

**ESTUDIO DE LOS PIGMENTOS DE LOS CAPITULES
DE LA SALA DE DOÑA PETRONILA DEL PALACIO REAL DE HUESCA
(MUSEO DE HUESCA)
MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X PORTÁTIL (pXRF)**

STUDY OF THE PIGMENTS ON THE CAPITALS IN THE DOÑA PETRONILA HALL
OF THE ROYAL PALACE OF HUESCA (HUESCA MUSEUM)
USING PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE (pXRF)

Pablo Martín Ramos

LICOPCYL
(Laboratorio de Investigaciones sobre Conservación del
Patrimonio de Castilla y León)
Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias
Universidad de Valladolid
pmr@uba.es
<https://orcid.org/0000-0003-2713-2786>

José Antonio Cuchí Oterino

Universidad de Zaragoza
Escuela Politécnica Superior de Huesca
cuchi@unizar.es
<https://orcid.org/0000-0002-8561-1964>

Recepción: 06-07-2026. Aceptación: 26-08-2026
Publicación on-line: 01-09-2026

RESUMEN: Se estudia mediante espectrometría no invasiva de fluorescencia de rayos X portátil (pXRF) la policromía de ocho capiteles de la Sala de Doña Petronila del Palacio Real de Huesca (Museo de Huesca). Se infiere albayalde en blancos, carnaciones y mezclas; minio en rojos y naranjas; y un óxido amarillo de plomo mezclado con ocre en amarillos. Los azules y verdes contienen cobre, compatible con azurita, malaquita u otros verdes de cobre. Hay ocre de hierro en el cabello del ángel y la carnación del diablo; en otros amarillos, la señal de hierro no se distingue de la del soporte. En zonas oscuras se detecta mercurio, compatible con cinabrio. El arsénico no corresponde a un pigmento propio. El predominio del plomo y la coincidencia de calcio y azufre sugieren una preparación de yeso aplicada en seco, pero no permiten identificar el aglutinante. El análisis multivariante distingue cuatro familias: pigmentos de plomo, verdes/azules de cobre, ocre de hierro y zonas con mercurio.

Palabras clave: Románico aragonés; Albayalde; Minio; Azurita; Quimiometría composicional.

ABSTRACT: The polychromy of eight capitals in the Doña Petronila Room of the Royal Palace of Huesca (Huesca Museum) was studied using non-invasive portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF). White lead is inferred in whites, flesh tones and mixtures; red lead in reds and oranges; and a yellow lead oxide mixed with ochre in yellows. Blues and greens contain copper, consistent with azurite, malachite or other copper greens. Iron ochres occur in the angel's hair and the devil's flesh tone; in other yellows, the iron signal cannot be distinguished from that of the substrate. Mercury is detected in dark areas, consistent with cinnabar. Arsenic does not represent a distinct pigment. The predominance of lead and the co-occurrence of calcium and sulphur suggest a gypsum ground applied in a dry technique, but the binder cannot be identified. Multivariate analysis distinguishes four groups: lead pigments, copper greens/blues, iron ochres and mercury-bearing areas.

Keywords: Aragonese Romanesque; White lead; Minium; Azurite; Compositional chemometrics.

Cómo citar este artículo / How to cite this article: Martín Ramos, P. y Cuchí Oterino, J. A. (2026). Estudio de los pigmentos de los capiteles de la Sala de Doña Petronila del Palacio Real de Huesca (Museo de Huesca) mediante fluorescencia de rayos X portátil (pXRF). *Salduie* 26.2: 1-17. https://doi.org/10.26754/ojs_salduie/sald.202621350

1. INTRODUCCIÓN

La pintura sobre capiteles románicos es un tema de interés, por cuestiones artísticas, históricas, de simbología y de restauración. El tema ha generado en las últimas décadas abundante bibliografía científica. Ver, por ejemplo, Laborde Marqueze *et al.* (1996); VV. AA. (2004); Andreuccetti (2009); Sáenz-López Pérez (2014); Cortazar García de Salazar y Sánchez Ledesma (2017). No hay muchos ejemplos en Aragón. García Omedes (s. f.) señala algo de pigmento rojizo en una trinidad de la colegiata de Alquézar. Quizás el conjunto aragonés de capiteles pintados más completo es el de los capiteles de la Sala de Doña Petronila.

