinto y el capullo realizados toscamente en una restauración anterior, guiándonos gradualmente a través del análisis científico, para descubrir selectivamente el tulipán oculto. La eliminación de este repinte sería un paso hacia una representación más completa y precisa de la obra original, considerando también otros aspectos prácticos tales como el tiempo y los riesgos para la obra. Dado que las cuatro flores de jacinto restantes mostraban una capa de azurita original, es probable que fueran parte de la composición original. Estas flores fueron retocadas más tarde por un restaurador usando azul de Prusia, posiblemente cuando el tallo se extendió para ocultar la flor del tulipán *Semper Augustus* o durante una campaña anterior de restauración. El repinte en estas áreas no se eliminaría porque el estado de conservación de los elementos pertenecientes a la composición

campaign. Furthermore, it was unknown why the gray layer was present over some of the azurite, even though the flowers were later repainted with Prussian blue. Therefore, a conservative approach was taken in this area.

Thought was given to incorporating a removable wood panel at the top of the painting to compensate for the lost panel portion and complete the exotic tulip in full. This could have been accomplished using references from Bosschaert's other tulips. A mock-up of the fully restored painting's upper edge was created in Photoshop, thus presenting a virtual extension of the painting. This allowed the curators to gauge the impact of the treatment recommendation and to consider the option of extending the panel. It was ultimately deemed inappropriate due to uncertainty over the tulip's exact appearance and the desire to avoid adding further non-original elements to the composition. The mock-up, however, was utilized as a didactic for the public during exhibition.

Treatment

The overpaint was removed under the microscope using 100% isopropanol, and at times 100% ethanol where a more polar solvent was required, leaving the original oil paint intact. The painting was brush varnished with an isolating layer of 15% Paraloid B-72 in xylene, chosen for its stability and medium gloss. Fills were completed with Becker's Latex Spackle and Aquazol-based fills. Inpainting was executed with poly (vinyl acetate) AYAA:AYAC 2:1 and dry pigments in 1-methoxy-2-propanol. Finally, a 20% w/v solution of MS2A in mineral spirits with 2% Tinuvin 292 was brushed over the surface and worked slightly to achieve an appropriate gloss level. MS2A was chosen for its level of gloss, longevity in stable museum environments, solubility in mineral spirits that allows brush application overtop of the B-72 isolation layer, and future removability (Smith & Johnson, 2008, p. 15; Proctor & Whitten, 2012, p. 647).

original era incierto debido a la restauración anterior. Además, se desconoce el por qué de la capa gris existente sobre parte de la azurita, a pesar de que las flores se repintaron más tarde con azul de Prusia. Por todo ello, se adoptó un enfoque conservador en este área.

Se consideró la opción de incorporar un fragmento de madera móvil en la parte superior de la pintura para compensar la porción perdida de la tabla y completar el tulipán exótico. Esto podría haberse logrado utilizando referencias de otros tulipanes de Bosschaert. Se creó una reproducción del borde superior de la pintura completamente restaurada en Photoshop, presentando así una ampliación virtual de la pintura. Esto permitió a los conservadores evaluar el impacto de este tratamiento y considerar la opción de ampliar la tabla. En última instancia, se consideró inapropiado debido al desconocimiento de la apariencia exacta del tulipán y al deseo de evitar agregar más elementos no originales a la composición. La reconstrucción, sin embargo, se utilizó como didáctica para el público durante la exposición.

Tratamiento

El repinte se eliminó bajo microscopio usando isopropanol al 100% y, en ocasiones, etanol al 100% cuando se necesitó un disolvente más polar, dejando intacta la pintura al óleo original. La pintura se barnizó a brocha con una capa aislante de Paraloid B-72 al 15% en xileno, elegida por su estabilidad y brillo medio. Para la reposición de faltantes se utilizó una masilla a base de Becker's Latex Spackle y Aquazol. La reintegración cromática se realizó con acetato de polivinilo AYAA: AYAC 2: 1 y pigmentos un polvo en 1-metoxi-2-propanol. Finalmente, se aplicó una solución al 20% p/v de MS2A en mineral spirits con Tinuvin 292 al 2% sobre la superficie y trabajado ligeramente para lograr un nivel de brillo apropiado. Se eligió MS2A por su brillo, estabilidad en ambientes estables, solubilidad en mineral spirits que permite la aplicación con brocha sobre la capa de aislamiento B-72 y futura reversibilidad (Smith & Johnson, 2008, p. 15; Proctor & Whitten, 2012, p. 647).

Figure 10 | After treatment.

Figura 10 | Después del tratamiento.

Exhibition

A didactic display was exhibited in the Dutch Gallery of the IMA's Clowes Pavilion highlighting the conservation of *Flowers in a Glass Vase* (Fig. 10) alongside the painting after treatment. The digital reconstruction of the missing top half of the flower was included to allow visitors to imagine how the entire panel might have looked when Bosschaert painted it around 1635 (Fig. 11). The current state of the painting does not fully reflect the artist's original artwork, as the top remains truncated and some of the added floral embellishments were left in place. It could be argued, however, that the painting is in a state of compromise: no longer the artist's version, yet also no longer in its grossly overpainted form. The current state is also reflective of contemporary museum tastes where visitors are permitted to "peek behind the curtain" and access the secrets, histories, and blemishes of artworks.

Exposición

Se llevo a cabo una exposición didáctica en la Galería Holandesa del pabellón Clowes del IMA que destacaba el tratamiento de intervención de *Flores en Jarrón de Vidrio* (Fig. 10) junto con la obra después del tratamiento. La reconstrucción digital de la mitad superior faltante de la flor se incluyó para permitir a los visitantes imaginar cómo era la tabla cuando Bosschaert la pintó en torno a 1635 (Fig. 11). El estado actual de la pintura no refleja completamente la obra original del artista, ya que la parte superior permanece cortada y algunos de los adornos florales añadidos se dejaron donde estaban. Sin embargo, se podría decir que la obra plantea un dilema: no es la versión del artista, pero tampoco es una versión groseramente repintada. El estado actual también refleja los gustos de los museos contemporáneos, donde los visitantes pueden "mirar entre bastidores" y acceder a los secretos, historias e imperfecciones de las obras de arte.

Conclusion

Access to a well-equipped laboratory assisted in the conservation treatment of *Flowers in a Glass Vase* by providing insights into the painting's manufacture and alteration that would not have been accessible otherwise. In situ XRF and Raman spectroscopy identified overpaint campaigns based on anachronistic pigments. Cross-sections revealed paint stratigraphy, and in doing so, also the stages of alteration of the painting's composition, in some instances obscuring and then reincorporating flowers from the still-life. Diagnostic imaging revealed that a portion of the artwork had been previously cut away while Prussian blue was used to hide the damaged pinnacle flower with new compositional elements in an attempt to harmonize the truncated bouquet with the remaining floral composition.

Conclusión

El acceso a un laboratorio bien equipado ayudó en el tratamiento de conservación de *Flores en Jarrón de Vidrio* al proporcionar información sobre la elaboración y degradación de la pintura que de otro modo no habría sido posible. El análisis *in situ* con espectroscopía XRF y Raman reveló la presencia de repintes realizados con pigmentos anacrónicos. Las secciones transversales revelaron la composición estratigráfica de la obra y, al hacerlo, también las distintas etapas de alteración en su composición, en algunos casos enturbiando y luego reincorporando flores del bodegón floral. El diagnóstico por imagen reveló que una parte de la obra de arte había sido cortada previamente, mientras que el azul de Prusia se usó para ocultar la flor pináculo dañada añadiendo nuevos elementos a la composición en un intento de armonizar el ramo cortado con la composición floral restante.

Figure 11 | Digital reconstruction of the panel, incorporated into the exhibition

Figura 11 | Reconstrucción digital de la tabla, incorporada a la exposición.

Restoring just the remaining portions of the lost "broken" tulip yields a more accurate depiction of the original painting while also showing how the panel has been altered over the course of its history. This intervention reinstates the compositional balance of the still-life (as much as possible without invasive recreations), correcting the art historical misrepresentation of the painting as an oddity in Bosschaert's oeuvre. The choices made in this treatment highlight the importance of the painting's context and reflect the changing tastes of visitors, museums, and art collectors by allowing Bosschaert's painting with the top section trimmed off to be seen as an "intriguing" aspect of its history rather than as an anomaly. The painting now bears the evidence of its past, damages, and older restoration practices, but most importantly its original crowning "broken" tulip.

Acknowledgements

The authors are thankful to the Indianapolis Museum of Art at Newfields and the Clowes Family. The authors are incredibly appreciative of current and former IMA staff including David Miller, Linda Witkowski, Jacquelyn Coutré, Erica Schuler, Sarah Gowen Murray, and Dylan Jensen for their help.

Restaurar solo las partes restantes del tulipán "cortado" perdido da como resultado una representación más precisa de la obra original y, al mismo tiempo, muestra cómo la tabla fue alterada a lo largo de su historia. El tratamiento que aquí se presenta reestablece el equilibrio en la composición del bodegón floral (tanto como fue posible sin llegar a ser una recreación invasiva), corrigiendo una interpretación histórico-artística errónea que consideraba esta obra como una rareza en la trayectoria de Bosschaert. Las decisiones tomadas en este tratamiento resaltan la importancia del contexto de la pintura y reflejan los gustos cambiantes del público, los museos y los coleccionistas de arte al permitir que la obra de Bosschaert con la sección superior cortada se aprecie más como un aspecto "interesante" de su historia que como una anomalía. La obra muestra ahora la evidencia de su pasado, de los daños y de las prácticas de restauración antiguas, siendo ahora el tulipán original "roto" que la corona lo más importante.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Museo de Arte de Indianápolis en Newfields y a la familia Clowes. Los autores reconocen el trabajo del personal actual y anterior de IMA, incluidos David Miller, Linda Witkowski, Jacquelyn Coutré, Erica Schuler, Sarah Gowen Murray y Dylan Jensen por su ayuda.

References | Bibliografía

Aru, M., Burgio, L., & Rumsey, M.S. (2014). Mineral impurities in azurite pigments: artistic or natural selection? *Journal of Raman Spectroscopy, 45*(11-12), 1013–1018. https://doi.org/10.1002/jrs.4469

Bol, L.J. (1980). *The Bosschaert dynasty: painters of flowers and fruit*. Leigh-on-sea: F. Lewis Publishers, Limited.

Coutré, J. (n.d.). "Ambrosius Bosschaert the Younger, *Flowers in a Glass Vase*, about 1630". In *Masterpieces from the Clowes Collection: Paintings*. Indianapolis: The Indianapolis Museum of Art at Newfields, forthcoming 2022.

De Clippel, K., & van der Linden, D. (2015). The genesis of the Netherlandish flower piece: Jan Brueghel, Ambrosius Bosschaert and Middelburg. *Simiolus: Netherlands Quarterly for the History of Art*, *38*(½), 73-86.

De Lairesse, G. (1707). *A treatise on the art of painting, in all its branches; accompanied by seventy engraved plates, and exemplified by remarks on the paintings of the best masters*. Revised by W. M. Craig (1817), London: E. Orme.

Dik, J., & Wallert, A. (1998). Two still-life paintings by Jan van Huysum: an examination of painting technique in relation to documentary and technical evidence. In E. Hermens (Ed.), *Looking through paintings: the study of painting techniques and materials in support of art historical research* (pp. 391-414). Baarn (Netherlands): de Prom.

Gettens, R.J., & Stout, G.L. (1966). *Painting materials: a short encyclopedia*. New York: Dover Publications.

Goldgar, A. (2007). *Tulip mania: money, honor, and knowledge in the Dutch Golden Age*. Chicago: University of Chicago Press. https://doi.org/10.7208/chicago/9780226301303.001.0001

Kuhn, H., & Curren, M. (1986). Chrome yellow and other chromate pigments. In R. Feller (Ed.), *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics* (Vol 1, pp. 187-217), London: Cambridge University Press.

Murray, S., & Groen, K. (1994). Four early Dutch flower paintings examined with reference to Crispijn de Passe's den blom-hof. In A. Massing (Ed.), *Hamilton Kerr Institute Bulletin* (no.2, pp. 6-20), Cambridge, England: University of Cambridge.

Proctor, R., & Whitten, J. Synthetic varnishes (2012). Varnishing as part of the conservation treatment of easel paintings. In J. Stoner & R. Rushfield (Eds.), *The Conservation of Easel Paintings* (pp. 640-652). New York: Routledge.

Smith, G.D., & Johnson, R. (2008). Strip Teas: solubility data for the removal (and application) of low molecular weight synthetic resins used as inpainting media and picture varnishes. *Western Association for Art Conservation Newsletter, 30*(1), 11-19.

Van Eikema-Hommes, M., de Bruijn, J., Hermens, E., & Wallert, A. (2001). Still life sources. In A. Wallert (Ed), *Still lifes: techniques and style: the examination of paintings from the Rijksmuseum* (pp. 25-37). Amsterdam: Rijksmuseum; Zwolle: Waanders.

Wallert, A. (1999). Methods and materials of still-life in the seventeenth century. In Wallert, A. (Ed), *Still lifes: techniques and style: the examination of paintings from the Rijksmuseum* (pp. 7-24). Amsterdam: Rijksmuseum; Zwolle: Waanders.

Wallert, A. (2012). De groote wareld in't kleen geschildert (the big world painted small): a Dutch 17th century treatise on oil painting technique. In S. Eyb-Green, J. Townsend, M. Clarke, J. Nadolny & S. Kroustallis (Eds.), *The artist's process: technology and interpretation: proceedings of the Fourth Symposium of the Art Technological Sources Research Working Group* (pp. 130-137). London: Archetype.

Bronze bosses found in a well below the level of the aquifer.

Pieza de bronce encontrada en un pozo, por debajo del nivel del acuífero

A CONDITION ASSESSMENT OF HELLENISTIC LEADED BRONZE BOSSES FROM PIRAEUS, GREECE, USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY WITH ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS (SEM-EDX)

EVALUACIÓN DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN DE PIEZAS ORNAMENTALES HELENÍSTICAS DE BRONCE EMPLOMADO DE EL PIREO, GRECIA, MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO ACOPLADA A MICROANALISIS DE RAYOS-X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (SEM-EDX)

Christina Theodoropoulou [a*], Maria Giannoulaki [b], Vasilike Argyropoulos [b]
[a] *Ephorate of Antiquities of Piraeus and Islands, Greece*
[b] *University of West Attica, Greece*
[*] *christheodo@yahoo.gr*

Abstract: Hellenistic decorative leaded bronze bosses were unearthed from the city of Piraeus, the port for Athens, during the excavations for the construction of metro station "Municipal Theatre". Bosses were found underground in calcareous rock formations of wells and a cistern containing water, filled with deposits from the destruction of the ancient city by the Romans. The study included an examination of their condition, related to the depth of burial with varying environmental conditions using principally scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). Most of the finds were in a fairly good condition, but at the deepest level, with preserved organic remains, the

Resumen: Durante las excavaciones para la construcción de la estación de metro "Teatro Municipal" en la ciudad de El Pireo, el puerto de Atenas, se desenterraron una serie de piezas decorativas helenísticos de bronce emplomado. Las piezas se encontraban bajo suelo en pozos y una cisterna con formaciones rocosas calcáreas que contenían agua, y se presentaban llenas de depósitos procedentes de la destrucción de la antigua ciudad por los romanos. El estudio incluyó un examen de su estado de conservación, teniendo en cuenta la profundidad a la que habían sido enterradas y las condiciones ambientales variables. Para ello se empleó principalmente microscopía electrónica de barrido acoplada a Microanalisis de rayos-X por dispersión de energía (SEM-EDX). La mayoría de los hallazgos se encontraban en

bosses were mineralized, characterized by extensive redeposition of copper. The main corrosion mechanism was decuprification, while the lead content affected the condition depending on the environment.

Key words: leaded bronze; corrosion; redeposited copper; decuprification; organic remains.

Introduction

Recently, a large group of approximately 2000 copper (Cu) alloy artefacts were found at the excavations of the metro station "Municipal Theatre" in Piraeus city, the port of Athens in Greece. Their condition differed from similar artefacts excavated in Piraeus which usually exhibit "bronze disease" due to the close proximity to the sea. Some were severely corroded, exhibiting unusual corrosion morphology, while others seemed to be in good condition.

This paper aims to evaluate the condition of nine bronze bosses using scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). Bosses in ancient times were used to decorate wooden doors, shutters, furniture or boxes adding an element of luxury to these items. Most of the Cu alloy bosses were applied with the aid of iron nails (Giannoulaki, 2014, pp. 220-221). The bosses under study were selected because they are all from the Hellenistic period,[1] are similar in construction (both in terms of how they were made and how they were used), and because the effect of the different microenvironments of the site on the varying conditions could be studied.

[1] The relative chronology of the artefacts at Hellenistic period was given by the excavator P. Koutis.

buenas condiciones, pero en el nivel más profundo, se encontraban restos orgánicos que habían producido la mineralización de las piezas, los cuales mostraban una extensa redeposición de cobre. El principal mecanismo de corrosión fue la decuprificación, aunque que el contenido de plomo afectaba también a su estado de conservación dependiendo de las condiciones ambientales.

Palabras clave: bronce emplomado; corrosión; cobre redepositado; decuprificación; restos orgánicos.

Introducción

Recientemente se han encontrado unos 2000 objetos de aleación de cobre (Cu) durante las excavaciones realizadas la construcción de la estación del metro "Teatro Municipal" en la ciudad de El Pireo, en el puerto de Atenas, Grecia. El estado conservación de estos objetos difería de otros excavados en El Pireo con anterioridad, los cuales suelen presentar la "enfermedad del bronce" debido a la proximidad de la ciudad al mar. Algunos de los objetos encontrados estaban severamente corroídos, exhibiendo una morfología de corrosión inusual, mientras que otros parecían estar en buen estado.

Este artículo tiene como objetivo evaluar el estado de conservación de nueve piezas ornamentales de bronce mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

En la antigüedad, estas piezas ornamentales se usaban para decorar puertas, contraventanas, muebles o cajas de madera, añadiendo así un acabado lujoso a estos objetos. La mayoría de las piezas de aleación de Cu se aplicaban con la ayuda de clavos de hierro (Giannoulaki, 2014, pp. 220-221). En este estudio se seleccionaron piezas ornamentales del periodo helenístico,[1] con

[1] La cronología relativa de los objetos del periodo Helenístico fue proporcionada por el excavador P. Koutis.

Corrosion mechanisms of ancient bronzes have been thoroughly examined in several studies (Gettens, 1969; Weisser, 1975; Robbiola et al., 1998; Scott, 2002), but there are few published studies on leaded (Pb) bronzes (Gettens, 1969; Chase, 1994; MacCann et al., 1999; Trentelman et al., 1999). This study of the bosses aims to investigate how the presence of Pb in the alloy affects corrosion so that conservators may be able to understand more clearly the corrosion-metal interface and help in treatment decisions.

Bronze Corrosion

Robbiola, Blengino and Fiaud (1998) established that ancient bronzes exhibit common morphological corrosion characteristics. They concluded that migration of ions controlled their corrosion and the main mechanism was internal oxidation of tin (Sn) in its initial position, along with selective dissolution of Cu (decuprification). The authors classified the majority of the corrosion phenomena as two types, according to the presence or absence of an original surface preserving the shape of the artefact, with several variations of both types being described (Robbiola & Hurtel, 1997, p. 109; Robbiola et al., 1998, pp. 2097-2101; Piccardo et al., 2007, p. 242): Type I bronze corrosion is cation-controlled corrosion where the original surface is preserved in a smooth tin oxide, resulting in a noble patina; type II is anion-controlled corrosion where the original surface has been destroyed or deformed by severe corrosive attacks, resulting in coarse surfaces. In the latter type, high amounts of chlorides are present, while in type I traces may be present but they have not interacted with the bronze.