La Sala de Doña Petronila (Fig. 1) se encuentra en el torreón del antiguo Palacio Real de Huesca (residencia de los reyes de Aragón tras la conquista de la ciudad por Pedro I en 1096). El edificio tuvo una compleja historia. Además de palacio real en el

medievo, fue sede de la Universidad de Huesca, cuartel e incluso prisión en épocas bélicas, así como Instituto de Enseñanza media. Hoy es sede del Museo de Huesca. El edificio, en conjunto, ha sido objeto de diversas modificaciones y restauraciones. Una de las últimas fue la del arquitecto Manuel Lorente Junquera (Ruiz 2017), quien actuó sobre la techumbre de la sala de Doña Petronila. Este recinto fue archivo durante años, primero de la Universidad Sertoriana y luego del Instituto de Enseñanza media (Generelo 2019). Incluso se empleó como panteón temporal de los restos de Ramiro II (Broto 1957) con motivo del homenaje en un aniversario. Por ello, las esculturas de sus capiteles probablemente nunca estuvieron a la intemperie y han conservado restos de la policromía.

La sala, en su día capilla del palacio, ha atraído el interés de investigadores como Martín (2007) y Pérez-Valcárcel y Pérez Palmero (2021). Sus capiteles historiados, esculpidos en arenisca, desarrollan

Figura 1. Vista general del ábside con la zona de capiteles historiados en la sala de Doña Petronila. (Museo de Huesca)



un ciclo de la infancia de Cristo (Anunciación y Visitación, Nacimiento, Anuncio a los pastores, Adoración de los Magos, Matanza de los Inocentes, Huida a Egipto) y las Tentaciones, y han sido estudiados desde el punto de vista iconográfico por Esco Samperiz, quien los data, por su factura escultórica, en el último tercio del siglo XII e identifica la sala con la capilla de San Nicolás donada en 1195 por Alfonso II al monasterio de Montearagón (Esco 1979). Este autor sitúa al escultor en la órbita del maestro de la iglesia de Santiago de Agüero y subraya como rasgo de gran relevancia para el presente trabajo el recurso sistemático a la pintura para «infundir vida» a las figuras (ojos, cejas, barbas y cabellos resueltos con trazos de color), de modo que la policromía no es un mero acabado, sino parte integrante de la obra.

El estudio material de esos pigmentos resulta, por tanto, pertinente tanto para la historia del arte como para la conservación del conjunto. El objetivo del presente trabajo es caracterizar los pigmentos de los capiteles de la sala de Doña Petronila mediante fluorescencia de rayos X (XRF). Esta es una técnica de caracterización ampliamente utilizada como paso previo a intervenciones de conservación y para el estudio material de obras de arte. Se trata de un método rápido y no destructivo que aporta información sobre los elementos químicos presentes y, con ello, sobre los pigmentos y preparaciones empleados, así como sobre eventuales intervenciones posteriores (Janssens et al., 2017). En su versión portátil (pXRF) permite campañas *in situ* en museos y monumentos sin contacto destructivo con la obra. Debe entenderse, no obstante, como una técnica de cribado, complementaria de otros análisis como la espectroscopía Raman, la difracción de rayos X, la toma de muestras para microscopía electrónica de barrido con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX) o la espectroscopía infrarroja (FTIR), únicos capaces de identificar fases cristalinas y compuestos orgánicos.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Objetos y puntos analizados

Se analizaron cuarenta puntos (Tabla 1) distribuidos sobre ocho capiteles de arenisca historiados (numerados 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 y 10 según la catalogación de trabajo, que comienza en el lateral de la izquierda mirando al ábside; los capiteles 5 y 6 no fueron ana-

lizados), el arco situado entre los capiteles 9 y 10, y dos sillares sin policromía (entre las columnas 9-10 y un sillar de arenisca no decorado y de apariencia fresca, entre las 3-4), empleados como referencia del soporte pétreo. Los motivos cubren la gama cromática del conjunto: carnaciones, blancos, rojos, naranjas, amarillos, azules, verdes, rosas, grises y negros, sobre figuras (ángel de la Anunciación, Virgen y San José, pastor, soldados y niños de la Matanza de los Inocentes, el diablo) y sobre elementos arquitectónicos pintados (fustes, cimacios, cornisas, arco). Las figuras 3 a 9 presentan algunos de los puntos medidos más representativos; los correspondientes al capitel 8 (punto 24), al arco (32-33) y a los dos sillares de referencia (38 y 40) no se recogen en ellas y se localizan mediante la descripción de la Tabla 1.