Pb is added to bronze to improve fluidity and the mould-filling capability during casting but it has limited solubility in Cu in the liquid phase and is insoluble in the solid phase (Craddock, 1977,

similitudes en su construcción (tanto en términos de producción como de uso), y que ofrecieran la posibilidad de estudiar las diferencias microambientales del sitio a partir de los diferentes estados de conservación que presentaban las mismas.

Los mecanismos de corrosión de los bronces antiguos se han estudiado en detalle en varios estudios (Gettens, 1969; Weisser, 1975; Robbiola et al., 1998; Scott, 2002), pero hay pocos estudios publicados sobre bronces emplomados (Gettens, 1969; Chase, 1994; MacCann et al., 1999; Trentelman et al., 1999). Por ello, este artículo investiga cómo la presencia de Pb en la aleación afecta la corrosión, con el fin de que los conservadores puedan comprender con nitidez la interfaz corrosión-metal y contribuir así a la toma de decisiones de conservación.

Corrosión de bronce

Robbiola, Blengino y Fiaud (1998) establecieron en su estudio que los bronces antiguos presentan características morfológicas comunes de corrosión. Además, llegaron a la conclusión de que la migración de iones controlaba la corrosión y que el mecanismo principal era la oxidación interna del estaño (Sn) en su posición inicial, junto con la disolución selectiva del Cu (lo que se conoce como *decuprificación*). Los autores clasificaban la mayoría de los fenómenos de corrosión en dos tipos: según la presencia o ausencia de una superficie original que conservase la forma del objeto, describiendo varias variaciones de ambos tipos (Robbiola & Hurtel, 1997, p. 109; Robbiola et al., 1998, pp. 2097-2101; Piccardo et al., 2007, p. 242): La corrosión del bronce tipo I es una corrosión controlada por cationes en la que la superficie original se conserva en un óxido de estaño suave, lo que da como resultado una pátina noble. La corrosión de tipo II es la corrosión controlada por aniones donde la superficie original ha sido destruida o deformada por ataques corrosivos severos, dando como resultado superficies rugosas. En el tipo II, hay cantidades altas de cloruros, mientras que en el tipo I puede haber trazas, pero éstas no han interactuado con el bronce.

p. 109; Chase, 1994, p. 90). As a result, Pb forms globules, either small and well distributed in low Pb bronzes, or large and irregular in high Pb bronzes (Quaranta et al., 2014, p. 284; Oudbashi & Hasanpour, 2016, pp. 4-8). The effects of the presence of Pb in the formation of patinas are not well understood and some studies concluded that Pb seems to have no direct influence on the Cu selective dissolution process (Robbiola & Hurtel, 1997, p. 116; Constantinides et al., 2002, pp. 95-97; Kareem et al., 2016, p. 170), while others believe that the Pb helps form a protective surface layer (Tylecote, 1979, p. 356; Megahed, 2015, p. 14), and yet others consider that the formation of globules inside the matrix enhances corrosion due to different electrochemical potentials (Alberghina et al., 2011, p. 129; Megahed, 2014, p. 173).

The Pb Bronze Bosses

The bronze bosses under study were found in underground calcareous forming structures, wells and cisterns used as water supplies in ancient houses. These structures were filled with deposits from the destruction of the city by the Romans at the end of the Hellenistic period (Chrysoulaki et al., 2016, p. 429) and they are characterized as "sealed" contexts by the archeologists because they were closed up after their use as dumps, resulting in isolated environments. The wells are fifteen to twenty meters deep so as to be able to reach the ground's aquifer, while the cistern was used to store rain water and is less than eight meters in depth. The bosses were grouped according to the depth of burial and varying microenvironments (eg. the type of soil and the organic and/or inorganic nature of discards) which are further described below (Fig. 1):

El Pb se añade al bronce para mejorar la fluidez y la capacidad de llenado del molde durante la fundición, pero tiene una solubilidad muy limitada en la fase líquida del Cu y es completamente insoluble en la fase sólida (Craddock, 1977, p. 109; Chase, 1994, p. 90). Como resultado, el Pb forma partículas, ya sean pequeñas y bien distribuidas en bronces con bajo contenido de Pb, o grandes e irregulares en los bronces con alto contenido de Pb (Quaranta et al., 2014, p. 284; Oudbashi & Hasanpour, 2016, pp. 4-8). Los efectos de la presencia de Pb en la formación de pátinas no son del todo bien conocidos y algunos estudios concluyen que el Pb parece no tener una influencia directa en el proceso de disolución selectiva de Cu (Robbiola & Hurtel, 1997, p. 116; Constantinides et al., 2002, pp. 95-97; Kareem et al., 2016, p. 170), mientras que en otros estudios se cree que el Pb ayuda a formar una capa superficial protectora (Tylecote, 1979, p. 356; Megahed, 2015, p. 14). Otros autores consideran que la formación de partículas dentro de la matriz aumenta la corrosión debido a diferentes potenciales electroquímicos (Alberghina et al., 2011, p. 129; Megahed, 2014, p. 173).

Las piezas ornamentales de bronce emplomado

Las piezas ornamentales de bronce del presente estudio se encontraban en estructuras subterráneas calcáreas como pozos y cisternas utilizadas como suministro de agua en casas antiguas. Estas estructuras estaban llenas de depósitos derivados de la destrucción de la ciudad a mano de los romanos que tuvo lugar al final del período helenístico (Chrysoulaki et al., 2016, p. 429). Además, estos espacios eran lo que los arqueólogos identifican como espacios "sellados" ya que quedaron aislados tras emplearse como vertederos, convirtiéndolos en entornos cerrados. Los pozos tenían una profundidad de quince a veinte metros para poder llegar al acuífero del suelo, mientras que la cisterna se utilizaba para almacenar agua de lluvia, y tenía menos de ocho metros de profundidad. Las piezas se agruparon de acuerdo con la profundidad a las que fueron encontradas y los

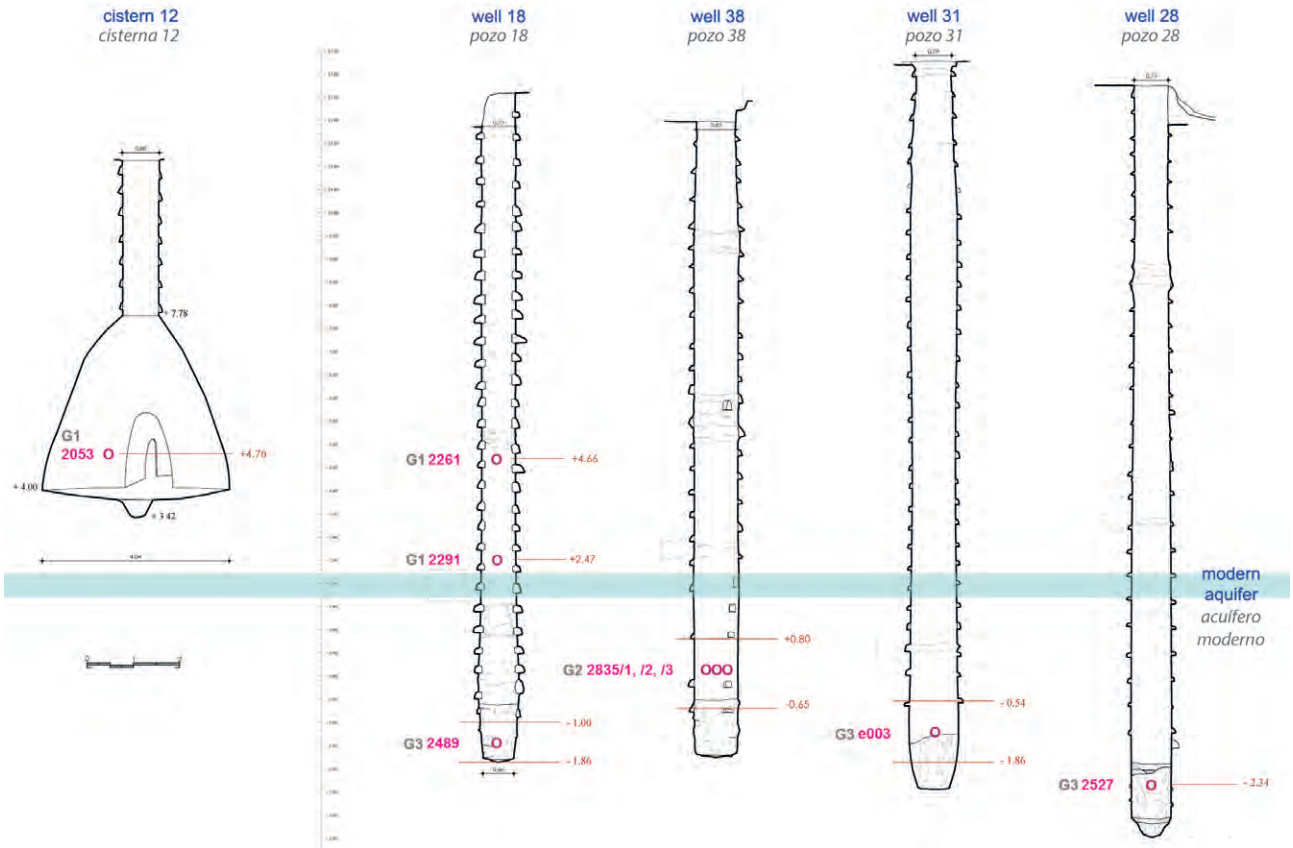


Figure 1 | Section of cistern and wells where the bronze bosses were found; the object number and grouping are indicated (Drawing by E. Bendermaher-Gerousis).

Figura 1 | Sección de cisterna y pozos donde se encontraron los salientes de bronce; se indican el número de objeto y la agrupación (dibujo de E. Bendermaher-Gerousis).

Group 1: Upper level dry deposits (Table 1).

The bosses 2053, 2261 and 2291 were found in dry soil with a lot of grit and gravel and some rubble (Fig. 2a) in the cistern and well above the ground's aquifer. They retain their shape, except 2053 which is missing part of its border and metal core. They present similar corrosion layers: a thick and uneven green external layer; a smooth and homogeneous grey mid-layer, and an internal brown layer, strongly adhered to the metal core.

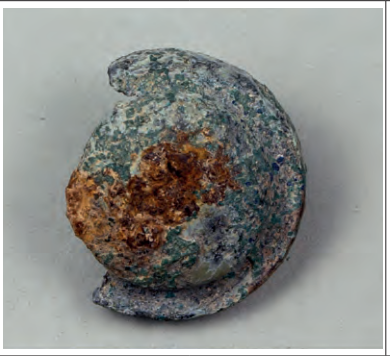
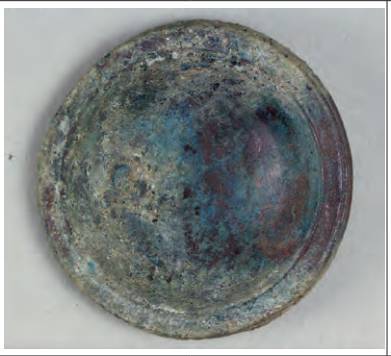
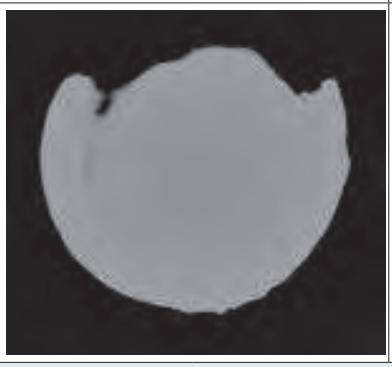
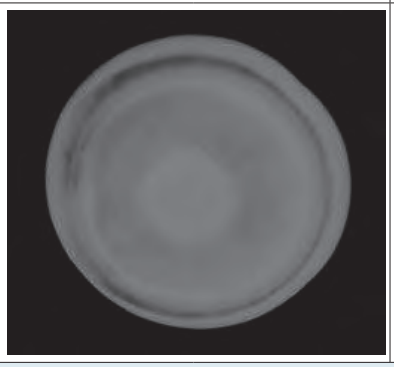
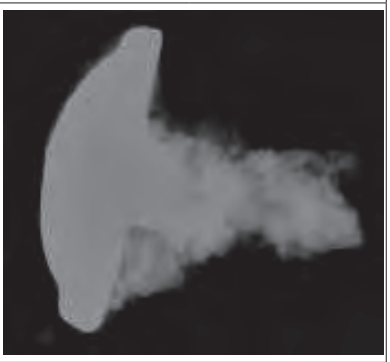
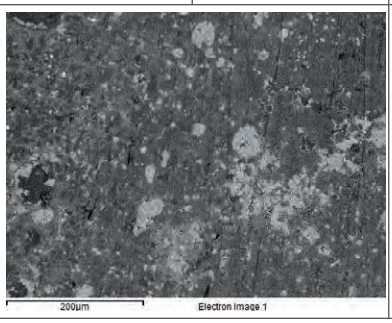
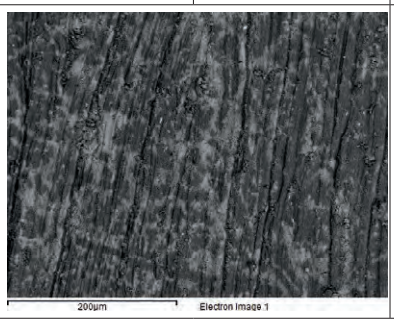
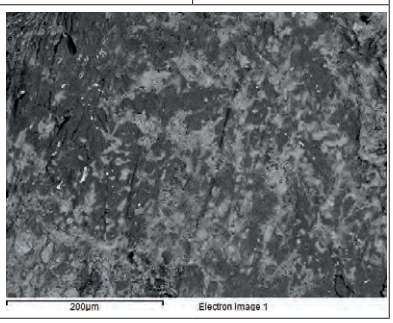
diferentes microambientes (por ejemplo, el tipo de suelo y la naturaleza orgánica y/o inorgánica de los vertidos), que se describen con más detalle a continuación (Fig. 1):

Grupo 1: Depósitos secos en el nivel superior (Tabla 1).

Las piezas 2053, 2261 y 2291 se encontraban en suelo seco con mucha arena y grava, algunos escombros en la cisterna (Fig. 2a) y muy por encima del acuífero. En general, conservaban su forma, excepto la 2053, a la que le faltaba parte de su borde y núcleo metálico. Todas las piezas presentaban capas de corrosión similares: una

Table 1 | Group 1: Above: photos of bronze bosses and X-ray images. Below: SEM-EDX elemental analysis and BSE images of the cleaned metal surface.

Tabla 1 | Grupo 1: Arriba: fotos de las piezas de bronce e imágenes de rayos X. Abajo: análisis elemental SEM-EDX e imágenes BSE de la superficie metálica limpia.

	2053		2261		2291	
Group 1 *Grupo 1*						
X-ray images *Imágenes de Rayos X*						
	SEM-EDX weight% | *SEM-EDX % peso*					
C K	5.86	±0.40	4.45	±0.28	6.58	±0.26
O K	16.91	±0.39	7.34	±0.19	13.00	±0.21
Si K	0.54	±0.07				
Cl K			5.25	±0.07	1.66	±0.06
Cu K	39.04	±0.39	50.29	±0.26	41.35	±0.24
Sn L	15.21	±0.25	10.33	±0.13	8.23	±0.12
Pb M	22.44	±0.36	22.33	±0.22	29.18	±0.23
BSE images *Imágenes BSE*						

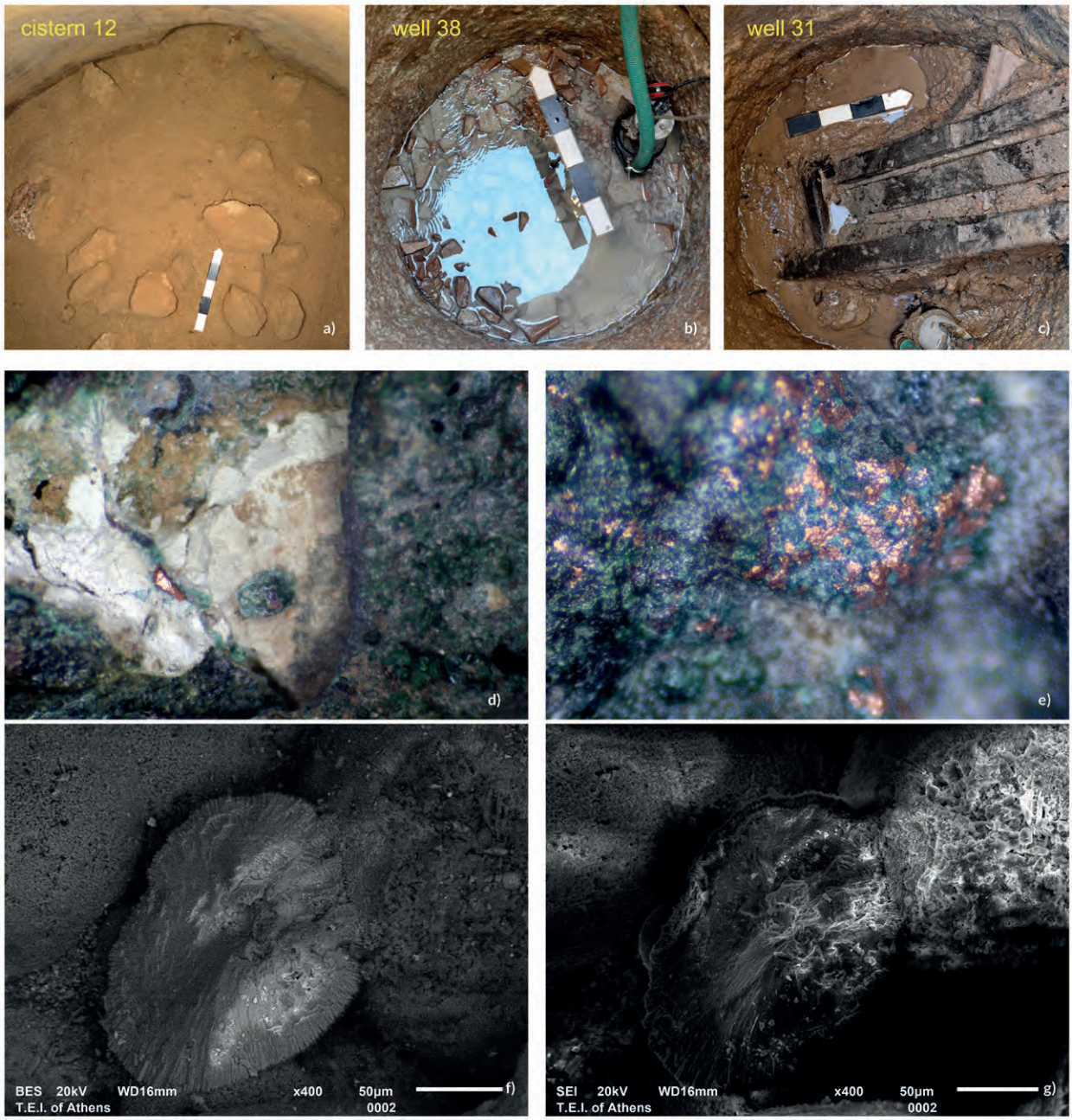


Figure 2 | Above: excavation context of: (**a**) 2053, (**b**) 2835/1 and (**c**) E003 (photo: P. Koutis). Middle: redeposited copper at E003 (**d**) in a crack, (**e**) on the external layer. Below: E003; characteristic crystal of botryoidal malachite of the external green layer; BSE (**f**) and SEI (**g**) images.