2.2. Instrumentación

Las medidas se realizaron con un espectrómetro de rayos X portátil NITON XL3t GOLDD+ (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). El instrumento está equipado con un tubo de rayos X de ánodo de plata (Ag) (voltaje máximo: 50 kV y corriente máxima: 200 μ A), un detector de deriva de área grande geoméricamente optimizado (GOLDD) y un detector de deriva de silicio de alto rendimiento (SDD) que proporciona una sensibilidad mejorada para elementos ligeros (Mg a S) en comparación con los detectores Si-PIN convencionales. El instrumento se operó en el modo «Mining», que utiliza un algoritmo de parámetros fundamentales (FP) calibrado para matrices geológicas complejas. Este modo emplea una secuencia específica de cuatro filtros de haz (Principal, Bajo, Alto y Ligero) para optimizar las condiciones de excitación en todo el rango de energía (0–50 keV). El tiempo de adquisición, repartido entre esos cuatro filtros, estuvo comprendido entre 60,1 y 64,1 s por punto (media 61,3 s). Se utilizó en todas las mediciones la apertura de colimador de 3 mm, que limita el área analizada a unos 7 mm² nominales.

Este equipo ofrece una metodología no invasiva que permite la rápida realización de análisis no destructivos sobre bienes culturales que no se pueden desplazar a un laboratorio (Fig. 2). El equipo determina la composición elemental con carácter semicuantitativo; los elementos de número atómico inferior al del magnesio (C, O, Na, etc.) quedan englobados en la fracción «Bal.», que es la diferencia



Figura 2. Análisis mediante pXRF en un capitel de la sala de Doña Petronila (Museo de Huesca).

hasta el 100 % no asignada a los elementos cuantificados (fundamentalmente oxígeno y elementos ligeros) y que no constituye, por tanto, una medida de materia orgánica. La técnica no detecta los componentes orgánicos (aglutinantes, negros de carbón, lacas y colorantes) ni la estequiometría de los compuestos, y su señal integra, en capas finas, las capas inferiores y el soporte. Debe tenerse además en cuenta que, en matrices ricas en plomo, las líneas Pb L α (10,55 keV) y Pb M α (2,35 keV) se solapan, respectivamente, con las de As K α (10,54 keV) y S K α (2,31 keV), lo que puede traducirse en sobreestimaciones (o incluso en falsos positivos) de arsénico y azufre proporcionales al contenido de plomo (Adlington et al., 2020).

El programa del equipo proporciona, junto a cada concentración, la incertidumbre de recuento asociada (2σ), cuyos valores medianos se recogen en la última fila de la Tabla 1; las concentraciones que el algoritmo informa por debajo del límite de detección se indican como <LOD y no se sustituyen por ceros. La incertidumbre relativa mediana es del 1-4 % para los componentes mayoritarios (Ba., S, Ca, Si y Pb), del 6-7 % para Fe, K, Hg y As, y superior al 50 % para Mn y Zn, elementos que quedan por debajo del

límite de detección en 18 y 33 de los cuarenta puntos, respectivamente. Los resultados son, pues, indicativos y deben interpretarse con prudencia (Bezúr et al., 2020; Nicola et al., 2026).

2.3. Tratamiento de los datos

Los resultados elementales se recogen en la Tabla 1. Para la caracterización conjunta, las concentraciones de los elementos cromóforos (Pb, Cu, Fe, As, Hg, Mn y Zn) se transformaron mediante la razón logarítmica centrada (CLR), tras sustituir cada valor por debajo del límite de detección por 0,65 veces el mínimo detectado del elemento correspondiente y reescalar el resto de la composición (reemplazo multiplicativo; Martín-Fernández et al., 2003), y se sometieron a un análisis de componentes principales (ACP) sobre la matriz de covarianzas y a un agrupamiento jerárquico (enlace de Ward, variante ward.D2, sobre la distancia de Aitchison). Se evaluó además la correlación entre arsénico y plomo y, para los azules y verdes, el criterio de cribado de aerinita $\ln(\text{Fe/Si})$ de Manso et al. (2026). Para comprobar que el resultado no depende de la elección de variables, el ACP y el agrupamiento se repitieron con cuatro conjuntos: el completo; uno sin arsénico, elemento cuya señal es redundante con la del plomo según se expone más adelante; otro sin manganeso ni cinc, próximos o por debajo del límite de detección en la mayor parte de los puntos; y un cuarto restringido a Pb, Cu, Fe y Hg. Los cuatro grupos resultantes son idénticos en los cuatro casos (índice de Rand ajustado = 1,00) y las matrices de distancia de Aitchison se correlacionan con la del conjunto completo con $r \geq 0,97$. La estructura de grupos descansa, por tanto, sobre Pb, Cu, Fe y Hg, y no se ve afectada ni por la interferencia As-Pb ni por las variables próximas al límite de detección. El tratamiento estadístico se realizó en R 4.5.1 (paquetes *compositions*, *ggplot2*, *ggrepel* y *dendextend*).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados elementales se presentan en la Tabla 1 y las asignaciones propuestas en la Tabla 2. Dado el carácter semicuantitativo de la técnica, las identificaciones se plantean como hipótesis razonadas a partir de la composición y de la ausencia significativa de ciertos elementos. Se proponen minerales y deri-