Figura 2 | Arriba: contexto de excavación de: 2053 (**a**), 2835/1 (**b**) y E003 (**c**) (foto: P. Koutis). Medio: Cu redepositado en E003 en una grieta (**d**), en la capa externa (**e**). Abajo: E003; cristal característico de malaquita botrioidal de la capa verde externa; Imágenes BSE (**f**) y SEI (**g**).

Group 2: Mid-level waterlogged soil deposits (Table 2).

The bosses 2835/1, 2835/2 and 2835/3 were found very close to each other in a well below the aquifer level, and they were probably attached to the same object. Their deposit has fine-grained soil and plenty of ceramic sherds (Fig. 2b). Their corrosion stratigraphy consists of an external discontinuous green layer, black underneath, a powdery and dense, light grey mid-layer, and an internal brown layer.

Group 3: Bottom of the wells, waterlogged soil deposits with organic remains (Table 3).

The bosses 2527, 2489 and E003 were found in fine grained, grey soil amongst organic remains (mainly pieces of wooden objects but also seeds, nuts, leather, ropes, etc.) preserved at the bottom of the wells (Fig. 2c). They are severely corroded and completely (2489, E003) or partly (2527) mineralized, but with different corrosion morphology as described below.

The boss 2527 has a uniform and smooth dark brown patina and its shape is remarkably retained even at the mineralized part. Its underside is covered by an uneven, dark grey layer.

The boss 2489 retains its shape, except for a missing part of its border, but is expanded in volume. Two layers of corrosion are visible, an external, discontinuous green, and an underlying, loose and thick grey powdery layer. The core is mineralized with red/brown corrosion compounds.

The boss E003 is largely disfigured. An external rough and uneven green layer covers the whole object. The mineralized core is white, powdery and dense. A grey/black layer and a red/

capa externa verde gruesa e irregular; una capa intermedia gris lisa y homogénea, y una capa interna marrón, fuertemente adherida al núcleo metálico.

Grupo 2: Depósitos en suelo anegado en el nivel medio (Tabla 2).

Las piezas 2835/1, 2835/2 y 2835/3 se encontraban situadas muy próximas entre sí, en un pozo por debajo del nivel del acuífero, por lo que probablemente estaban unidas al mismo objeto. El depósito presentaba un suelo de grano fino y abundantes fragmentos de cerámica (Fig. 2b). La estratigrafía realizada a la capa de corrosión mostraba una capa de color verde discontinua externa con una negra por debajo, una capa intermedia de color gris claro polvoriento y denso, y una capa interna marrón.

Grupo 3: Depósitos en suelo anegado con restos orgánicos en el nivel inferior - fondo de los pozos (Tabla 3).

Las piezas 2527, 2489 y E003 se encontraban en suelo de grano fino gris entre restos orgánicos (principalmente piezas de madera, pero también había semillas, nueces, cuero, cuerdas, etc.) localizadas en el fondo de los pozos (Fig. 2c). Las piezas estaban severamente corroídas y completamente (2489, E003) o parcialmente (2527) mineralizadas, pero con una morfología de corrosión diferente tal y como se describe a continuación.

La pieza 2527 tenía una pátina de color marrón oscuro uniforme y suave y su forma se conservaba notablemente incluso en la parte mineralizada. Su parte inferior estaba cubierta por una capa irregular de color gris oscuro.

La pieza 2489 conservaba su forma, a excepción de una muesca en el borde, pero cuyo volumen general se presentaba expandido. En la estratigrafía, aparecían dos capas de corrosión, una externa discontinua de color verde, y una capa gruesa subyacente pulverulenta

Table 2 | Group 2: Above: photos of bronze bosses and X-ray images. Below: SEM-EDX elemental analysis and BSE images of the cleaned metal surface.

Tabla 2 | Grupo 2: Arriba: fotos de las piezas de bronce e imágenes de rayos X. Abajo: análisis elemental SEM-EDX e imágenes BSE de la superficie metálica limpia.

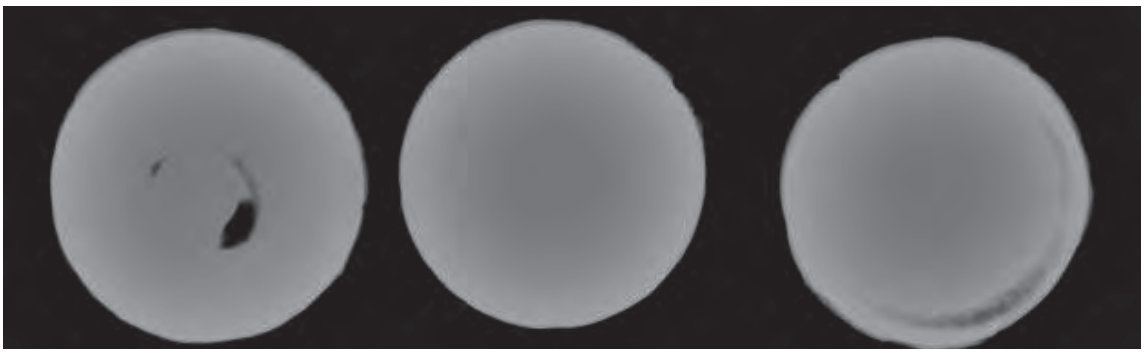
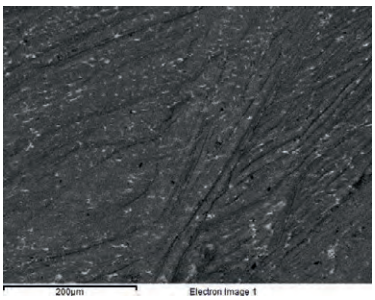
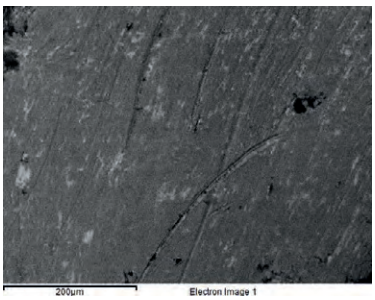
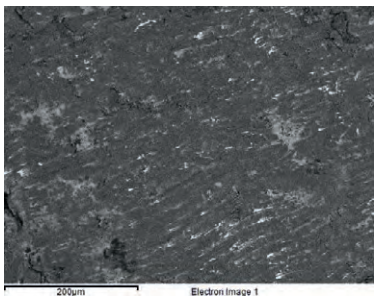
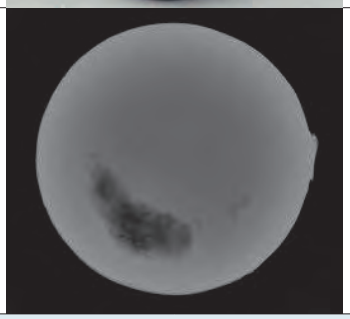
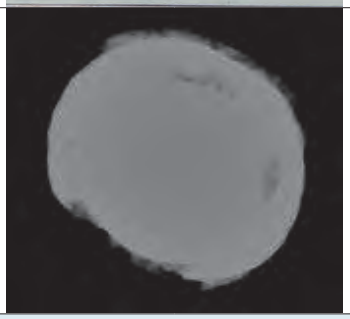
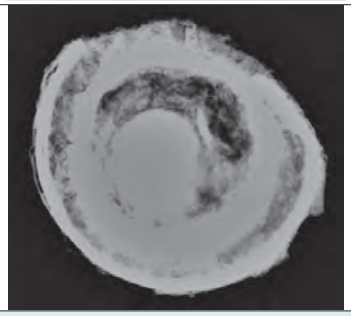
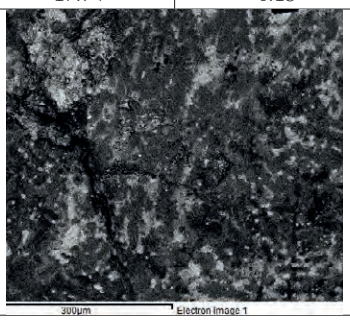
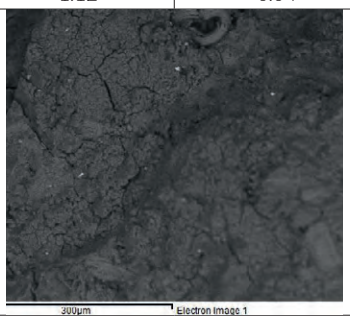
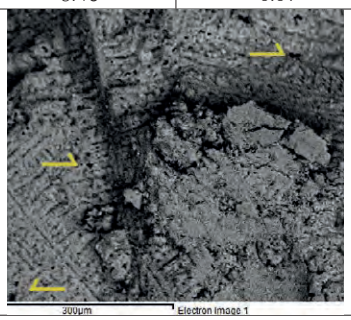
	2835/1		2835/2		2835/3	
Group 2 / *Grupo 2*						
X-ray images / *Imágenes Rayos X*						
	SEM-EDX % weight / *SEM-EDX % peso*					
C K	5.27	±0.28	6.20	±0.40	4.18	±0.42
O K	3.28	±0.14	4.11	±0.19	6.11	±0.24
Mg K			0.26	±0.07		
Cu K	77.01	±0.30	79.60	±0.46	73.58	±0.47
Sn L	5.58	±0.10	3.25	±0.14	4.68	±0.15
Pb M	8.86	±0.17	6.59	±0.25	11.45	±0.29
BSE images / *Imágenes BSE*						

Table 3 | Group 3: Above: photos of bronze bosses and X-ray images. Below: SEM-EDX elemental analysis and images of metal surface (2527) and mineralized core (2489, E003). At E003 ghost dendrites are observed. Arrows point some of the voids of former Pb globules.

Tabla 3 | Grupo 3: Arriba: fotos de las piezas de bronce e imágenes de rayos X. Abajo: Análisis elemental SEM-EDX e imágenes de superficie metálica (2527) y de núcleo mineralizado (E003, 2489). En E003 se observan dendritas fantasma. Las flechas señalan algunos de los vacíos de anteriores partículas de Pb.

	2527		2489		E003	
Group 3 / *Grupo 3*						
X-ray images / *Imágenes Rayos X*						
	SEM-EDX weight % / *SEM-EDX % peso*					
C K	5.24	±0.19	17.25	±0.21	2.42	±0.09
O K	16.47	±0.17	45.29	±0.14	37.64	±0.22
Mg K			0.64	±0.01		
Al K			0.68	±0.01		
Si K	0.52	±0.03	10.59	±0.04	0.33	±0.02
Cl K	2.79	±0.04	0.10	±0.01		
K K			0.14	±0.01		
Ca K			1.12	±0.01		
Fe K			0.37	±0.01	0.53	±0.04
Cu K	42.32	±0.18	22.69	±0.08	1.38	±0.06
Sn L	14.72	±0.10			54.24	±0.21
Pb M	17.94	±0.15	1.12	±0.04	3.46	±0.09
BSE Images / *Imágenes BSE*						

purple layer can be seen on the surface, with the red one preserving the original surface and decoration. Metallic traces, probably solid Cu, can be observed in all layers.

Experimental Methodology

The bosses were examined with X-ray radiography (with a digital Computed Radiography X-ray machine model CPI CMP200, series 50 kV with Fujifilm FCR Capsula-X), prior to any conservation treatment to determine their condition and hidden features. For Group 1 and 2489 from Group 3, the X-ray conditions were 75 kV and 40 mA, while for the others 90 kV and 45 mA were used. Mechanical cleaning with a scalpel under the stereomicroscope was performed to remove soil deposits in order to examine the corrosion layers and metal surface.

Permission to take samples of the metal core for metallurgical examination was not granted and so the compositions of the metal surfaces were analyzed in-situ on areas of 2×2 mm at the rim of the bosses. The corrosion layers on these areas were removed with a scalpel under stereomicroscope until the metallic surface appeared. The objects were placed into the chamber of a SEM-EDX type GEAN GSM 6510 low vacuum with X-ART detector (working distance: 20mm), calibrated with universal standard 42 UNI4232, with Elemental Analyzer Oxford Instruments Aztec and INCA software. The measurements were taken at 200-270× magnification to avoid areas with corrosion like pits and cracks as much as possible. More analyses were made at 600-1200× magnification at Pb globules and bimetallic Cu-Sn phase, in corroded and uncorroded areas. Since the matrix has undergone corrosion processes and probably

de color gris. El núcleo se presentaba mineralizado con compuestos de corrosión rojo-marrón.

La pieza E003 estaba muy desfigurada. La parte más externa presentaba una capa desigual, verde y de carácter rugoso que cubría todo el objeto. El núcleo estaba mineralizado, mostrando una capa densa y pulverulenta de color blanco. En la superficie, se apreciaba una capa gris-negra y una capa roja-violeta. La capa roja conservaba la superficie y decoración originales. Además, había trazas metálicas, probablemente Cu sólido, presentes en todas las capas.

Metodología experimental

Para determinar el estado de conservación y características internas de las piezas, se realizaron ensayos con radiografía de rayos X previo a la aplicación de tratamientos de conservación. El equipo empleado fue una equipo de rayos X de Radiografía Computada digital modelo CPI CMP200, serie 50kV con Fujifilm FCR Capsula-X. Para el Grupo 1 y la pieza 2489 del Grupo 3, las condiciones de rayos X fueron 75 kV y 40 mA, mientras que para las demás las condiciones de estudio fueron 90 kV y 45 mA. La preparación se completó con una limpieza mecánica con un bisturí bajo el microscopio estereoscópico, que permitía eliminar los depósitos de suciedad de la excavación con el fin de examinar mejor las capas de corrosión y la superficie metálica.

A falta de permisos para el rastreo invasivo y obtención de muestras del núcleo de las piezas en los ensayos metalúrgicos, los materiales de corrosión se analizaron directamente sobre las superficies metálicas en áreas de 2×2 mm cerca del borde de las piezas. El método se basaba en la eliminación de las capas de corrosión en las áreas seleccionadas con un bisturí bajo estereomicroscopio hasta llegar a la superficie metálica. Seguido a esto, las piezas se colocaban bajo la cámara de un SEM-EDX tipo GEAN GSM 6510 de bajo vacío con detector X-ART

de-alloying,[2] it was not possible to measure the original composition of the alloy. For this reason, the term *metal surface* is used instead of *alloy*.

For mineralized bosses, E003 and 2489, the corrosion compounds that replaced the metal core were analyzed at 200× magnification, in order to compare with the metal surface analyses of the other bosses. E003 was not inserted in the chamber; instead a 2×1mm sample from the mineralized core was analyzed, as sampling of corrosion was permitted.

For each group, corrosion samples were taken from one boss for SEM-EDX: 2053 for Group 1, 2835/1 for Group 2 and E003 for Group 3. The samples were selected according to layers distinguished by color and were taken with a scalpel. Two samples were taken from each layer, with an approximate size of 1×1-2×3 mm. Corrosion samples were also taken from mid-layer of boss 2489 to clarify some aspects about the mineralized core.

Powder was also collected from the mineralized core of E003 and from the mid layers of 2053 and 2835/1. X-ray diffraction (XRD) was performed to characterize these corrosion products, using the Olympus BTXII Benchtop XRD/XRF (Co source), with software (XPowder) for processing the resulting X-ray diffraction data (XRD range 5-55° 2Ø), including the AMSCD mineral database.

The most representative analyses are presented. Ratios of the main alloying metals, Cu, Sn, and Pb, were used to monitor changes in their proportions according to the distinctive colored layers.

(distancia de trabajo: 20 mm), calibrado con estándar universal 42 UNI4232, con Elemental Analyzer Oxford Instruments Aztec y software INCA. Las mediciones se tomaron con un aumento de 200-270× para evitar las áreas con corrosión como hoyos y grietas tanto como fuera posible. Posteriormente, se realizaron más análisis con un aumento de 600-1200× en los glóbulos de Pb y la fase bimetálica de Cu-Sn, tanto en áreas corroídas como en áreas sin corrosión. Dado que la matriz había sufrido procesos de corrosión y probablemente se había desmetalizado,[2] no fue posible medir la composición original de la aleación. Por esta razón, se utiliza el término *superficie metálica* en lugar de *aleación*.

En las piezas mineralizadas, E003 y 2489, los compuestos de corrosión que reemplazaron el núcleo de metal se analizaron con un aumento de 200×, de tal manera que se podían comparar con los análisis de la superficie metálica de las otras piezas. La E003 no se insertó en la cámara; en su lugar, se analizó una muestra de 2×1 mm extraída del núcleo mineralizado, ya que, en este caso, se había permitido el muestreo invasivo de la capa de corrosión.

Para SEM-EDX, se tomaron muestras de corrosión de una pieza por grupo: 2053 del Grupo 1, 2835/1 del Grupo 2 y E003 del Grupo 3. Las muestras se tomaron con escalpelo seleccionando capas de diferente color. De este modo, se tomaron dos muestras por cada capa, con un tamaño aproximado de 1×1 o 2×3 mm. También se tomaron muestras de corrosión de la capa media de la pieza 2489 para aclarar algunos aspectos sobre el núcleo mineralizado.

Para la realización de ensayos de difracción por rayos X (XDR), se tomaron muestras de polvo del núcleo mineralizado de E003 y de las capas intermedias de

[2] Term that refers to selective leaching, also called delocalization, separation and selective corrosion. Electrochemical reaction in which one element constituting an alloy is selectively separated and removed from the alloy, causing deterioration of its essential properties.

[2] Término que hace referencia a la lixiviación selectiva, también llamada deslocalización, separación y corrosión selectiva. Reacción electroquímica en la que un elemento de una aleación se separa de forma selectiva de la aleación causando un deterioro en sus propiedades esenciales.

Results and Discussion

In the X-ray images (Tables 1-3, X-ray images), the presence of sound metal core appears as a bright white color, as the density of the material is high. At corroded and mineralized areas, the density decreases and are depicted with grey and dark shades. The latter is apparent mostly in Group 3, while the bosses of Group 1 and Group 2 retained their metal core. The lack of any other information, such as manufacturing techniques, can be attributed to the presence of lead, which appears also as a white bright color due to its high atomic number. For 2835/1 in Group 2, a blowhole created during casting is evident with black color.

No crystalline corrosion products were identified with XRD in the bulk samples analyses from objects 2053, 2835/1 and E003. The sample from the mineralized core of E003 contained too much amorphous products and it was difficult to isolate the mineral species. There was not enough material to perform XRD analysis on samples from the mid-layer of 2835/1 and 2053.

Group 1 – Dry Deposits

The bosses of Group 1 retain their metal core but the Pb content is enriched at the metal surface compared to the expected Pb content, 10-18%, for decorative artefacts from the late Hellenistic period (Giannoulaki, 2014, pp. 411-451). The results of elemental analysis for their metal surface are shown in Table 1 and were found to contain between 22-30 wt% Pb.

Irregular Pb globules, characteristic of high Pb bronzes, can be seen in the backscattered electron (BSE) image of 2053. Some of Pb globules are corroded and replaced by Cu oxides (Fig. 3 above) (McCann et al., 1999, p. 127; Quaranta et al., 2014, p. 284). Corrosion layers were analyzed and results

2053 y 2835/1, con el objetivo de caracterizar sus productos de corrosión. Los ensayos se realizaron utilizando Olympus BTXII Benchtop XRD / XRF (fuente de Co), con software XPowder para procesar los datos de difracción de rayos X resultantes (rango de XRD 5-55° 2Ø) que incluía la base de datos de minerales AMSCD.

En este estudio se presentan los análisis más representativos. Se emplearon los ratios de los principales metales de aleación, Cu, Sn y Pb, para controlar los cambios en sus proporciones de acuerdo con las capas de colores distintivos.

Resultados y discusión

Las imágenes de rayos X (Tablas 1-3, imágenes de rayos X) proporcionaron los siguientes resultados. Por un lado, la presencia del núcleo metálico sano aparecía en color blanco brillante, ya que la densidad del material era alta. Por otro lado, en las áreas corroídas y mineralizadas, la densidad del material disminuía por lo que estas se representaban con tonos grises y oscuros. Esto último era evidente principalmente en el Grupo 3, mientras que las piezas del Grupo 1 y el Grupo 2 conservaban su núcleo de metal intacto. No fue posible recoger otra tipología de información común a estos ensayos, como serían las técnicas de fabricación, posiblemente a causa de la presencia de plomo, que, por su densidad (alto número atómico) también se mostraba de color blanco brillante. Al mismo tiempo, una sopladura formada durante el vaciado de la pieza2835/1 (Grupo 2), se mostraba en color negro.

Paralelamente, los ensayos con XRD no identificaron productos de corrosión cristalina en las muestras de los objetos 2053, 2835/1 o E003. En el caso de la muestra extraída del núcleo mineralizado de E003, esta contenía demasiados productos amorfos, por lo que fue difícil aislar las especies minerales. Por último, las muestras extraídas de las capas intermedias de 2835/1 y 2053 no ofrecían suficiente material para realizar análisis XRD.

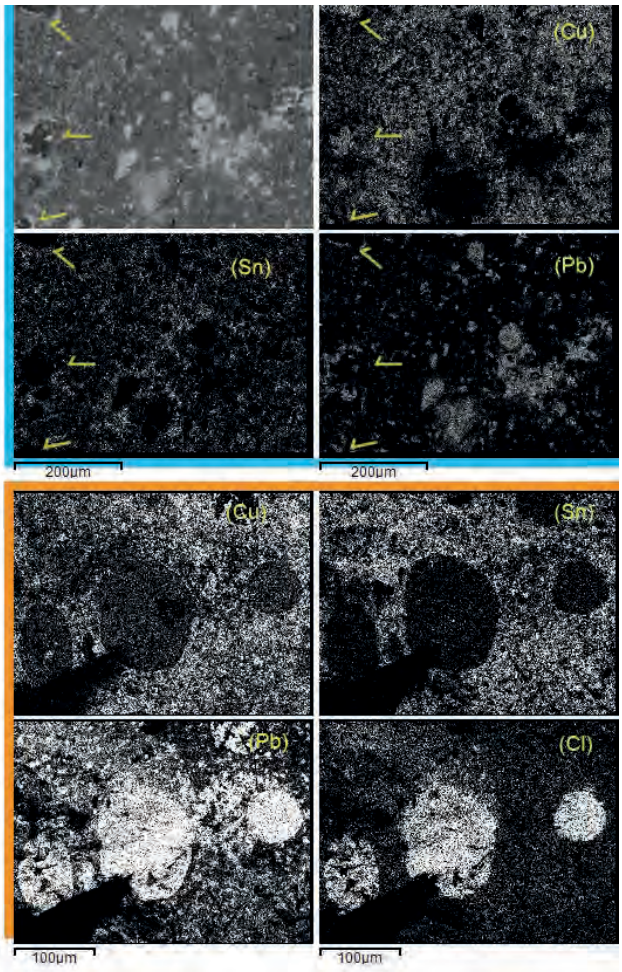


Figure 3 | 2053; SEM-EDX elemental mapping. Above: metal surface; arrows point the replacement of Pb globules with cuprite. Bellow: internal layer; Cl has interacted mostly with Pb globules that were detached from the metal surface during sampling.

Figura 3 | 2053; Mapeo elemental SEM-EDX. Arriba: superficie de metal; las flechas señalan el reemplazo de las partículas de Pb con cuprita. Abajo: capa interna; El Cl ha interactuado principalmente con las partículas de Pb que se desprendieron de la superficie metálica durante el muestreo.

are show in Table 4. The Sn/Cu and Pb/Cu ratios in the corrosion layers show high Sn and Pb enrichment in the grey mid-layer that decreases considerably in the brown inner layer (Fig. 4a). These layers correspond to corrosion type I and preserve the original surface, consisting mainly of Sn oxides/hydroxides, Pb compounds and a small presence of Cu oxides. The green external layer contains carbonate salts, consistent with elemental analysis of the layer using EDX. Cl is present in minor amounts in the internal brown layer and has interacted mostly with

Grupo 1 - Depósitos secos

A pesar de que las piezas del Grupo 1 conservaban su núcleo metálico, el contenido de Pb en superficie era mucho más rico en comparación con el contenido de Pb esperado (entre 10-18%) en artefactos decorativos del período helenístico tardío (Giannoulaki, 2014, pp. 411-451). Como se puede apreciar en la Tabla 1, los resultados del análisis elemental en superficie metálica de este grupo mostraron que la cantidad en peso de Pb se encontraba en el 22-30%.

En la imagen del análisis de barrido de electrones retrodispersados (BSE) de 2053 se encontraron glóbulos irregulares de Pb, característicos de los bronces con alto contenido de Pb. Algunos de los glóbulos de Pb están corroídos por lo se mostraban remplazados por óxidos de Cu (ver Fig. 3, arriba) (McCann et al., 1999, p. 127; Quaranta et al., 2014, p. 284).

Como se puede apreciar en la Tabla 4, los resultados de los análisis de estas capas de corrosión mostraron que las relaciones Sn-Cu y Pb-Cu en dichas capas presentaban un alto enriquecimiento de Sn y Pb en la capa intermedia gris, lo cual disminuía considerablemente en la capa interna marrón (Fig. 4a). Estas capas correspondían a la corrosión tipo I conservando la superficie original, constituida principalmente por óxidos/hidróxidos de Sn, compuestos de Pb y una pequeña presencia de óxidos de Cu. La capa externa verde contenía sales de

Pb (Fig. 3 below) (Trentelman et al., 1999, p. 177). Diffusion of Pb was detected in all layers.

At the metal surface of 2261 and 2291, the shape of Pb globules are deformed, likely due to their expansion during corrosion (Table 1: BSE images). Unlike the case of 2053, chlorides (1.7 and 5.2 wt%) were detected on the surface of artefacts 2261 and 2291; the chlorides were found in both the bimetallic Cu-Sn and Pb phases. High amounts of Pb that were traced even in BSE dark areas (Cu-Sn phase) indicate that the diffusion of corroded Pb was extensive. The metal surfaces are characterized by an oxidation process and selective dissolution of Cu resulting in Sn and Pb enrichment (Robbiola et al., 1998, p. 2104). They both look stable and the morphology of the patina is type I.

Group 2 – Waterlogged Deposit

The BSE images of the metal surfaces indicate a good preservation state for Group 2 objects (Table 2). The Pb globules are small and well distributed throughout the bronze matrix, with 6-11 wt% Pb measured. The concentrations of the alloying elements are close to the expected composition of Hellenistic bronze bosses.[3] No Cl was detected at the metal surfaces.

Table 5 presents the elemental analysis of the corrosion layers of boss 2835/1. The ratios Sn/Cu and Pb/Cu reveal the highest enrichment of Sn in the internal brown layer and of Pb in the grey mid-layer respectively and depletion of Cu in both (Fig. 4b). The high enrichment of Pb in the mid-layer was confirmed by additional EDX measurements taken from a second sample. This grey layer probably consists mainly of hydrocerussite and Sn oxides/hydroxides (Gettens, 1969, p. 191). It seems that

[3] Tin and lead concentration in the alloy of leaded bronze bosses from Messene was 3.5-6% and 10-18% respectively (Giannoulaki, 2014, pp. 411, 451).

carbonato, lo cual era consistente con el análisis elemental de la capa usando EDX. Mientras que la capa marrón interna tenía menor cantidad de Cl, habiendo interactuado principalmente con el Pb (Fig. 3, abajo) (Trentelman et al., 1999, p. 177). Por último, se detectó difusión de Pb en todas las capas.

En la superficie metal de las piezas 2261 y 2291, la forma de los glóbulos de Pb se estaba deformada, probablemente debido a su expansión durante la corrosión (Tabla 1: Imágenes de BSE). A diferencia de la pieza 2053, se detectaron cloruros (1,7 y 5,2% en peso) en la superficie de los artefactos 2261 y 2291. Tales cloruros se encontraron tanto en las fases bimetálicas Cu-Sn como en Pb. Las altas cantidades de Pb, también rastreadas en las áreas oscuras de la BSE (fase Cu-Sn), indicaban la extensa difusión del Pb corroído en estas piezas. De este modo, las superficies metálicas se caracterizaban por un proceso de oxidación y disolución selectiva de Cu que resultó en un enriquecimiento de Sn y Pb (Robbiola et al., 1998, p. 2104). Y, por tanto, la superficie de ambas piezas se presentaba estable con una morfología de pátina de tipo I.

Grupo 2 - Depósitos anegados

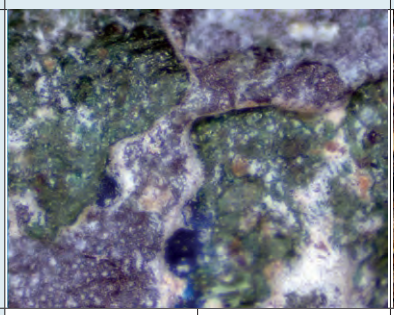
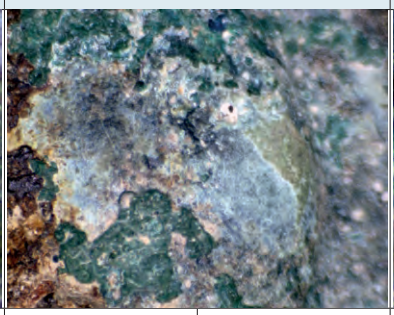
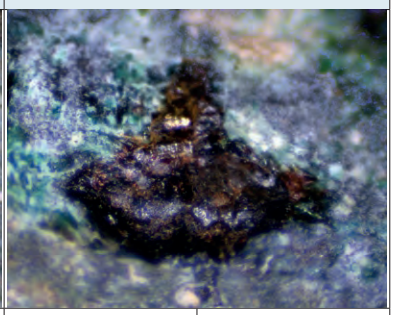
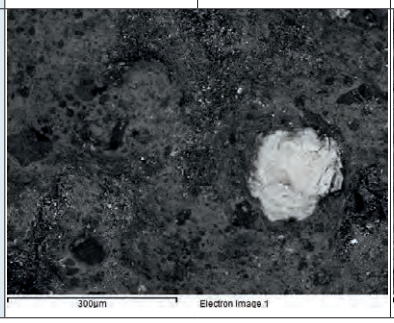
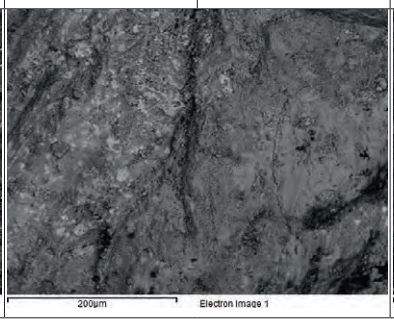
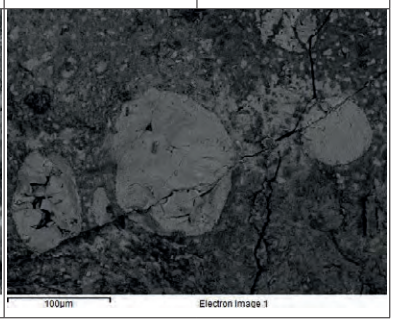
Las imágenes del BSE de las superficies metálicas indicaban un buen estado de conservación en los objetos del Grupo 2 (Tabla 2). Las partículas de Pb son pequeñas y están bien distribuidas por toda la matriz de bronce, con una medición en peso de Pb del 6-11%. Las concentraciones de los elementos de aleación están cerca de la composición esperada de las protuberancias de bronce helenístico,[3] En este grupo, no se detectó Cl en las superficies metálicas.

La Tabla 5 presenta el análisis elemental de las capas de corrosión de la pieza 2835/1. Las relaciones Sn-Cu y Pb-Cu revelan el mayor enriquecimiento de Sn en la capa marrón interna y de Pb en la capa gris intermedia

[3] La concentración de estaño y plomo en la aleación de las piezas de bronce emplomado de Messene era del 3.5-6% (Sn) y 10-18% (Pb) respectivamente (Giannoulaki, 2014, pp. 411, 451).

Table 4 | SEM-EDX elemental analysis and images (stereomicroscopic and BSE) of 2053 corrosion layers.

Tabla 4 | Análisis elemental SEM-EDX e imágenes (estereomicroscópicas y BSE) de capas de corrosión en 2053.

2053	SEM-EDX weight % / % peso SEM-EDX					
	External green / *Verde – zona externa*		Middle grey / *Gris – zona media*		Internal brown / *Marrón – zona interna*	
Stereomicroscopic images / *Imágenes Estereomicroscópicas*						
C K	20.69	±0.68	4.00	±0.31	6.17	±0.21
O K	48.81	±0.53	33.49	±0.67	16.67	±0.19
Mg K	0.97	±0.06				
Al K	1.15	±0.05				
Si K	4.06	±0.08	1.79	±0.07		
P K	0.70	±0.05	0.66	±0.06	0.44	±0.03
Cl K					4.38	±0.06
K K	0.28	±0.05				
Ca K	5.05	±0.10				
Fe K	0.76	±0.07	1.29	±0.10		
Cu K	12.45	±0.24	6.66	±0.22	25.58	±0.16
Sn L	0.92	±0.15	31.39	±0.57	12.93	±0.11
Pb M	4.17	±0.19	20.10	±0.43	33.83	±0.20
BSE images / *Imágenes BSE*						

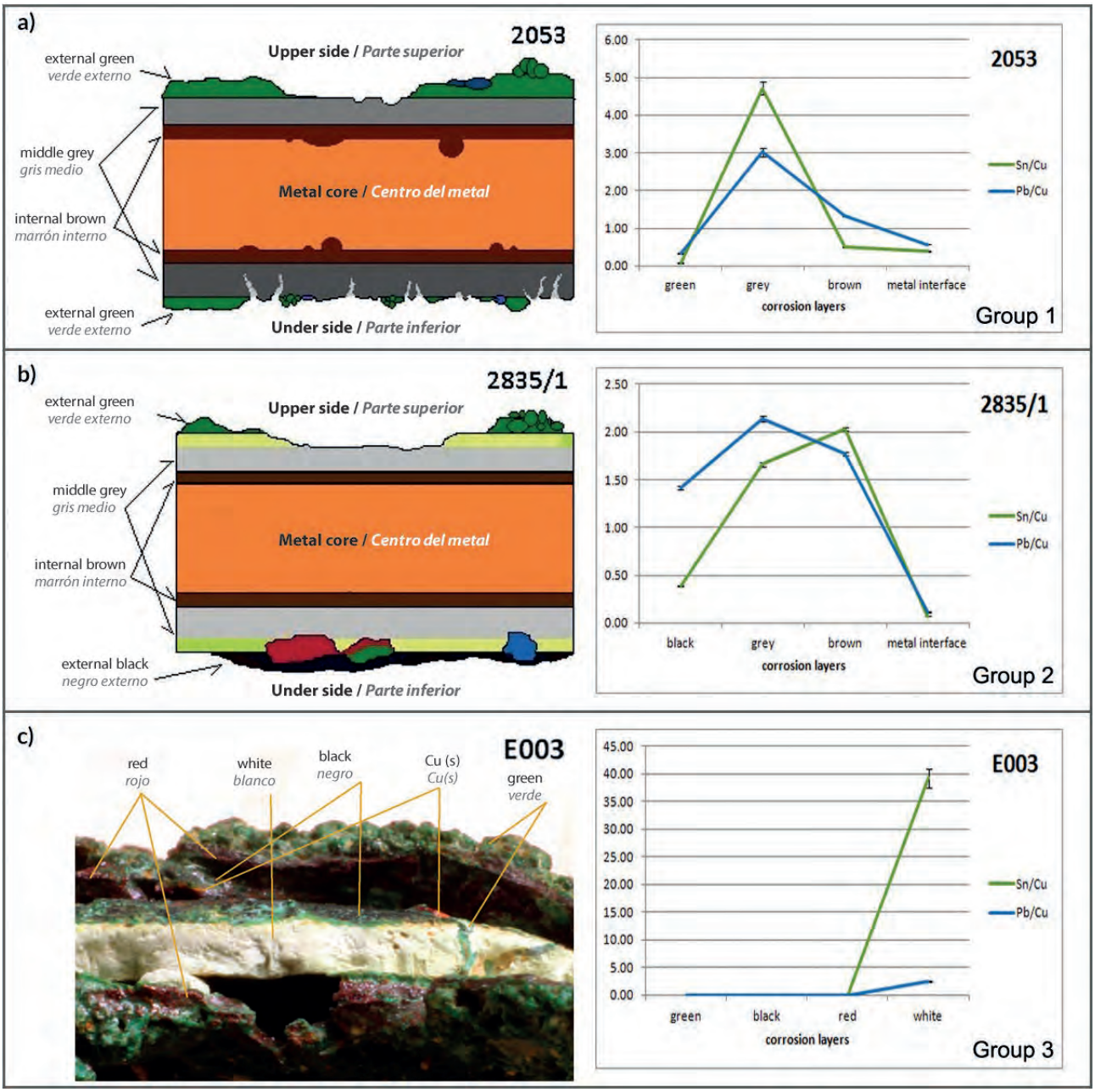
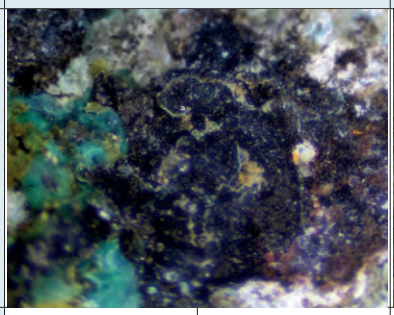
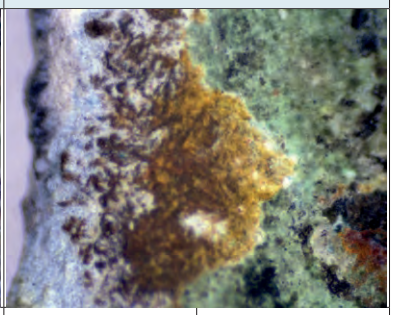
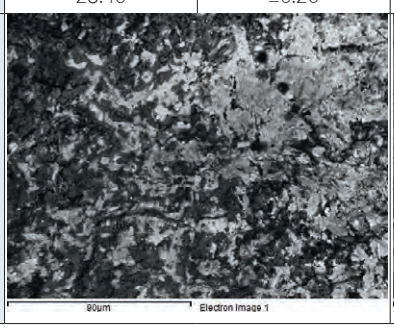
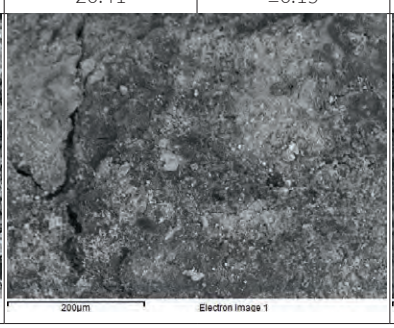
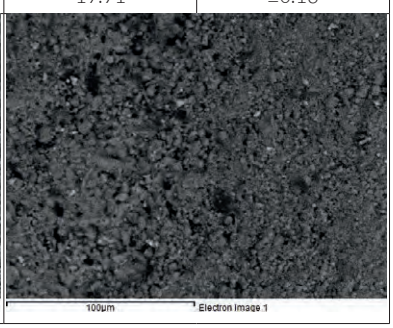


Figure 4 | Left: schematic corrosion stratigraphy of the bosses 2053 and 2835/1; for E003 the stratigraphy is visible in a section. Right: diagrams of the ratios Sn/Cu and Pb/Cu in the corrosion layers of the bosses.