Figura 3. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 1 de la Sala de Doña Petronila
(Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com)



Figura 4. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 2 de la Sala de Doña Petronila.
(Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com).



Figura 5. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 3 de la Sala de Doña Petronila. (Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com).



Figura 6. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 4 de la Sala de Doña Petronila. (Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com).



Figura 7. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 7 de la Sala de Doña Petronila.
Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com).



Figura 8. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 9 de la Sala de Doña Petronila.
Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com).



Figura 9. Puntos analizados mediante pXRF en el capitel 10 de la Sala de Doña Petronila
(Imágenes cortesía de Antonio García Omedes / www.romanicoaragones.com).

vados metálicos en gran parte ya citados en el clásico texto de Cennino Cennini (Cennini 2009) y autores anteriores como Vitruvio. La medida duplicada de la túnica verde del pastor (puntos 21 y 22) da idea del margen con que deben leerse los valores absolutos: sobre el mismo motivo, el plomo pasa de 14,08 a 8,54 % y el cobre de 2,15 a 1,23 %, mientras que los elementos aportados por el soporte permanecen prácticamente constantes (Fe 0,45 y 0,46 %; Si 2,60 y 2,66 %). Esa dispersión no procede de la precisión instrumental, sino del espesor y del estado de conservación desiguales de la policromía, y afecta a la magnitud de las concentraciones, no a la identidad de los elementos detectados.

3.1. Soporte y preparación

Todas las medidas presentan una fracción no asignada elevada (Bal. 33-73 %) junto a valores altos de calcio (Ca 5-22 %) y azufre (S 4-26 %). Los dos sillares sin pintar (puntos 38 y 40) definen el soporte: arenisca con aluminosilicatos (Si 9,8-12,6 %; Al, K, Fe), calcio abundante y ausencia de plomo y cobre; presentan también azufre (S 10,2 y 12,4 %), lo que obliga a la cautela al interpretar este elemento. La coincidencia de calcio y azufre elevados en las zonas pintadas es compatible con la presencia de una fase cálcica sulfatada, que cabe relacionar con una preparación de yeso; ahora bien, la pXRF no identifica fases cristalinas ni permite distinguir una preparación original de los aportes del soporte o de los productos de alteración, y no puede descartarse que parte del azufre proceda de la sulfatación de la arenisca a lo largo del tiempo o, en los puntos más ricos en plomo, del solapamiento entre S K α y Pb M α ya señalado (Adlington *et al.*, 2020).

El empleo generalizado de pigmentos de plomo y el predominio del sulfato sobre el carbonato orientan, en conjunto, hacia una ejecución en seco sobre una preparación aglutinada, acorde con la práctica que los tratados medievales describen para la piedra policromada (Cennini 2009). La naturaleza del aglutinante y la de un eventual tapaporos no pueden establecerse a partir de estos datos: el valor de «Bal.» no constituye evidencia de materia orgánica, y su determinación requeriría técnicas específicas, como FTIR, GC-MS o el análisis proteómico, del mismo modo que la identificación de las fases inorgánicas exigiría espectroscopía Raman o difracción de rayos X.