Figura 4 | Izquierda: estratigrafía esquemática de corrosión de las piezas 2053 y 2835/1; la estratigrafía de E003 es visible en una sección. Derecha: diagramas de las relaciones Sn-Cu y Pb-Cu en las capas de corrosión de las protuberancias.

Table 5 | SEM-EDX elemental analysis and images (stereomicroscopic and BSE) of 2835/1 corrosion layers.

Tabla 5 | Análisis elemental SEM-EDX e imágenes (estereomicroscópicas y BSE) de capas de corrosión en 2835/1.

2835/1	SEM-EDX weight % / *% peso SEM-EDX*					
	External black / *Negro – zona externa*		Middle grey / *Gris – zona media*		Internal brown / *Marrón – zona interna*	
Stereomicroscopic images / *Imágenes Estereomicroscópicas*						
C K	17.50	±0.23	13.42	±0.17	6.70	±0.13
O K	25.25	±0.22	34.39	±0.22	34.70	±0.18
Mg K			0.21	±0.03		
Al K			0.31	±0.02		
Si K	0.55	±0.03	2.59	±0.03	3.30	±0.03
P K			0.28	±0.02	0.49	±0.02
Ca K			0.94	±0.04	0.83	±0.04
Fe K	0.52	±0.05	1.64	±0.05		
Cu K	20.08	±0.16	9.55	±0.10	11.24	±0.09
Sn L	7.70	±0.10	15.87	±0.12	22.83	±0.12
Pb M	28.40	±0.20	20.41	±0.15	19.91	±0.13
BSE images / *Imágenes BSE*						

the leached Pb compounds precipitated in this layer and formed part of the overall patina. There is also a possibility as described by Scott (2002, p. 328) that "during casting there may be some segregation of

respectivamente, así como la reducción de Cu en ambas (Fig. 4b). Mediciones adicionales con EDX en una segunda muestra confirmaron la alta presencia de Pb en la capa intermedia, la cual probablemente se componía

Pb to the outer surface of the mold, and as a result there may be a prevalence of Pb-containing corrosion products, such as the commonly encountered hydrocerussite, in the patina". This layer preserves the original surface and with the brown internal layer, which consists mainly of oxides of all alloy metals, corresponds to corrosion type I. This passive patina seems to protect effectively the metal core thus the depletion of Cu is minor, if not at all. The black external layer consists of Cu compounds precipitated on the surface. In all layers Pb is detected.

Group 3 – Waterlogged Deposit with Organic Remains

The bosses of this group have been severely corroded. Analyses were performed on the remaining metal surface of 2527 and the mineralized cores of bosses 2489 and E003 (Table 3), as well as for the corrosion layers of E003 (Table 6).

The metal analysis of object 2527 and its BSE image resembles those objects in Group 1: internal oxidation of the metal surface is evidenced with selective dissolution of Cu resulting to Sn and Pb enrichment. Intrusion of Cl is traced in both Cu-Sn bimetallic phase and Pb globules, and Pb compounds have been diffused at the metal surface. Boss 2527 has corrosion type I, and II at the mineralized part, but its shape and original surface are intact.

The red-brown mineralized core of boss 2489 has a relatively high concentration of Cu, a relatively low concentration of Pb, and Sn is completely absent (Table 3). The detection of high percentage of Si suggests the formation of Cu silicates. The absence of Sn from the core raises questions about the alloy composition but the grey mid-layer analyzed revealed Sn and Pb enrichment, and Cu depletion. The object is completely mineralized and can be characterized as corrosion type II.

de hidrocerusita y óxidos/hidróxidos de Sn (Gettens, 1969, p. 191). Una posibilidad a este hecho es que los compuestos de Pb lixiviados precipitaron en esta capa y formaron parte de la pátina general. También existía la posibilidad, como lo describe Scott (2002, p. 328), que "*durante la fundición pudiera haber cierta segregación de Pb en la superficie exterior del molde y, como resultado, una prevalencia de productos de corrosión que contienen Pb, como la común hidrocerusita, en la pátina*". Así, esta capa conservaba la superficie original y junto con la capa marrón interna (formada principalmente por óxidos de todos los metales de aleación) se incluía dentro de una corrosión de tipo I. Esta pátina pasiva parecía proteger de manera efectiva el núcleo metálico por lo que la reducción de Cu era menor, sino nula. Por último, la capa negra externa consistía en compuestos de Cu precipitados en la superficie; y en todas las capas se detectó Pb.

Grupo 3 - Depósito anegado con restos orgánicos

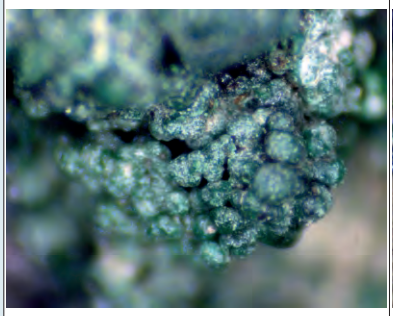
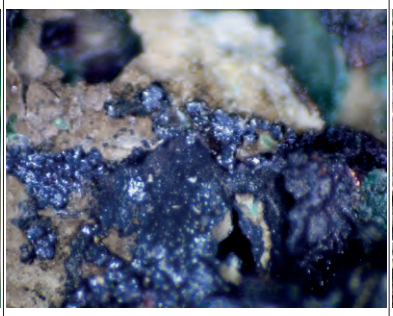
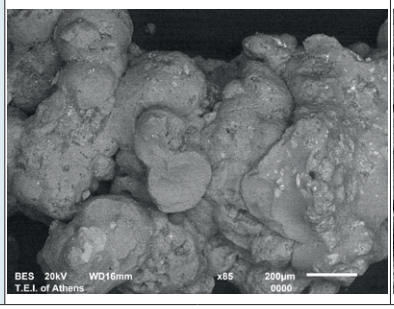
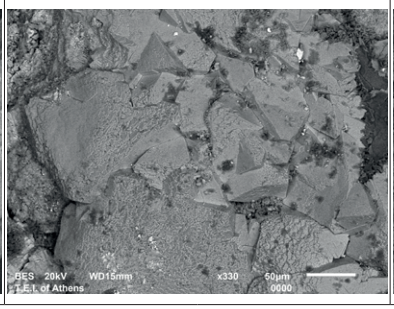
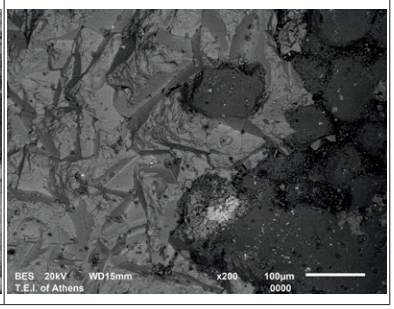
Las piezas de este grupo presentaban un nivel de corrosión severo. Los análisis en este caso se hicieron sobre la superficie metálica restante de 2527 y los núcleos mineralizados de las piezas 2489 y E003 (Tabla 3), así como en las capas de corrosión de E003 (Tabla 6).

El análisis de metales del objeto 2527 y su imagen de BSE se asemejaba a los objetos del Grupo 1. La oxidación interna de la superficie del metal se evidenciaba con la disolución selectiva de Cu que resultaba en un enriquecimiento de Sn y Pb. La intrusión de Cl se rastreaba tanto en la fase bimetálica de Cu-Sn como en las partículas de Pb, y los compuestos de Pb se mostraban difundidos en la superficie del metal. Por tanto, la pieza 2527 presentaba corrosión de tipo I y de tipo II en la parte mineralizada, aunque su forma y superficie original estaban intactas.

El núcleo mineralizado de color marrón rojizo de la pieza 2489 presentaba una concentración relativamente alta de Cu, una concentración relativamente baja de Pb, y ausencia de Sn (Tabla 3). Al mismo tiempo, la detección

Table 6 | SEM-EDX elemental analysis and images (stereomicroscopic and BSE) of E003 corrosion layers.

Tabla 6 | Análisis elemental SEM-EDX e imágenes (estereomicroscópicas y BSE) de capas de corrosión en E003.

E003	SEM-EDX weight % / *% peso SEM-EDX*					
	Green / *Verde*		Grey-black / *Gris – negro*		Red-purple / *Rojo-púrpura*	
stereomicroscopic images / *Imágenes Estereomicroscópicas*						
C K	27.34	±0.46	7.78	±0.26	15.48	±0.31
O K	41.76	±0.41	32.02	±0.20	24.20	±0.21
Mg K	0.45	±0.05	0.34	±0.04	0.28	±0.04
Al K	0.32	±0.04			0.19	±0.03
Si K	0.92	±0.05	0.32	±0.03	0.49	±0.03
S K	0.56	±0.04				
Ca K	0.69	±0.04	0.47	±0.03	0.48	±0.03
Fe K	0.30	±0.06	0.73	±0.04	0.27	±0.04
Cu K	27.67	±0.33	57.07	±0.25	58.62	±0.28
Sn L			1.28	±0.08		
BSE images / *Imágenes BSE*						

The mineralized core of boss E003 preserves the alloy structure, as ghost dendrites are observed with small black voids from the migration of corroded Pb globules (Table 3: BSE image). This

de alto porcentaje de Si sugería la formación de silicatos de Cu. La ausencia de Sn en el núcleo planteaba interrogantes sobre la composición de la aleación, pero la capa intermedia gris analizada reveló un enriquecimiento de

mineralized core probably consists mainly of Sn oxides/hydroxides (Piccardo, 2007, pp. 249, 253, 259). Only minor concentrations of Cu and Pb were detected probably due to a depletion process. Three more EDX measurements in the core show Pb concentrations at 6.40-9.01 wt%. A characteristic feature in the corrosion stratigraphy of object E003 is the absence of Pb compounds in its corrosion layers (Table 6, Fig. 4c). Green, black and red layers consist mainly of Cu compounds (Table 6, Fig. 2f-g). Another notable feature is the extensive Cu redeposition throughout the object (Fig. 2d-e).[4] It seems that the object suffered active Pb corrosion, which formed soluble compounds. The decuprification process was extensive, leaving only Sn oxides/hydroxides to preserve the microstructure of the alloy. The migrated Cu ions and species were reduced to metallic Cu on the original surface and were electro-deposited as pure (secondary) Cu all over the outer layer and in preexisting voids like cracks. The corrosion stratigraphy of boss E003 is type II, although no traces of Cl have been detected in fifteen areas of EDX measurements carried out on the corrosion layers.

Environmental Correlation

The good preservation state of Groups 1 and 2 can be attributed to original alloy composition of the objects; as well, the isolated environment of the wells and the calcareous composition of the rock protected them against the aggressive salt conditions of Piraeus (Mattsson et al., 1996, p. 32; Megahed, 2014, p. 172). The composition of the water also contributed to the objects' conditions, and analysis was carried out on the ground water from cistern 36 and the aquifer from well 24.[5] The water is potable in both cases and its pH is 7.85. In

[4] For redeposition of copper see Wang & Merkel, 2000 with plenty of references.

[5] Water quality chemical analyses have been contucted by ArC Laboratories A.E.

Sn y Pb y una reducción de Cu. Los resultados concluyeron que el objeto estaba completamente mineralizado y el nivel de corrosión se incluía dentro del tipo II.

El núcleo mineralizado de la pieza E003 conservaba la estructura de la aleación, ya que se observaban dendritas fantasma con pequeños huecos negros por la migración de las partículas de Pb corroídos (Tabla 3: imagen de la BSE). Por un lado, este núcleo mineralizado probablemente consistía principalmente en óxidos/hidróxidos de Sn (Piccardo, 2007, pp. 249, 253, 259). Además, solo se detectaron concentraciones menores de Cu y Pb probablemente debido a un proceso de agotamiento. Por otro lado, tres mediciones más de EDX en el núcleo mostraban concentraciones de Pb en 6.40-9.01% en peso. Un rasgo característico en la estratigrafía de corrosión del objeto E003 fue la ausencia de compuestos de Pb en sus capas de corrosión (Tabla 6, Fig. 4c), ya que las capas verde, negra y roja consistían principalmente en compuestos de Cu (Tabla 6, Fig. 2f-g). Otra característica notable era la extensa redeposición de Cu en todo el objeto (Fig. 2d-e).[4] Parece que el objeto sufrió corrosión activa de Pb, que formó compuestos solubles. El proceso de decuprificación fue considerable, dejando solo óxidos/hidróxidos de Sn para preservar la microestructura de la aleación. De este modo, los iones y especies de Cu migrados se redujeron a Cu metálico en la superficie original y se electrodepositaron como Cu puro (secundario) en toda la capa exterior y en huecos preexistentes, como grietas. La estratigrafía de la pieza E003 incluía el nivel de corrosión dentro del tipo II, aunque no se detectaran trazas de Cl en las quince áreas de mediciones EDX realizadas en las capas de corrosión.

Correlación ambiental

El buen estado de conservación de los Grupos 1 y 2 se atribuyó a la composición original de la aleación de los objetos; al igual que al ambiente aislado de los pozos y la

[4] En lo referente a la redeposición del cobre ver Wang & Merkel, 2000 con numerosas referencias.

the aquifer, the amounts of Cl^- (36 mg/l) and sulfur (S^-) (49 mg/l) are lower, compared with the amounts in the ground water in the cistern (65 and 86 mg/l respectively). In contrast, carbonates (245 mg/l) and calcium (Ca) (51 mg/l) are higher in the aquifer than the ground water (218 and 38 mg/l respectively). This may explain why in Group 1, intrusion of Cl^- into the metal surface has been detected, which interacted mostly with Pb, while no trace of Cl^- was found in Group 2. Group 1 was closer to the surface and the soil had grit and gravel, allowing oxygen to circulate. The waterlogged fine-grain soil prevented an oxygen supply and slowed down the rate of corrosion for Group 2 and therefore the Cu depletion was less than in Group 1 (Mattsson et al., 1996, p. 28).

Group 3 was also in an isolated environment, but the presence of organic remains in the deposit most probably caused acidic and reducing corrosion conditions (Mattsson et al., 1996, pp. 29, 31; Huisman et al., 2008, p. 41). The type of microenvironment may explain the redeposition of Cu and the dissolution of Pb, which was not found in groups 1 and 2. Also, no Cl was detected for the objects analyzed in this group, except minor amount (2.79 wt%) for 2527. The presence of organic remains in the burial environment seems to provoke different corrosion processes that need further research.[6]

Finally, the corrosion of iron nails in all the groups in contact with the bosses was galvanic (bimetallic); the iron corroded preferentially, slowing down the corrosion of the bronzes until the iron metal was completely mineralized. Only boss 2291 has a remaining mineralized iron nail, while the

[6] Few studies have been carried out relating organic remains and bronze corrosion in non-marine waterlogged environment (Duncan and Ganiaris, 1987; Schweizer, 1994; Mattsson et al., 1996).

composición calcárea de la roca, que las protegió de las condiciones salinas del Pireo (Mattsson et al., 1996, p. 32; Megahed, 2014, p. 172). La composición del agua también influyó en el estado de conservación de los objetos, ya que los análisis realizados en el agua subterránea de la cisterna 36 y el acuífero del pozo 24[5] mostraban que el agua era potable en ambos casos y su pH era de 7.85. En el acuífero, las cantidades de Cl^- (36 mg/l) y azufre (S^-) (49 mg/l) eran menores, en comparación con las cantidades en el agua subterránea en la cisterna (65 y 86 mg/l respectivamente). Por el contrario, los carbonatos (245 mg/l) y el calcio (Ca) (51 mg/l) son más altos en el acuífero que en el agua subterránea (218 y 38 mg/l respectivamente). Esto puede explicar porque en el Grupo 1 se detectó la intrusión de Cl^- en la superficie del metal, que interactuó principalmente con Pb, mientras que no se encontró rastro de Cl^- en el Grupo 2. El Grupo 1 estaba más cerca de la superficie y el suelo tenía arena y grava, que permitían al oxígeno circular. El suelo de grano fino anegado impidió el suministro de oxígeno y ralentizó la velocidad de corrosión del Grupo 2 y, por tanto, la reducción de Cu fue menor que en el Grupo 1 (Mattsson et al., 1996, p. 28).

El Grupo 3 también estaba en un ambiente aislado, pero la presencia de restos orgánicos en el depósito probablemente supuso la causa de las condiciones de corrosión ácida y reductora (Mattsson et al., 1996, pp. 29, 31; Huisman et al., 2008, p. 41). El tipo de microambiente puede explicar la redeposición de Cu y la disolución de Pb, que no se encontró en el Grupo 1 ni en el Grupo 2. Además, no se detectó Cl para los objetos analizados en este grupo, excepto una cantidad menor (2,79 % en peso) para la pieza 2527. La presencia de restos orgánicos en el ambiente bajo tierra parece que había dado lugar a diferentes procesos de corrosión, lo cual necesita ser estudiado.[6]

[5] El análisis químico de la calidad del agua fue realizado por ArC Laboratories A.E.

[6] Se han realizado pocos estudios que relacionen los restos orgánicos y la corrosión del bronce en un ambiente no marino anegado. (Duncan and Ganiaris, 1987; Schweizer, 1994; Mattsson et al., 1996).

others have traces of iron corrosion products evidenced as brown stains in the patina areas.

Conclusions

Decuprification is the main corrosion mechanism for all Pb bronze bosses investigated. As such, it is not possible to determine the original composition of the alloy for the objects through the analyses of the metal surfaces.

The role of Pb in the corrosion of Pb bronzes seems to depend on the microenvironment contrary to Sn and its oxides/hydroxides which are insoluble and stable over a wide range of pH. Pb is the less noble metal and the first to corrode. This is obvious in the Group 1, where Pb has interacted with Cl. In Group 2, it seems that Pb compounds are formed in a passive patina that preserves the decorative details along with Sn oxides/hydroxides. In contrast, in Group 3, active corrosion of Pb occurred for objects E003 and 2489, soluble Pb compounds have been leached out, leaving voids in the matrix, and have contributed to accelerated corrosion of the Cu. In conclusion, the bosses of Groups 1 and 2 are in good condition with their original surface clearly identified. The bosses of Group 3 need to be treated with caution as different corrosion phenomena occurred. For example, it would be difficult to mechanically clean E003 to reveal the original shape and decoration, since the external layer consists of redeposited Cu and its core is mineralized and brittle.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Ephorate of Antiquities of Piraeus and Islands for allowing the examination and photography of the objects, and the Department of Conservation of Antiquities & Works of Art, University of West Attica, where the

Finalmente, la corrosión de los clavos de hierro en contacto con las piezas en todos los grupos se identificó como galvánica (bimetálica); es decir, el hierro se corroía preferentemente, ralentizando la corrosión de los bronces hasta que el metal de hierro estaba completamente mineralizado. Solo la pieza 2291 presentaba un único clavo de hierro mineralizado, mientras que los otros tenían rastros de productos de corrosión del hierro evidenciados como manchas marrones en las áreas de pátina.