3.2. Pigmentos de plomo (blancos, carnaciones, rojos, naranjas y amarillos)

El plomo es el elemento dominante de la paleta y aparece en concentraciones muy altas (hasta Pb 18 %). El blanco de la nariz de la Virgen (punto 5; Pb 11,5 %) es compatible con albayalde (blanco de plomo). Las carnaciones de las figuras (moflete del ángel (2), barbilla de la Virgen (6), carnación del soldado (28), túnica rosa (31)) son compatibles con una mezcla de albayalde y minio (Pb₃O₄) para el tono rosado. Los rojos y naranjas de los elementos arquitectónicos (fondo de columna (14), fuste naranja (18), manto del pastor (20), fuste rojo-naranja del capitel 9 (39)) presentan plomo elevado y hierro bajo, composición compatible con minio. Los amarillos parecen resueltos con un óxido amarillo de plomo (masicote/litargirio, PbO) mezclado con ocre (cuna del Nacimiento, 11; cimacio amarillo, 16; zona amarilla del manto de San José, 10). Por XRF no es posible distinguir entre minio, litargirio, masicote y albayalde, pues en todos ellos el único elemento detectable es el plomo; la diferenciación propuesta se apoya únicamente en el color observado y debe entenderse, por tanto, como hipótesis de trabajo y no como identificación mineralógica.

3.3. El arsénico y su relación con el plomo

El arsénico aparece en numerosos puntos (hasta As 3,3 %) y muestra una correlación muy fuerte con el plomo ($r = 0,88$; $0,93$ en escala logarítmica; $As \approx 0,11 \cdot Pb$; *vid.* Fig. 10 -gráfico As/Pb-), con una razón As/Pb notablemente constante en los puntos ricos en plomo (mediana 0,14; intervalo intercuartílico 0,11-0,16 en los veintisiete puntos con Pb > 4 %). Esta covariación admite dos lecturas. En XRF, la línea As K α (10,54 keV) queda solapada por la línea Pb L α (10,55 keV), de modo que, en matrices ricas en plomo, el arsénico puede sobreestimarse (o informarse como falso positivo) de forma proporcional al contenido de plomo (Adlington *et al.*, 2020); la constancia de la razón As/Pb aquí observada es precisamente el comportamiento esperable de esa interferencia. Alternativamente, y sin excluir lo anterior, el arsénico podría acompañar como impureza al mineral de plomo empleado, hipótesis verosímil en el contexto de las mineralizaciones pirenaicas (véanse, por ejemplo, los datos de pXRF de Oliván Esteban *et al.*, 2024). Discriminar entre ambas explicaciones exige-

ría el empleo de una técnica complementaria, por lo que en este trabajo no se atribuye el arsénico a una fase concreta. Lo que sí puede afirmarse es que no constituye un pigmento propio (oropimente As_2S_3 o rejalgar As_4S_4), pues no aparece con independencia del plomo, como cabría esperar de un sulfuro de arsénico. Queda así descartada la hipótesis preliminar del oropimente para los amarillos, que carecen además de la relación As/S propia de esos minerales.

- Pigmentos de cobre (azul y verdes)

El azul del manto del ángel (punto 3) contiene cobre en cantidad significativa (Cu 2,56 %), sin cobalto, composición compatible con un pigmento azul de cobre como la azurita (carbonato básico de cobre), mezclada con albayalde. La presencia de cobre, junto con el criterio de cribado de $\text{Cu} > 0,5 \%$ y $\ln(\text{Fe}/\text{Si})$ propuesto por Manso *et al.* (2026), no apoya que el componente azul principal de este punto sea la aerinita (un aluminosilicato exento de cobre cuyo cromóforo es el Fe^{3+}), si bien no cabe descartar su presencia en otros estratos que la medida no resuelve. Este mineral sí fue empleado en pinturas románicas aragonesas, como acreditan Pérez-Arantegui *et al.* (2013) y el propio trabajo de Manso *et al.* (2026).

Debe advertirse, no obstante, que en este conjunto el índice $\ln(\text{Fe}/\text{Si})$ resulta poco discriminante: los valores del azul y de los verdes (de -1,97 a -0,89) se solapan con los de los propios sillares de referencia (-1,35 y -2,37), porque tanto el hierro como el silicio proceden mayoritariamente de la arenisca; la valoración descansa, en consecuencia, sobre el contenido de cobre. Los verdes (mantos del ángel (4; Cu 4,2 %) y de San José (8; Cu 3,0 %), túnica del pastor (21-22), túnica de la mujer en la Matanza (35)) corresponden a pigmentos verdes de cobre, compatibles con malaquita o con verdigrís/resinato de cobre, indistinguibles entre sí por XRF. El cobre aparece igualmente, en menor proporción, en zonas oscuras sobre verde (9, 36) y en la «policromía negra» del niño (27), lo que sugiere negros no detectables por XRF aplicados sobre capas de verde de cobre.