Conclusiones

La decuprificación es el principal mecanismo de corrosión de todas las protuberancias de bronce Pb investigadas. Debido a ello, no es posible determinar la composición original de la aleación para los objetos a través del análisis de las superficies metálicas.

El papel del Pb en la corrosión de los bronces con Pb parece depender del microambiente contrario a lo que sucede con el Sn y sus óxidos/hidróxidos, que son insolubles y estables en un amplio rango de pH. De los compuestos metales presentes, el Pb era el metal menos noble y el primero en corroerse, lo cual era obvio en el Grupo 1, donde el Pb había interactuado con el Cl. En el Grupo 2, los compuestos de Pb parecen haberse formado como una pátina pasiva que conserva los detalles decorativos junto con los óxidos/hidróxidos de Sn. Por el contrario, en el Grupo 3, se produjo una corrosión activa de Pb en los objetos E003 y 2489, ya que los compuestos solubles de Pb habían lixiviado, dejando huecos en la matriz y contribuyendo a la corrosión acelerada del Cu. En conclusión, las piezas de los Grupos 1 y 2 se encuentran en buen estado, con su superficie original claramente identificada. Las piezas del Grupo 3 deben tratarse con precaución ya que presentan diferentes fenómenos de corrosión. Por ejemplo, una limpieza mecánica de E003 para revelar la forma y decoración originales sería complejo, ya que la capa externa consiste en Cu redepositado y su núcleo está mineralizado y es quebradizo.

main part of the study was done. They are also grateful to A. Karampotsos for the analyses with SEM-EDX. This research is Theodoropoulou's Master Diploma thesis for the University of Aegean.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ephorate of Antiquities of Piraeus and Islands por permitir el examen y la fotografía de los objetos, y al Departamento de Conservación de Antigüedades y Obras de Arte de la Universidad de West Attica, donde se realizó la mayor parte del estudio. También agradecer a A. Karampotsos los análisis con SEM-EDX. Esta investigación forma parte del trabajo final de máster de Christina Theodoropoulou para la Universidad del Egeo.

References | Bibliografía

Alberghina, M.F., Barraco, R., Brai, M., Schillaci, T., & Tranchina, L. (2011). Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *66*(2), 129–137. https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.010

Chase, W.T. (1994). Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion. In: D.A. Scott, J. Podany & B.B. Considine (Eds.), *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991*. Marina del Rey. CA: Getty Conservation Institute, 85-117.

Chrysoulaki, S., Evangelou, T., Koutis, P., & Peppas, G. (2016). Bringing to light ancient water supply structures: the METRO rescue excavations in Piraeus. In *Cura Aquarum in Greece, Proceedings of the 16th International Conference on the History of Water Management and Hydraulic Engineering in the Mediterranean Region, 28 March-6 April 2015, Athens* (417-442). Schriften der DWhG, Band 27, Siegburg.

Constantinides, I., Adriaens, A., & Adams, F. (2002). Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials. *Applied Surface Science*, *189*(1-2), 90–101. https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)00005-3

Craddock, P.T. (1977). The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilisations. *Journal of Archaeological Science*, *4*(2), 103–123. https://doi.org/10.1016/0305-4403(77)90058-9

Duncan, S.J., & Ganiaris, H. (1987). Some sulphide corrosion products on copper alloys and lead alloys from London waterfront sites. In: J. Black (Ed.), *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts* (109-118). Institute of Archaeology, Summer Schools Press, University of London.

Gettens, J.R. (1969). *The Freer Chinese bronzes Vol. II: Technical studies*. Washington, D.C.: Smithsonian Institution.

Giannoulaki, M. (2014). *Ancient metallurgical technology and conservation issues of iron and copper alloy artifacts from Ancient Messene* [Doctoral Thesis, University of Thessaly, School of Humanities, Department of History, Archaeology and Social Anthropology].

Huisman, D., Manders, M., Kretschmar, E., Klaassen, R., & Lamersdorf, N. (2008). Burial conditions and wood degradation at archaeological sites in the Netherlands. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *61*(1), 33–44. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.06.008

Kareem, K., Sultan, S., & He, L. (2016). Fabrication, microstructure and corrosive behavior of different metallographic tin-leaded bronze alloys part II: Chemical corrosive behavior and patina of tin-leaded bronze alloys. *Materials Chemistry and Physics*, *169*, 158–172. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.044

Mattsson, E., Nord, A.G., Tronner, K., Fjaested, M., Lagerlof, A., Ullen, I., & Bord, G.C. (1996). *Deterioration of Archaeological Materials in Soil: Results on Bronze Artifacts*. General Bord of National Antiquities, National Historical Museum, Stockholm.

McCann, L.I., Trentelman, K., Possley, T., & Golding, B. (1999). Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, *30*(2), 121–132. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199902)30:2%3C121::AID-JRS355%3E3.0.CO;2-L

Megahed, M.M. (2014). A comparative characterization and practical study of bronze patinas and corrosion mechanism, applied on some ancient objects from Egypt and Yemen. *International Journal of Conservation Science*, *5*, 161-176.

Megahed, M.M. (2015). The Role of Chemical Composition of Leaded Bronze Alloy in Deterioration Process, Applied on Some Archaeological Statues from Dhamar Museum, Yemen. *International Journal of Science and Research*, *4*(3), 5-14.

Oudbashi, O., & Hasanpour, A. (2016). Microscopic study on some Iron Age bronze objects from Western Iran. *Heritage Science*, *4*(1), 8. https://doi.org/10.1186/s40494-016-0079-0

Piccardo, P., Mille, B., & Robbiola L. (2007). Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. In P. Dillman, G. Béranger, P. Piccardo & H. Matthiesen (Eds.), *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long Term Behaviour* (239-261). Cambridge: Woodhead Pub. https://doi.org/10.1533/9781845693015.239

Quaranta, M., Catelli, E., Prati, S., Sciutto, G., & Mazzeo, R. (2014). Chinese archaeological artefacts: Microstructure and corrosion behaviour of high-leaded bronzes. *Journal of Cultural Heritage*, *15*(3), 283–291. https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.07.007

Robbiola, L., & Hurtel, L.P. (1997). Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze: The example of two Roman half- length portraits. In: I. MacLeod, S. Pennec & L. Robbiola (Eds.), *METAL 95: International Conference on Metals Conservation* (109-117), London: James & James Science Pub.

Robbiola, L., Blengino, J.-M., & Fiaud, C. (1998). Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. *Corrosion Science*, *40*(12), 2083–2111. https://doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00096-1

Schweizer, F. (1994). Bronze Objects from Lake Sites: From Patina to "Biography". In D.A. Scott, J. Podany & B.B. Considine (Eds.), *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991* (33-50) Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute.

Scott D.A. (2002). *Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Trentelman, K., Stodulski, L., Lints, R., & Kim, C. (1999). A Comparative Study of the Composition and Corrosion of Branches from Eastern Han Dynasty Money Trees. *Studies in Conservation*, *44*(3), 170. https://doi.org/10.2307/1506703

Tylecote, R. (1979). The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science*, *6*(4), 345–368. https://doi.org/10.1016/0305-4403(79)90018-9

Wang, Q., & Merkel, J.F. (2001). Studies on the redeposition of copper in Jin bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China. *Studies in Conservation*, *46*(4), 242–250. https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.4.242

Weisser, T.S. (1975). The De-Alloying of Copper Alloys. *Studies in Conservation*, *20*(Supplement1), 207-214. https://doi.org/10.1179/sic.1975.035

Boxed set of Vernezobre pastels, Paris, 1772, private collection.

Caja de pasteles Vernezobre, París, 1772, colección particular.

DIAGNOSING STRUCTURAL MECHANISMS IN CARING FOR UNFIXED PASTELS, 'DUST COMPRESSED INTO PAPER'

DIAGNOSTICANDO MECANISMOS ESTRUCTURALES EN EL CUIDADO DE PASTELES SIN FIJAR, "POLVO COMPRIMIDO EN PAPEL"

Thea Burns
Queen's University, Canada

thea.burns@gmail.com

Abstract: Until recently, it was international museum practice never to allow eighteenth-century European pastel paintings to travel because of the vulnerability to damage of their powdery unfixed surfaces. Today, however, such pastels are increasingly exhibited outside their home institutions. This essay explores our present state of knowledge and suggests the need for a more sophisticated scientific understanding of the materials and structure of unfixed pastels, the mechanisms of their deterioration and the risks associated with their handling and exhibition.

Key words: unfixed pastel paintings; powdery matte surfaces; vulnerabilities; mechanisms of deterioration; transporting pastels: physical risks and aesthetic changes; recent and future research.

Resumen: Hasta hace poco, no permitir que las pinturas al pastel europeas del siglo XVIII viajaran era una práctica común de los museos internacionales debido a la vulnerabilidad de sus superficies pulverulentas sin fijar. Hoy, sin embargo, estos pasteles se exhiben cada vez más fuera de sus instituciones de origen. Este ensayo explora el estado actual de la cuestión y sugiere la necesidad de una comprensión científica más sofisticada de los materiales y de la estructura de los pasteles sin fijar, los mecanismos de su deterioro y los riesgos asociados a su manipulación y exposición.

Palabras clave: pinturas al pastel sin fijar; superficies mate pulverulentas; vulnerabilidades; mecanismos de deterioro; transporte de pasteles: riesgos físicos y cambios estéticos; investigaciones recientes y futuras.

Introduction

Diagnosis is a component of delivering care as fundamental to conservators as to medical practitioners. It is a complex process beset with uncertainties, material and conceptual, which must be understood and communicated if the authenticity and integrity of the objects for which conservators care are to be preserved. Until recently, it was international museum practice never to allow pastel paintings to travel outside their home institution because of the vulnerability of their powdery surfaces. Currently, however, pastels are exhibited increasingly. This new attention has revealed a need for a more sophisticated scientific understanding of the materials and structure of unfixed pastels and the mechanisms of their deterioration, in particular of the risks associated with unfixed powdery surfaces.

Most eighteenth-century European pastel portraits, the focus of this essay, are complex objects painted dry directly on a primary support, usually paper, using sets of coloured friable pigment sticks.[1] A soft fibrous texture or tooth to the surface encouraged the pastel particles to remain in place; paper surfaces would be mechanically abraded to raise a nap if required. Prior to painting, moistened paper was adhered, normally at the edges, to canvas already attached to a wood strainer. Tension created upon drying of the paper made this a taut surface particularly responsive to the touch of the pastel stick. The artist worked at an easel which held the support upright[2] (Fig. 1).

[1] At times pastellists painted on parchment, prepared canvas, wood and other materials. For pastel as a form of painting see Piles, 1708/1989, p. 153.

[2] For a fuller physical description of pre-1800 pastels, see Jeffares, 2021, chapter IV, and Shelley, 2005.

Introducción

El diagnóstico es una parte de la administración de cuidados tan fundamental para los conservadores-restauradores como para los médicos. Es un proceso complejo plagado de incertidumbres, materiales y conceptuales, que debe entenderse y comunicarse si se quiere preservar la autenticidad e integridad de los objetos que los conservadores-restauradores cuidan. Hasta hace poco, no permitir que las pinturas al pastel saliesen de la institución que las albergaba era una práctica común entre los museos internacionales debido a la vulnerabilidad de sus superficies pulverulentas. Actualmente, sin embargo, los pasteles se exponen cada vez más. Este nuevo interés ha revelado la necesidad de una comprensión científica más sofisticada de los materiales y la estructura de los pasteles sin fijar y de los mecanismos de su deterioro, en particular de los riesgos asociados con las superficies de polvo sin fijar.

La mayoría de los retratos al pastel europeos del siglo XVIII, objeto de este ensayo, son obras complejas realizadas en seco directamente sobre un soporte primario, generalmente papel, usando barras de pigmentos coloreados friables.[1] La textura o grano fibroso suave de la superficie favorecía que las partículas de pastel permaneciesen en su lugar; la superficie del papel se desgastaba mecánicamente para levantar una pelusa si era necesario. Antes de pintar, se adhería papel humedecido, normalmente en los bordes, al lienzo tensado en un bastidor de madera. La tensión creada al secarse el papel hacía de éste una superficie tensa particularmente sensible al toque de la barra de pastel. El artista trabajaba en un caballete que sostenía el soporte en posición vertical[2] (Fig. 1).

[1] En ocasiones los pastelistas pintaban sobre pergamino, lienzo preparado, madera u otros materiales. Para pasteles como forma de pintar véase Piles, 1708/1989, p.153.

[2] Para una descripción más completa de pasteles pre-1800 véase Jeffares, 2021, capítulo IV, y Shelley, 2005.

Figure 1 | Jean-Etienne Liotard, *Princess Karoline Luise von Hessen-Darmstadt*, 1745-6, pastel on parchment mounted on a strainer, 62.5×48.5 cm, Karlsruhe, Staatliche Kunsthalle: inv.2692. The princess sits at her easel steadying her hand on a mahlstick; her box of pastels is set on a stand behind her.

Figura 1 | Jean-Etienne Liotard, *Princess Karoline Luise von Hessen-Darmstadt*, 1745-6, pastel sobre pergamino montado en un bastidor, 62.5×48.5 cm, Karlsruhe, Staatliche Kunsthalle: inv.2692. La princesa se sienta en su caballete y apoyando su mano en un *mahlstick* (palo de pintor); su caja de pasteles está colocada en un soporte detrás de ella.

In the eighteenth century, each pastel stick was formulated by the artist, an assistant or artisanal colourman from finely ground pigment, filler and just enough binder, perhaps protein-based but often gum, to render each stick sufficiently cohesive to be grasped and applied directly to the support to deposit the pigment particles (Fig. 2). The white filler (gypsum, kaolin or other white powder) was mixed into the powdered pigment to modify the pigment characteristics and to create a range of lighter, less saturated values. Since uniform handling properties within a set of pastel sticks were desirable for producing a painted image, the nature and amounts of additional ingredients necessarily varied depending on the inherent properties of the individual pigments (Watrous, 1957, pp. 112-113). No additional liquid binder was used to strengthen the adhesion to the paper of the powdered pastel particles nor, in the eighteenth century, was the finished work typically given a protective adhesive gum, protein-based fixative or oil varnish coating (Shelley, 2005, pp. 112-114). Colours from the pastel sticks could not be mixed successfully directly on a palette or on the primary support to create additional colours, therefore pastel painters needed to be supplied with large sets of sticks of every full-strength hue as well as every mixture of hues, and every gradation in value and intensity thereof, that they would require (Fig. 3).

Eighteenth-century pastel portraits were valued originally for their unique surface qualities.[3] Part of the novelty and excitement for that early audience was the reciprocal visual play between the extreme vulnerability, unique texture and luminosity of the unfixed, powdery matte surface, often referred to as its *fleur* and the ephemeral beauty bestowed by the powdery coloured cosmetics worn by the

En el siglo XVIII, cada barra de pastel era formulada por el propio artista, un asistente, o un colorista artesanal a partir de pigmento finamente molido, carga inerte y suficiente aglutinante, quizás con base de proteína, pero a menudo goma, para hacer que cada barra fuese suficientemente sólida para sujetarla y usarla directamente sobre el soporte depositando las partículas de pigmento (Fig. 2). La carga inerte blanca (yeso, caolín u otro polvo blanco) se mezclaba con el pigmento en polvo para modificar las características del pigmento y crear una gama de tonos más tenue, menos saturada. Dado que para producir una imagen pintada se deseaban unas barras de pastel con propiedades de manipulación uniforme, la naturaleza y las cantidades de los ingredientes adicionales necesariamente variaban dependiendo de las propiedades inherentes de cada pigmento (Watrous, 1957, pp. 112-113). En el siglo XVIII no se utilizaba aglutinante líquido adicional para fortalecer la adhesión al papel de las partículas de pastel en polvo ni se aplicaba al trabajo terminado la típica goma adhesiva protectora, un fijador a base de proteínas o una capa de barniz de aceite (Shelley, 2005, pp. 112-114).Dado que los colores de las barras de pastel no se podían mezclar satisfactoriamente en una paleta o en el soporte principal para crear colores adicionales, los pintores de pasteles debían recibir extensos juegos de barras que incluían todos los tonos intensos, así como todas las mezclas de tonos y sus correspondientes graduaciones en matiz e intensidad que pudiesen necesitar (Fig. 3).

Los retratos al pastel del siglo XVIII fueron originalmente valorados por las cualidades únicas de su superficie.[3] Parte de la novedad y la emoción para ese primer público fue el juego visual recíproco entre la vulnerabilidad extrema, la textura y la luminosidad únicas de la superficie mate pulverulenta sin fijar –a menudo referida como su *fleur*–, y la belleza efímera otorgada por los cosméticos de colores empolvados usados por las modelos de élite de los

[3] For a broader discussion of their attraction originally, see Shelley, 2011, pp. 5-12.

[3] Para una discusión más amplia sobre su original atracción, véase Shelley, 2011, pp. 5-12.

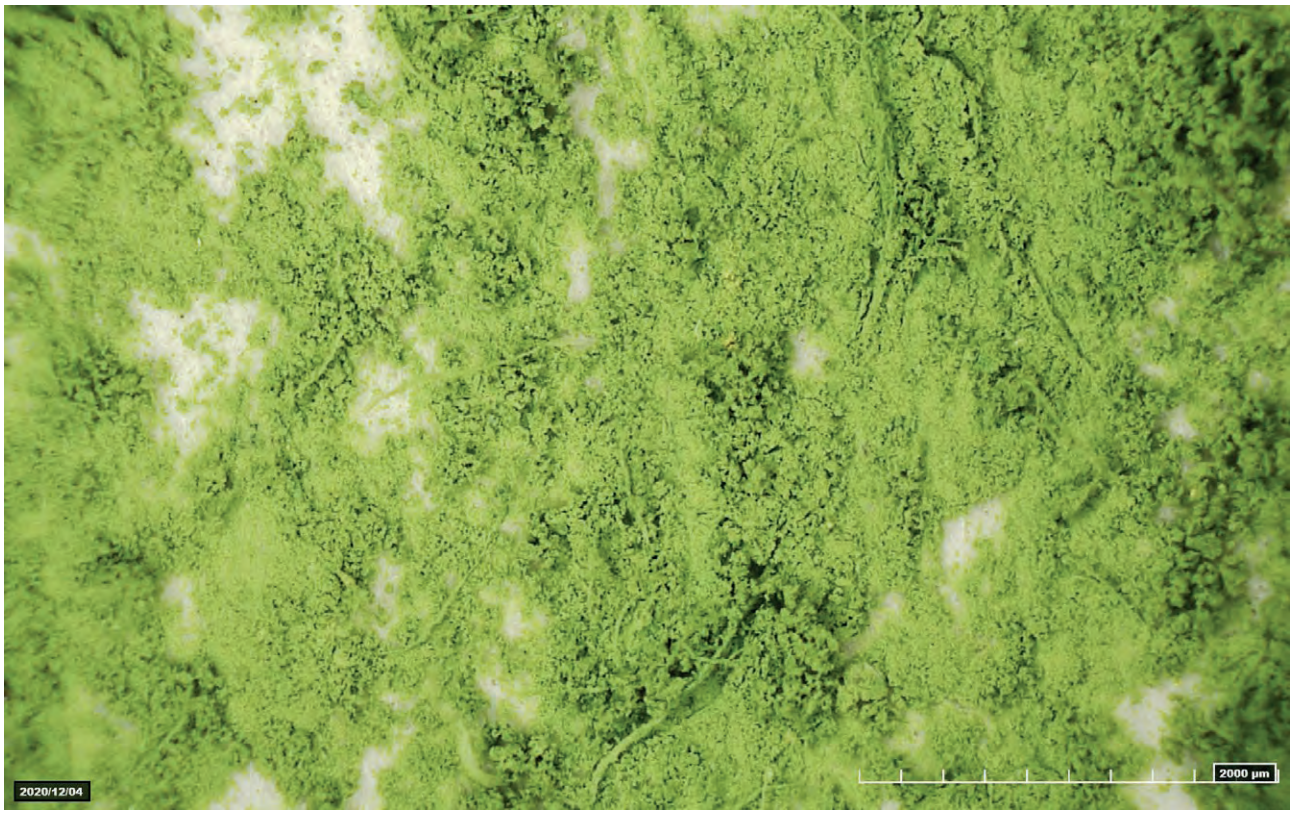


Figure 2 | Pigment particles, unfixed, deposited from a modern handmade pastel stick drawn over the surface of a modern hanmade moderately-textured paper, *La Maison du Pastel*, Paris. Hirox RH-2000 with a MXB-2500REZ revolver zoom lens and ring light illumination, Art Conservation Program, Queen's University.

Figura 2 | Partículas de pigmento, sin fijar, desprendidas de una barra pastel moderna artesanal aplicada sobre la superficie de un papel artesanal moderno de textura moderada, *La Maison du Pastel*, París. Hirox RH-2000 con una lente de aumento tipo revolver MXB-2500REZ e iluminación de tipo anular, Art Conservation Program, Queen's University.

portraits' elite sitters (Burns, 2016, p. 19). A final adhesive surface coating was avoided then and is not a conservation option today because a coating alters the optical properties often causing the coveted soft, velvety surface to harden and shine.

Pastel is dust compressed into the paper and the pastel particles will fall off if the paper is moved too vigorously (Jeffares, 2021, p. 14). It is widely held that the great threat to these fragile works comes

retratos (Burns, 2016, p. 19). La capa final de adhesivo sobre la superficie se evitó entonces y hoy en día no es una opción de conservación porque un recubrimiento altera las propiedades ópticas, y a menudo hace que la codiciada superficie suave y aterciopelada se endurezca y brille.

El pastel es polvo comprimido en el papel y las partículas de pastel se desprenderán del papel si se mueve vigorosamente (Jeffares, 2021, p.14). Es ampliamente aceptado que la gran amenaza para estas frágiles obras

Figure 3 | Boxed set of Vernezobre pastels, Paris, 1772, private collection.

Figura 3 | Caja de pasteles Vernezobre, París, 1772, colección particular.

from handling, that the friable image layers are sensitive to shock (a sudden force in a single direction) and vibration (the transfer of energy from a cyclical load over a longer period), as well as to hygrometric variations.[4] The effect of shock is instantaneous and damage is often obvious immediately; deterioration from vibration is cumulative and may not be perceptible right away (Wei, 2017). These coveted works, with their vulnerable and friable surfaces, are at risk from contact, dust and insect deposits; consequently, eighteenth-century artists routinely framed and glazed them on completion and instructed clients on their safe handling.

By 1800, the fashion for having one's portrait painted in pastel declined, although eighteenth-century works began to be collected as *de luxe curiosités*. Despite a revival of interest in the early twentieth century, as recently as 1973 and 1980, the prominent art historians, Rudolf Wittkower and Michael Levey, dismissed the pastel portraits of the Venetian painter, Rosalba Carriera (1673-1757), once immensely popular internationally, as 'decorative' and 'typically female' (Wittkower, 1973, p. 322; Levey, 1980, p. 170).

As a result of political changes in modern Europe beginning in the later 18th-century portrait paintings entered public collections such as the Musée du Louvre, Paris, and the Gemäldegalerie Alte Meister, Staatliche Kunstsammlungen, Dresden; however, many works remained in private hands. This may have protected the pastel paintings from damage, by reducing the amount of handling to which they were subject. Because they were unfashionable and because private ownership and permanent framing impeded access, little research was undertaken into their materials and techniques.

reside en su manipulación, en que las capas friables de la imagen son sensibles a los golpes (una fuerza repentina en una sola dirección) y a las vibraciones (la transferencia de energía de una carga cíclica durante un período más largo), así como a variaciones higrométricas.[4] El efecto del golpe es instantáneo y el daño suele ser evidente de inmediato; el deterioro por vibración es acumulativo y puede no ser perceptible de inmediato (Wei, 2017). Estas codiciadas obras, con sus superficies vulnerables y friables, están en riesgo por contacto, polvo y deyecciones de insectos; en consecuencia, los artistas del siglo XVIII solían enmarcar y cubrir estas obras una vez terminadas e instruían a los clientes sobre su manipulación seguro.

Hacia 1800, la moda de tener en retrato propio pintado en pastel disminuyó, aunque los trabajos del S. XVIII empezaron a ser coleccionados como *de luxe curiosités*. A pesar del resurgimiento del interés a principios del siglo XX, recientemente entre 1973 y 1980, los destacados historiadores del arte, Rudolf Wittkower y Michael Levey, despreciaron los retratos al pastel de la pintora veneciana, Rosalba Carriera (1673-1757), en otro tiempo inmensamente popular a nivel internacional, calificándolos de 'decorativos' y 'típicamente femeninos' (Wittkower, 1973, p. 322; Levey, 1980, p. 170).

Como resultado de los cambios políticos que comenzaron a finales del siglo XVIII en la Europa moderna, las pinturas de retratos entraron en colecciones públicas como el Musée du Louvre, París y la Gemäldegalerie Alte Meister, Staatliche Kunstsammlungen, Dresde; sin embargo, muchas obras permanecieron en manos privadas. Esto pudo haber protegido las pinturas al pastel de daños, al reducir la cantidad de manipulación a la que fueron sometidas. Debido a que no estaban de moda y debido a que la propiedad privada y el enmarcado permanente impedían el acceso, ha sido poca la investigación realizada sobre sus materiales y técnicas.

[4] Jeffares, 2021, chapter IV, describes eighteenth-century pastel transport.

[4] Jeffares, 2021, capítulo IV, describe el transporte de pasteles del S. XVIII.

Recently, with changes in taste and in the market place, interest in pastel portrait paintings has increased and important examples have been purchased by museum collections: The Metropolitan Museum of Art has acquired most of its eighteenth-century pastel portraits since 2002 and The J. Paul Getty Museum has acquired one third of its pastel portrait collection since 1997, via intermediaries from descendants of the original sitters (Baetjer and Shelley, 2011, p. 3; Getty, 2020).

Transporting Pastels: Concerns and Previous Research

According to the International Group of Exhibition Organizers, 'Unfixed pastels are usually too fragile to travel' and, conservators Heather Norville-Day, Joyce Townsend and Timothy Green add, '...no matter how much care is taken' (International Group of Exhibition Organizers, 1995; Norville-Day et al., 1993). Many major museums, including the Musée du Louvre and the Muzeum Narodwe, Warsaw, will not lend any pastels, nevertheless other institutions are willing to loan and borrow unfixed eighteenth-century pastel paintings for temporary exhibitions; this requires the works to be moved in-house by hand or trolley and, often, packed in crates to travel distances by road or air. It has been claimed, incorrectly, that the technical issues of transportation have been solved (Cornwell, 2015).[5] For example, a large panel at the entrance to the Jean-Etienne Liotard exhibition held at the Royal Academy, London (2017) stated, "This exhibition includes many pastel paintings whose safe handling has been ensured through important developments in the understanding of the medium's physical properties and advances in methods of art transportation." No subsequent publication has supported claims of improvements. In fact, we still do not

[5] Jeffares, 2017, for further discussion.

Recientemente, con los cambios en el gusto y en el mercado, el interés por los retratos pintados al pastel ha aumentado y se han adquirido obras importantes para colecciones de museos: El Metropolitan Museum of Art adquirió la mayoría de sus retratos al pastel del siglo XVIII a partir de 2002 y el J. Paul Getty Museum adquirió un tercio de su colección de retratos al pastel a partir de 1997, vía intermediarios de descendientes de los modelos originales (Baetjer y Shelley, 2011, p. 3; Getty, 2020).

Transporte de pasteles: preocupaciones e investigaciones previas

Según el International Group of Exhibition Organizers, 'los pasteles no fijados son a menudo demasiado frágiles para viajar' y, los conservadores Heather Norville-Day, Joyce Townsend y Timothy Green añaden, '...no importa el cuidado que se lleve' (International Group of Exhibition Organizers, 1995; Norville-Day et al., 1993). Muchos grandes museos, incluyendo el Musée du Louvre y el Muzeum Narodwe, Warsaw, no prestan ningún pastel, sin embargo, otras instituciones están dispuestas a prestar y pedir prestado pinturas al pastel no fijadas del siglo XVIII para exposiciones temporales; esto requiere que las obras se muevan internamente a mano o en carro y, a menudo, que se empaqueten en cajas para recorrer distancias por carretera o aire. Se ha afirmado, incorrectamente, que los problemas técnicos de transporte han sido solucionados (Cornwell, 2015).[5] Por ejemplo, un panel de grandes dimensiones en la entrada de la exposición de Jean-Etienne Liotard organizada en la Royal Academy de Londres (2017) declaraba: "Esta exposición incluye muchas pinturas al pastel cuya manipulación segura se ha garantizado gracias a los importantes avances en comprensión de las propiedades físicas de la técnica y a los avances en los métodos de transporte de arte".

[5] Jeffares, 2017, para mayor información

know the exact mechanisms of pastel bonding and degradation. Unfortunately, there is no growing collective knowledge of the real risks encountered for the following reasons. Specific information has not been gathered describing the adopted guidelines and methods followed in each instance of movement or travel. The damage actually observed and other recent experiences of pastels transported in-house and to and from external exhibition venues have not been shared. Finally, the protocols adhered to and the data generated by monitoring equipment have not been consistent across the field; for example, measurements from shock meters used to monitor conditions when transporting pastels have not been readily comparable, in part due to incompatible software, while vibrations have not been measured.

Nevertheless, recognition of the fact that exhibition presents some risk to the stability of unfixed eighteenth-century pastels has encouraged a recent increase in research and testing. Guided by a risk-management approach, researchers have considered the best types of glazing to eliminate the possibility of direct contact with the surface of the pastel or the raising of a static charge, the long-term stability of antistatic coatings, systems and packaging formats for pastels held under tension on strainers, the safest type of backing board, the most effective damping materials, optimal crate and trolley designs to minimise vibration, the best orientation during travel (vertical, forty-five degrees or horizontal) and they have attempted to identify allowable vibration limits. In summary, these investigators have attempted to find the safest way to avoid or reduce shock and vibration in storage, exhibition and transport.[6] These concerns were reviewed by an international group of

Ninguna publicación posterior ha apoyado ninguna afirmación de mejora. De hecho, todavía no conocemos los mecanismos exactos de adhesión del pastel y de su degradación. Desafortunadamente, no existe un mayor conocimiento colectivo de los riesgos reales encontrados por las siguientes razones. No se ha recopilado información específica que describa las pautas y métodos adoptados en cada momento del traslado o viaje. De hecho, no se ha hecho público el daño observado y otras experiencias recientes sobre pasteles transportados dentro, y desde y hacia, eventos de exposiciones externas. Por último, los protocolos empleados y los datos generados por el equipo de monitorización no han sido consistentes en la disciplina; por ejemplo, las mediciones de los medidores de impacto utilizados para monitorizar las condiciones cuando se transportan pasteles no han sido fácilmente comparables, en parte debido a un software incompatible, además de que no se han medido las vibraciones.

No obstante, el reconocimiento del hecho de que la exposición presenta cierto riesgo para la estabilidad de los pasteles sin fijar del siglo XVIII ha alentado un aumento reciente de la investigación y los ensayos. Guiados por un enfoque de gestión de riesgos, los investigadores han considerado los mejores tipos de acristalamiento para eliminar la posibilidad de contacto directo con la superficie del pastel o la elevación de una carga estática, la estabilidad a largo plazo de las coberturas anti estática, los sistemas y formatos de empaquetado para pasteles que se encuentran tensados en bastidores, el tipo más seguro de traseras, los materiales de amortiguación más efectivos, los diseños óptimos de cajas y carros para minimizar la vibración, la mejor orientación durante el viaje (vertical, cuarenta y cinco grados u horizontal) y han tratado de identificar los límites de vibración permisibles. En resumen, estos investigadores han intentado encontrar la forma más segura para evitar o reducir los golpes y las vibraciones en el almacenamiento, la exposición y

[6] For damping materials and techniques: Lauchli et al., 2014; Bäschlin et al., 2011. For glazing recommendations: Vosskamp, 2013. For packaging and transport: Vosskamp, 2013; Esser, 2011; Saunders et al., 1999. For discussion of allowable vibration limits: Sauvage et al., 2018. Resonance effects, where objects vibrate at levels greater than the incoming vibration levels, are introduced by Wei, 2017, p. 4.

experts gathered at the National Gallery, London, in April 2018 (Sauvage et al., 2019). While it was agreed then that some progress had been made, much research and investigation remain to be done.

As Neil Jeffares (art historian, collector, and author of the online *Dictionary of Pastellists*), has pointed out, current research efforts focus on measuring the force required to dislodge particles from modern reconstructions of a 'typical' pastel; this model assumes that the damage to unfixed pastel images manifests itself in the displacement of individual particles, which may become visible along the lower frame rebate at some time after handling. However, the exact mechanism by which unfixed pastels deteriorate is still unknown. Fundamental studies are lacking in: the microstructure of pastel; the nature of the adhesion of the unfixed pastel particles and aggregates of particles to each other and to the primary paper support; and how such attachments fare on ageing. Research is required into the physical interlocking of particles with each other and with paper fibres, and the role of the chemical bonding and effects of van der Waals, electrostatic and other adhesion forces found in fine cohesive powders (Mingay, 2020).[7] Why was the structure not the first matter studied in the late twentieth century when the risks involved in handling and transporting pastels again came to the forefront? It is surely the basis for any further investigation.

Since few visual or technical studies of individual unfixed eighteenth-century pastel paintings have been published, only limited information is available; these studies are mostly descriptions of historical materials and pastellists' techniques based on informed close-looking and technical analysis which serve to place a single pastel or a group of works by an artist or school in the historical, cultural

[7] These issues are also dealt with by Jeffares, 2021, chapter V.

el transporte.[6] Estas preocupaciones fueron revisadas por un grupo internacional de expertos reunidos en la National Gallery de London en abril de 2018 (Sauvage et al., 2019). Si bien se acordó entonces que se había logrado algunos avances, aún queda mucha investigación por hacer.

Como Neil Jeffares (historiador de arte, coleccionista y autor de *Dictionary of Pastellists*), ha señalado, los esfuerzos de las investigaciones actuales se centran en medir cuánta fuerza es necesaria para que se desprendan las partículas en una reconstrucción moderna de un pastel "típico"; esta simulación asume que el daño a las imágenes en pasteles sin fijar se manifiesta en el desprendimiento de partículas individuales, que puede apreciarse en el borde inferior del marco tras su manipulación. Sin embargo, aún se desconoce el mecanismo exacto por el cual los pasteles sin fijar se deterioran. Faltan estudios relevantes sobre la microestructura del pastel, sobre la naturaleza de la adhesión de las partículas de pastel sin fijar y los agregados de partículas entre sí con el soporte de papel, y sobre cómo dichos agregados se comportarán durante el envejecimiento. Es necesario investigar el entrelazamiento físico de las partículas entre sí y con las fibras de papel, así como los enlaces químicos y los efectos de las fuerzas de van der Waals y otras fuerzas de adhesión electrostáticas que se encuentran en el polvo finamente cohesionado (Mingay, 2020).[7] ¿Por qué la naturaleza de los enlaces no fue el primer tema estudiado a finales del siglo XX cuando los riesgos de la manipulación y transporte de los pasteles volvieron a ser estudaidos? Seguramente, esa es la base para cualquier investigación futura.

Dado que se han publicado pocos estudios visuales o técnicos de pinturas al pastel sin fijar del siglo XVIII, solo

[6] Para materiales deteriorados y técnicas: Lauchli et al., 2014; Bäschlin et al., 2011. Para recomendaciones en coberturas: Vosskamp, 2013. Para empaquetado y transporte: Vosskamp, 2013; Esser, 2011; Saunders et al., 1999. Sobre límite de vibraciones permitidas: Sauvage et al., 2018. Efectos de resonancia, donde los objetos vibran a niveles mayores de los niveles de vibración entrante, introducidos por Wei, 2017, p. 4.

[7] Estos temas también son tratados por Jeffares, 2021, capítulo V.

and social context of the production of other eighteenth-century pastellists. Findings are measured against the primary documentary sources and focus on the preparation and use of supports, as well as the identification of the pigments and binders.[8]

Future Work

This information is fascinating and important but it does not provide the basis for understanding pastel bonding. Research is in its initial stages to determine the role played by fundamental mechanisms of adhesion. Once this has been assessed and modelled, the results may be applied to make modern reconstructions for expanded testing of the models (Mingay, 2020). Particle morphology and size, for example, influence adhesion forces (Tomas & Kleinschmidt, 2009). Eighteenth-century pastel particles may have been less finely ground and the sticks formed from them harder than modern pastels (Watrous, 1957, p. 113). Eighteenth-century pastellists sometimes combined dry pastel with watercolour and/or gouache within one work. In time, rarer eighteenth-century practices should be recognised and taken into account, such as the application of pastel as a 'wet paste', sometimes on top of a layer of dry pastel, to depict hard or precise objects and highlights (Jeffares, 2021; Shelley, 2005, p. 114).[9] Other considerations include a suitable

[8] Jeffares, 2021, chapter IV, summarizes scientific investigations undertaken to date. Shelley, 2005, pp. 106-110, describes the paper selected and its treatment as critical to the final effect of the pastel. Luquet, 2017 and Luquet, 2020 describe the brush application to the paper support by some artists of a granular overall coating prior to painting with pastel and the subtleties of J-B. Perronneau's use of parchment. Sauvage & Gombaud, 2015, describe J-E. Liotard's painting process and compare his use of inorganic pigments, identified through analysis, with information about pigments recorded in the primary sources. Gombaud & Sauvage, 2016, add to those identifications the results of analysing a sampler of pastel colours produced by the eighteenth-century pastel maker, Bernard Stoupan. The amount of binder, being very small and aged, is difficult to identify even with scientific instrumental analysis, see Schultz & Petersen, 2011.