- Ocre de hierro

La interpretación del hierro exige cautela, porque el propio soporte lo aporta en cantidad apreciable: los dos sillares de referencia presentan Fe 1,18 y 2,54 %. Tomando como criterio el enriquecimiento respecto del más férrico de los dos sillares, solo dos puntos lo superan con claridad y permiten postular un ocre de

hierro como pigmento: el pelo rojo del ángel (1; Fe 4,31 %, 1,7 veces ese valor) y la carnación del brazo del diablo (37; Fe 3,18 %, 1,25 veces). En los restantes amarillos atribuidos a ocre (las colchas del Nacimiento (12-13; Fe 1,89 y 2,10 %), la túnica del niño (26; Fe 1,06 %), el amarillo grisáceo del filo de la espada (34; Fe 1,93 %) y el amarillo del arco (33; Fe 0,80 %)) el hierro se sitúa dentro o por debajo del intervalo del soporte, con razones de 0,42 a 0,83 respecto de ese mismo sillar, de modo que la atribución descansa en el color observado y no en un enriquecimiento demostrable; se mantiene, en consecuencia, como hipótesis de baja confianza, y su verificación requeriría técnicas capaces de resolver la estratigrafía.

El caso del brazo del diablo (37) resulta especialmente significativo: a diferencia de las carnaciones de plomo de las restantes figuras, carece prácticamente de plomo (Pb 0,19 %) y presenta el segundo valor de hierro más alto del conjunto. Este contraste material podría interpretarse, en clave histórico-artística, como un modo de subrayar la condición del personaje, si bien tal lectura excede lo que los datos químicos permiten demostrar.

- Mercurio

Se detecta mercurio en varias zonas oscuras: la túnica negra del soldado (30; Hg 1,8 %), el fuste junto al anillo del capitel 4 (17; Hg 0,5 %) y el cimacio negro del capitel 7 (23; Hg 0,5 %), con indicios en la cornisa (15) y la túnica rosa (31). La presencia de mercurio es compatible con el uso de sulfuro de mercurio (HgS), denominado cinabrio en su variedad mineral y bermellón en la obtenida por vía artificial. La pXRF detecta el elemento, pero no determina la estructura cristalina ni el origen natural o sintético del compuesto, por lo que no permite optar entre ambas denominaciones. Los valores más bajos (puntos 15 y 31; Hg 0,08-0,25 %) deben tomarse como meros indicios, mientras que el punto 30 (Hg 1,79 %) constituye el caso mejor sustentado.

- Negros

Los negros no presentan cromóforo inorgánico, lo que resulta compatible con negros de origen orgánico (de carbón o de hueso) que la XRF no detecta; su presencia solo puede inferirse indirectamente a partir de la composición de las capas subyacentes (preparación de yeso y plomo): manto del pastor (19), línea de las escamas (25), motivo del arco (32), túnicas sobre verde (36). En algún caso el hierro algo más

alto podría sugerir un negro de hierro o un negro aplicado sobre ocre (línea de despiece de la Matanza, 24; Fe 2,02 %), si bien ese valor no se distingue del propio del soporte.

3.4. Caracterización multivariante

El ACP sobre los elementos cromóforos resume el 87,8 % de la variabilidad en dos ejes (96,8 % en tres; *vid.* Fig. 11 -ACP-). El primer eje (47,1 %) contrapone el plomo y el arsénico (variables mutuamente redundantes, según lo expuesto) al hierro, separando los pigmentos de plomo (carnaciones, rojos, naranjas, amarillos de plomo) de los ocre de hierro y los sillares; el segundo eje (40,7 %) está dominado por el cobre (carga -0,83) y aísla los verdes y el azul; el tercero, por el mercurio, individualiza las zonas con sulfuro de mercurio. El manganeso y el cinc, que quedan por debajo del límite de detección en 18 y 33 de los cuarenta puntos respectivamente (Tabla 1), no aportan información interpretable.