[9] Sauvage & Gombaud, 2015, pp. 42-43, Figs.11, 12.

se dispone de información limitada; estos estudios son en su mayoría descripciones de materiales históricos y de las técnicas al pastel, basados en la observación detallada y el análisis técnico que sirven para ubicar un solo pastel o un grupo de obras de un artista o escuela en el contexto histórico, cultural y social de la producción de otros artistas que pintaban al pastel en el siglo XVIII. Los hallazgos se comparan con las fuentes documentales primarias y se centran en la preparación y uso de soportes, y en la identificación de pigmentos y aglutinantes.[8]

Trabajo futuro

Esta información es fascinante e importante, pero no proporciona la base para comprender la adhesión de los pasteles. La investigación para determinar el papel jugado por los mecanismos de adhesión fundamentales es muy preliminar. Una vez que se ha evaluado y modelado, los resultados se podrían usar para realizar reconstrucciones modernas y ampliar el estudio de los modelos (Mingay, 2020). La morfología y el tamaño de las partículas, por ejemplo, influyen en las fuerzas de adhesión (Tomas y Kleinschmidt, 2009). Es posible que las partículas de pastel del siglo XVIII se hayan molido menos finamente y las barras resultantes sean más duras que los pasteles modernos (Watrous, 1957, p. 113. Los pasteleros del siglo XVIII a veces combinaban el pastel seco con acuarela y/o gouache en una sola obra. Con el tiempo, deberían reconocerse y tenerse en cuenta prácticas más raras del siglo XVIII, como la aplicación

[8] Jeffares, 2021, capítulo IV, resume las investigaciones científicas llevadas a cabo hasta la fecha. Shelley, 2005 pp.106-110, describe el papel seleccionado y sus tratamientos como algo crítico para el efecto final del pastel. Luquet, 2017 y Luquet, 2020 describe la aplicación a pincel de una capa granulada sobre el papel por algunos artistas, previo a pintar con pasteles y sutilezas de J-B. El uso de pergamino de Perronneauç. Sauvage y Gombaud, 2015, describe el proceso de pintado de J-E. Liotard y lo compara con su uso de pigmentos inorgánicos, identificados por medio de análisis, con información sobre los pigmentos documentados en las fuentes primarias. Gombaud y Sauvage, 2016, añade a esas identificaciones los resultados de analizar una muestra de color pastel producida por el pastelero del S. XVIII, Bernard Stoupan. La cantidad de ligante, siendo muy pequeña y envejecida, es difícil de identificar incluso con instrumental específico de análisis, véase Schultz y Petersen, 2011.

paper support for reconstructions, how to hold the paper under tension, and the role of the underlying canvas.[10]

Although a major complication of using modern samples for testing would appear to be that they address classes of objects (in this case unfixed pastels), it is precisely by gaining an understanding of classes of objects that individual cases can be examined (Sauvage, 2020). Variation in materials and techniques from artist to artist and work to work means that it is assumed that each surviving eighteenth-century pastel is unique. Since the history of a specific object and its inherent weaknesses cannot be determined, it would be challenging to predict if a particular object would be safe under vibration limits determined for a broader class (Wei, 2017). Low risk does not mean no risk; Bill Wei, Cultural Heritage Laboratory, Amsterdam, claimed that requiring no risk and no damage due to vibrations is 'an unrealistic requirement' for cultural heritage objects (Wei, 2017). What then, ethically, is acceptable damage? Defining acceptable damage may mean allowing damage as long as it is not visible to the human eye. An attempt to determine acceptable vibration conditions (strength and duration) for pastel transport based on what is detectable by the human eye and given the possibility of build-up of invisible damage leading to eventual failure, is described in the literature (Sauvage et al., 2017). Understanding the role of particle morphology, molecular interactions, interparticle adhesion forces and external forces at play will enrich and focus such research.

Current efforts do not clarify how the shocks and vibrations measured by conservators during handling and travel affect pastels visually over the

[10] Sauvage, 2017, notes the reconstruction by a contemporary papermaker of an eighteenth-century pastel paper support and describes a method of simulating its tensioning.

del pastel como una "pasta húmeda", a veces sobre una capa de pastel seco, para representar objetos duros o precisos y toques de luz. (Jeffares, 2021; Shelley, 2005, p. 114).[9] Otras consideraciones incluyen un soporte de papel adecuado para reconstrucciones, cómo mantener el papel bajo tensión y la función del lienzo subyacente.[10]

Aunque una de las principales complicaciones del uso de muestras modernas para las pruebas es que puede parecer que establecen clases de objetos (en este caso pasteles sin fijar), es precisamente el entender las clases de objetos lo que permite abordar los casos individuales (Sauvage, 2020). La variación en los materiales y técnicas de un artista a otro y de una obra a otra significa que se asume que cada pastel que ha sobrevivido del siglo XVIII es único. Dado que no se puede determinar la historia de un objeto específico y sus debilidades inherentes, sería difícil predecir si un objeto en particular estaría seguro bajo los límites de vibración determinados para una clase más amplia (Wei, 2017). Un riesgo bajo no significa que no haya riesgo; Bill Wei, investigador del Cultural Heritage Laboratory de Amsterdam, afirmó que pretender la ausencia de riesgos y de daños debido a las vibraciones es "un requisito poco realista" para los objetos culturales (Wei, 2017). ¿Qué es, entonces, éticamente, deterioro aceptable? Definir daño aceptable puede significar permitir daño siempre que no sea visible para el ojo humano. En la literatura se describe un intento para determinar las condiciones de vibración aceptables (fuerza y duración) para el transporte de pasteles basándose en lo que es detectable por el ojo humano y la posibilidad de acumulación de daños invisibles que conducen al deterioro final (Sauvage et al., 2017). Entender el rol de la morfología de las partículas, las interacciones moleculares, la fuerza de adhesión entre partículas y las fuerzas externas en juego enriquecerá y centrará dicha investigación.

[9] Sauvage & Gombaud, 2015, pp. 42-43, Figs.11, 12.

[10] Sauvage, 2017, toma nota de la reconstrucción de un soporte de papel pastel del siglo XVIII por un fabricante de papel contemporáneo y describe un método para simular su tensado.

long term. Still to be accounted for is a subtle but evident dulling of the *fleur* or luminosity of the pastel surface after travel which has been subjectively assessed, apparently unaccompanied by pigment loss; this suggests an overall and irreversible reorientation of the pastel particles which shifts the angle of reflection of light from the surface (Jeffares, 2021). Does shaking a pastel (sample) result in observable change in orientation at the microscopic level when no particles actually fall?

Given the importance of the surface *fleur* for the eighteenth-century viewer, the possibility that such a shift in surface aesthetics may take place raises concerns about allowing these objects to travel. To date no clear link has been established between research into mitigating shock and vibration by reducing measurable parameters and the actual mechanisms of debonding and degradation (Jeffares, 2021). Until we have the relevant scientific information to make an informed decision, it would be more respectful of these vulnerable works to minimise movement and handling. This would then allow the preservation of the soft, matte, velvety surfaces that captivated their eighteenth-century audiences and, increasingly, art lovers today (Burns, 2016. p. 22).

Conclusions

This essay presents a problem of which the conservation field is well aware but which is only beginning to be investigated. There are many unanswered but basic questions. Has recent increased handling actually increased the vulnerability (loss of adhesion) of 'unfixed' pastels on paper supports? Or has the passage of time already taken its toll, leaving what we see today, an entity perhaps aesthetically changed but physically more stable? Can particles be disarranged, remaining in situ but, with

La investigación actual no aclara cómo los impactos y vibraciones medidos por los conservadores-restauradores durante la manipulación y el transporte afectan visualmente a largo plazo a los pasteles. Aún debe tenerse en cuenta una atenuación sutil pero evidente de la *fleur* o luminosidad de la superficie del pastel después de viajar, algo que se ha evaluado subjetivamente, aparentemente sin ir acompañado de pérdida de pigmento; esto sugiere una reorientación general e irreversible de las partículas del pastel que cambia el ángulo de reflexión de la luz en la superficie (Jeffares, 2021). ¿Hacer vibrar un pastel (una muestra) da como resultado un cambio observable en la orientación a nivel microscópico cuando en realidad no se desprenden partículas?

Dada la importancia de la *fleur* de la superficie para el espectador del siglo XVIII, la posibilidad de que se produzca un cambio de este tipo en la estética de la superficie plantea preocupaciones acerca de permitir que estas obras viajen. Hasta la fecha, no se ha establecido un vínculo claro entre la investigación para mitigar el impacto y la vibración mediante la reducción de los parámetros medibles y los mecanismos reales de disgregación y degradación (Jeffares, 2021). Hasta que no tengamos la información científica relevante para tomar una decisión informada, sería más respetuoso minimizar el transporte y la manipulación de estas obras vulnerables. Esto permitiría entonces preservar las superficies suaves, mate y aterciopeladas que cautivaron a su público del siglo XVIII y, cada vez más, a los amantes del arte de hoy (Burns, 2016. p. 22).

Conclusiones

Este ensayo presenta un problema del que el área de la conservación-restauración es muy consciente pero que, hasta la fecha, no está siendo investigado. Hay muchas preguntas imprescindibles sin respuesta. ¿Ha aumentado la vulnerabilidad (pérdida de adherencia) de los pasteles "sin fijar" sobre soportes de papel debido a la

a reorientation of pastel facets, be changed in their luminosity, in the way they reflect light? There may be other causes of changes to and degradation of the pastel layer. This research has not been undertaken and yet it would appear to be the necessary first step to determine how best to care for the unique cultural heritage preserved in unfixed eighteenth-century pastel portrait paintings.

Acknowledgements

Neil Jeffares, Valérie Luquet, Astrid Reuter, Leila Sauvage, Charlotte Mingay, Paul Marcon, Rosaleen Hill, and the Editors.

creciente manipulación actual? ¿O el paso del tiempo ya se ha cobrado su precio, dejando lo que vemos hoy, una entidad quizás cambiada estéticamente, pero físicamente más estable? ¿Se pueden desordenar las partículas, permaneciendo *in situ*, pero cambiando su luminosidad, en la forma en que reflejan la luz, con una reordenación de la apariencia del pastel? Puede haber otras causas de cambios y degradación de la capa de pastel. Esta investigación no se ha llevado a cabo y, sin embargo, parece ser el primer paso necesario para determinar la mejor manera de cuidar el patrimonio cultural único conservado en pinturas de retratos al pastel sin fijar del siglo XVIII.

Agradecimientos

Neil Jeffares, Valérie Luquet, Astrid Reuter, Leila Sauvage, Charlotte Mingay, Paul Marcon, Rosaleen Hill y los editores.

References | Bibliografía

Ashley-Smith, J. (2018). 'Challenges of managing collection environments', *Conservation Perspectives, The Getty Conservation Institute*, *33*(2). Retrieved from https://getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/33_2/feature.html

Baetjer, K., Shelley, M. (2011). 'Pastel portraits, images of 18th-century Europe', New York, *The Metropolitan Museum of Art Bulletin*, *68*(4).

Baschlin, N., Lauchli, M., Fankhauser, T. (2011). 'Backing Boards and Glazing on Paintings: Their Damping Capacity in Relation to Shock Impact and Vibration', *Preprints, ICOM C-C, 16th Triennial Conference Preprints, Lisbon, 2011*, J. Bridgeland, C. Antomarchi, eds., Paris: ICOM CC.

Burns, T. (2016). 'Matte surfaces: meaning for audiences of 18th-century pastel portraits and the implications for their care today', *Kermes*, *101-102*, 17-23.

Cornwell, T. (2015). 'Edinburgh and London host major shows despite "no fly rule" for pastels', *The Art Newspaper*, *9* July 2015. Retrieved from https://www.theartnewspaper.com/news/conservation/157739

Esser, K. (2011). 'Art-works with an Unfixed Paint Layer on Paper; Guidelines for Handling and Transport', *Journal of Paper Conservation*, *12*(2), 3-24.

Getty Museum, J. Paul. (2020). Online catalogue. Retrieved from https://getty.edu/art/collection

Gombaud, C., Sauvage, L. (2016). 'Liotard, Stoupan and the colours available to 18th-century European artists', *Sources for Art Technology: Back to Basics*, S. Eyb-Green, J. Townsend, K. Pilz, S. Kroustallis, I Van Leeuwen, eds., London: Archetype, 115-123.

International Group of Exhibitions Organizers (Bizot Group). 1995, revised 2005. *General Principles on the Administration of Loans and Exchange of Works of Art between Museums*, 'Loan of Pastels', Paris.

Jeffares, N. (2020). *Prolegomena to 'Pastels and Pastellists'*. Retrieved from https://www.pastellists.com

Lauchli, M., Baschlin, N., Hoess, A., Fankhauser, T., Palmbach, C., Ryser, M. (2014) 'Packing Systems for Paintings: Damping Capacity in Relation to Transport-Induced Shock and Vibration', *Preprints, ICOM C-C, 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 2014*, J. Bridgeland, ed., Paris: ICOM, art. 1307.

Levey, M. (1980). *Painting in 18th-Century Venice*, 2nd ed., Oxford: Phaidon.

Luquet, V. (2017). 'Apports de la restauration et de l'histoire des techniques à la connaissance de la pratique du pastel par Perronneau'. In *Jean-Baptiste Perronneau, Portraitiste de génie dans l'Europe des Lumières*, Orléans: Musée des Beaux Arts, 53-57.

Luquet, V. (2020). Written communication, June 4, 2020.

Mingay, C. (2020) Written communication, Dec. 8, 2020.

Norville-Day, H., Townsend, J., Green, T. (1993). 'Degas pastels: problems with transport, examination and analysis of materials', *The Conservator*, *17*, 46-55. https://doi.org/10.1080/01410096.1993.9995074

Piles, R. de. (1989). *Cours de peinture par principes* (1708), Paris: Gallimard.

Saunders, D., Slattery, M., Goddard, P. (1999). 'Packing Case Design and Testing for the Transportation of Pastels,' *Preprints, ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting, Lyon, 1999*, J. Bridgeland, ed., London: James & James, 100-105.

Sauvage, L., Gombaud, C. (2015). 'Liotard's pastels: techniques of an 18th-century pastellist', H. Evans, K. Muir, eds., *Studying 18th-Century Paintings and Works of Art on Paper: CATS Proceedings, II*, London: Archetype, pp.21-45.

Sauvage, L., Wei, B., Martinez, M. (2017). 'Transport of pastel paintings: fatigue damage due to vibrations', talk given at the *Eastern Analytical Symposium Science Session: Vibration Science and Technology for Cultural Heritage*, Plainsboro, NJ, Nov. 14-15, 2017. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/326677999

Sauvage, L., Wei, W. (Bill), Martinez, M. (2018). 'When Conservation Meets Engineering: Predicting the Damaging Effects of Vibrations on Pastel Paintings,' *Studies in Conservation*, *63*(sup. 1). https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1504444

Sauvage, L., Stratis, H., Harrison, L. (2019). "Pastel roundtable," *Journal of Paper Conservation*, *19*(1), 33-35. https://doi.org/10.1080/18680860.2019.1580005

Sauvage, L. (2020). Written communication, June 21, 2020.

Schultz, J., Petersen, K. (2011). 'Antibody-based techniques to distinguish proteins and Identify sturgeon glue in works of art', *Proceedings of Symposium 2011 - Adhesives and Consolidants for Conservation Research and Applications*, 17-21 October 2011, Ottawa: Canadian Conservation Institute, pp.1-13.

Shelley, M. (2005). 'Pastelists at work: two portraits at the Metropolitan Museum by Maurice Quentin de la Tour and Jean Baptiste Perronneau', *Metropolitan Museum Journal*, *40*, 105-119. https://doi.org/10.1086/met.40.20320647

Shelley, M. (2011). 'Painting in the dry manner: the flourishing of pastel in 18th-century Europe', in K. Baetjer & M. Shelley (Eds.). *Pastel Portraits: Images of 18th-century Europe*, *68*(4), 4-56. New York: The Metropolitan Museum of Art.

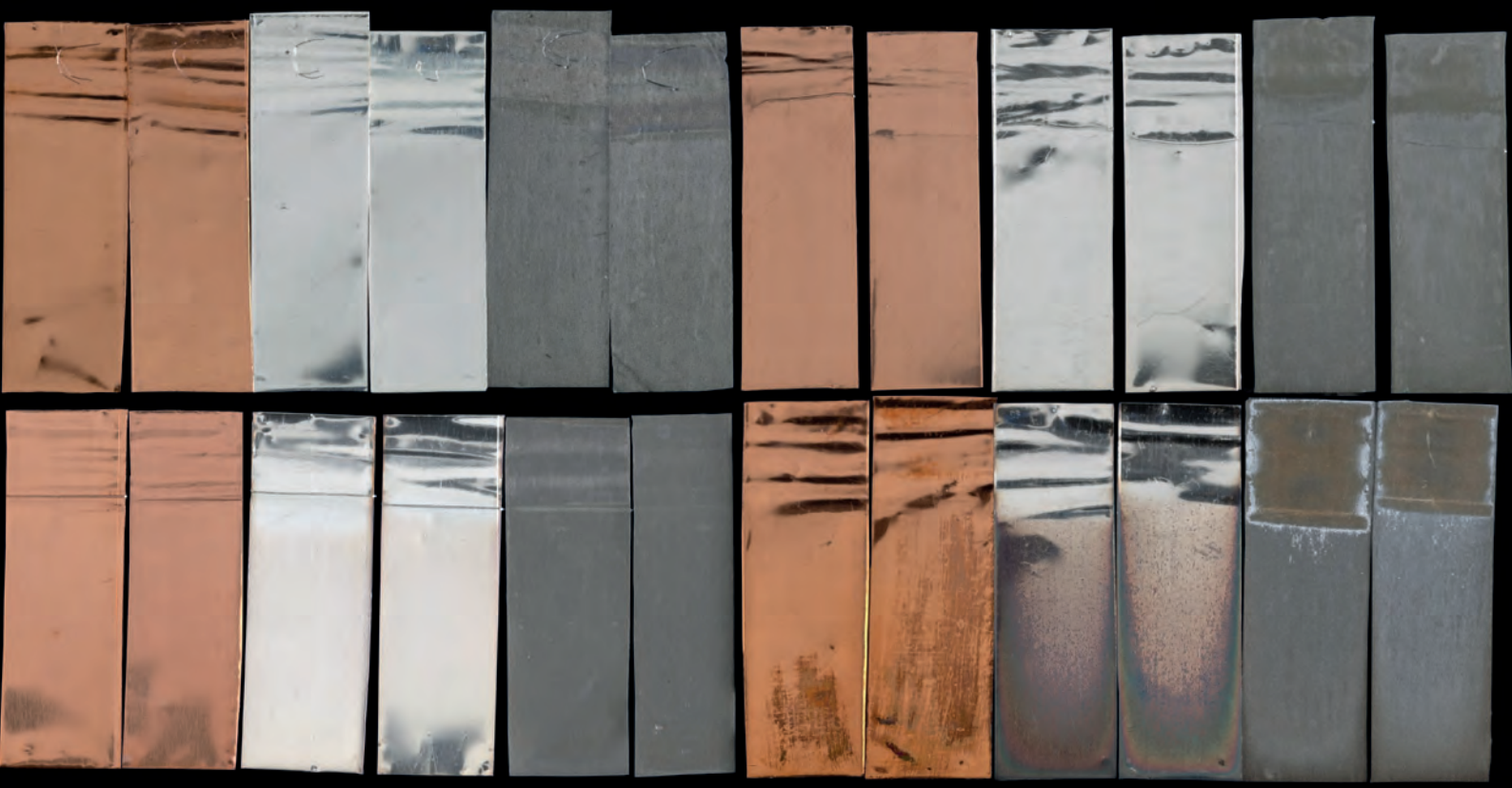
Tomas, J., Kleinschmidt, S. (2009). 'Improvement of Flowability of Fine Cohesive Powders by Flow Additives', *Chemical Engineering and Technology*, *12*(10), 1470-1483. https://doi.org/10.1002/ceat.200900173

Vosskamp, F. (2013), 'Preservation of Pastels: A Comparative Study on Museum Preservation Practice in France, Germany and Austria,' *Restaurator*, *34*, 45-66. https://doi.org/10.1515/res-2013-0004

Watrous, J. (1957). *The Craft of Old Master Drawings*, Madison, WI: University of Wisconsin Press.

Wei, W. (2017). 'Vibration research and testing: what was the question?', article based on a talk presented at the *Eastern Analytical Symposium, Conservation Science Session: Vibration Science and Technology for Cultural Heritage*, Plainsboro, NJ, Nov. 14-15, 2017. Retrieved from https://www.academia.edu/35757463

Wittkower, R. (1973). *Art and Architecture in Italy: 1600-1750*, 3rd rev. ed., Harmondsworth and Baltimore: Penguin Books.



Editorial
UPV