El agrupamiento jerárquico (*vid.* Fig.12 -dendograma-) reproduce estas familias en cuatro grupos bien definidos: pigmentos de plomo (puntos 2, 5, 6, 11, 14, 16, 18-20, 24, 25, 28, 29 y 32), verdes y azul de cobre (3, 4, 7-10, 21, 22, 26, 27, 35 y 36), ocre de hierro junto a los dos sillares de referencia (1, 12, 13, 33, 34, 37, 38 y 40) y zonas con mercurio (15, 17, 23, 30, 31 y 39). Esta partición es idéntica en los cuatro conjuntos de variables ensayados (véase Material y métodos), lo que muestra que no depende del arsénico ni de las variables próximas al límite de detección. La concordancia entre esta clasificación, basada solo en la composición, y la agrupación por color respalda la coherencia interna del conjunto de datos, aunque no constituye por sí misma una identificación mineralógica.

4. CONCLUSIONES

El estudio mediante pXRF de cuarenta puntos en los capiteles de la Sala de Doña Petronila apunta a una paleta románica dominada por los compuestos de plomo: compatibles con albayalde en blancos y carnaciones, con minio en rojos y naranjas, y con un óxido amarillo de plomo mezclado con ocre en los amarillos. Los azules y verdes son pigmentos de cobre, compatibles con azurita y con malaquita u otros verdes de cobre, sin que la técnica permita discrimi-

nar entre ellos. El hierro solo se enriquece de forma inequívoca respecto del soporte en el cabello del ángel y en la carnación del diablo, en contraste material con las carnaciones de plomo de las restantes figuras; en los demás amarillos la atribución a ocre no puede separarse del hierro propio de la arenisca. En varias zonas oscuras se detecta mercurio, compatible con sulfuro de mercurio. El arsénico está fuertemente correlacionado con el plomo; el solapamiento entre As K α y Pb L α impide decidir si esa covariación es un artefacto espectral o refleja una impureza del mineral de plomo, pero en ningún caso corresponde a un pigmento de arsénico.

El predominio de pigmentos de plomo y la coincidencia de calcio y azufre son compatibles con una preparación de sulfato cálcico aplicada en seco; la pXRF no permite, en cambio, identificar el aglutinante ni confirmar la naturaleza de la preparación. Estos resultados, no invasivos, ofrecen una base material para la interpretación histórico-artística del conjunto y para las decisiones de su restauración; su confirmación (azurita frente a otros azules de cobre, malaquita frente a verdigrís, formas de óxido de plomo) requeriría técnicas complementarias: espectroscopía Raman o difracción de rayos X para las fases cristalinas, y FTIR, GC-MS o análisis proteómico para los componentes orgánicos.

Los materiales aquí documentados son, en conjunto, los habituales de la policromía románica sobre piedra, y su variedad resulta menor que la registrada en el Pórtico de la Gloria (Cortazar García de Salazar y Sánchez Ledesma, 2017), comparación que debe tomarse con la cautela que imponen la diferencia de técnicas analíticas empleadas y la distinta escala de muestreo.

Agradecimientos

Se agradece al Museo de Huesca las facilidades brindadas para la realización del estudio, y al académico D. Antonio García Omedes (<https://www.romancoaragones.com>) la autorización para reproducir sus imágenes de elevada calidad. Los autores agradecen asimismo las observaciones y sugerencias de los dos revisores anónimos, que han contribuido a mejorar el manuscrito. El equipo de pXRF fue financiado mediante una Beca Leonardo a Investigadores y Creadores Culturales 2019 de la Fundación BBVA; la Fundación no se responsabiliza de las opiniones, comentarios y contenidos de este trabajo, que son responsabilidad exclusiva de sus autores. El trabajo no ha recibido ninguna otra ayuda específica

BIBLIOGRAFÍA

- Adlington, L. W., Gratuze, B., Schibille, N. (2020). Comparison of pXRF and LA-ICP-MS analysis of lead-rich glass mosaic tesserae. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34, 102603. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102603>
- Andreuccetti, P.A. (2009). *La policromia della scultura lapidea in Toscana tra XII e XV secolo*. Polistampa.
- Bezur, A., Lee, L., Loubser, M., Trentelman, K. (2020). *Handheld XRF in cultural heritage: a practical workbook for conservators*. Getty Conservation Institute.
- Broto Aparicio, S. (1957). Solemnnes honras fúnebres al rey Ramiro II y IX Pleno del Colegio de Aragón. *Argensola* 32: 337-344.
- Cennini, C. (2009). *Il libro dell'arte* (F. Frezzato, com.). Neri Pozza, Vicenza.
- Cortazar García de Salazar, M., Sánchez Ledesma, A. (2017). Estudio de la secuencia de policromía y de la composición de los materiales empleados en las decoraciones del conjunto escultórico del Pórtico de la Gloria de la catedral de Santiago de Compostela. En VV.AA. *La restauración del Pórtico de la Gloria. Catedral de Santiago de Compostela. Documentación, estudios y conservación. Informes y Trabajos: Excavaciones en el exterior*, 15, 2017: 121-181.
- Esco Sampérez, J. C. (1979). Iconografía de los capiteles de la Sala de Doña Petronila del Palacio Real de Huesca. *Argensola*, 87: 159-186.
- García Omedes, A. (s. f.). *Colegiata de Santa María la Mayor (Alquézar). Románico Aragonés*. <https://www.romanicoaragones.com/1-Sobrarbe/99024-Alquezar01.htm> [consulta: agosto de 2026].
- Generelo Lanaspá, J. J. (2019). El archivo de la Universidad Sertoriana de Huesca. *Boletín de la ANABAD*, 69(2): 175-206.
- Janssens, K., Van der Snickt, G., Vanmeert, F., Legrand, S., Nuyts, G., Alfeld, M., Monico, L., Anaf, W., De Nolf, W., Vermeulen, M., Verbeeck, J., De Wael, K. (2017). Non-invasive and non-destructive examination of artistic pigments, paints, and paintings by means of X-ray methods. En *Analytical Chemistry for Cultural Heritage* (pp. 77-128). Springer.
- Laborde Marqueze, A., Pérez-Guerra Salgado, J. J., Bouzas Abad, A. (1996). Estudio previo para la restauración del claustro románico del Monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos). En *XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales: Castejón [de la Plana]*. Octubre de 1996.
- Manso Alonso, J. A., Puértolas Clavero, M., Ayerbe-Lalueza, S., Martín Ramos, P., Cuchí Oterino, J. A. (2026). Portable X-Ray Fluorescence as a Proxy for Aerinite in Pigments of Medieval Alto Aragón Cultural Heritage. *Spectroscopy Journal*, 4(1), 1. <https://doi.org/10.3390/spectroscj4010001>
- Martin, T. (2007). Sacred in secular: sculpture at the Romanesque palaces of Estella and Huesca. En C. Hourihane (ed.), *Spanish Medieval Art: Recent Studies* (pp. 89-117). *Arizona Center for Medieval and Renaissance Studies / Index of Christian Art, Princeton University*.
- Martín-Fernández, J. A., Barceló-Vidal, C., Pawlowsky-Glahn, V. (2003). Dealing with zeros and missing values in compositional data sets using nonparametric imputation. *Mathematical Geology*, 35(3): 253-278.
- Nicola, M., Matullo, L., Marello, A., Mastrippolito, C., Gobetto, R. (2026). Portable XRF for paintings and metals authentication: a critical guide to some practical limitations and multi-technique integrations. *npj Heritage Science*, 14(1): 256.
- Oliván Esteban, M., Ruiz Ferrando, R., Ortas del Río, A., Borràs Tallada, J., Olomí Calderón, A., Gil Cruzans, M., Canudo Sanagustín, J. I., Fanlo González, I., Generelo Lanaspá, J. J., Martín Ramos, P., Cuchí Oterino, J. A. (2024). La minería del plomo en el valle de Bielsa: Mina Ana. Segunda parte. *Sobrarbe* 22: 40-70.
- Pérez-Arantegui, J., Pardos, C., Abad, J. L., García, J. R. (2013). Microcharacterization of a natural blue pigment used in wall paintings during the Romanesque period in northern Spain. *Microscopy and Microanalysis*, 19(6): 1645-1652.
- Pérez-Valcárcel, J., Pérez Palmero, V. (2021). Orientation of the churches in the hispanic medieval castles. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 21(2): 241-257. DOI: 10.5281/zenodo.5057566
- Ruiz Bazán, I. (2017). La restauración monumental en la provincia de Huesca durante el franquismo: actuaciones del arquitecto Manuel Lorente Junquera (1940-1970). *Argensola* 127: 307-328.
- Sáenz-López Pérez, S. (2014). Coloring the Middle Ages: Textual and Graphical Sources that reveal the importance of color in medieval sculpture. En A. Speer (ed.), *Zwischen Kunsthandwerk und Kunst: Die «Schedula diversarum artium»* (pp. 274-287). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110334821.274>
- VV. AA. (2004). *I colori del bianco. Policromia nella scultura antica*. De Luca Editori d'Arte, Roma.

nº	Capitel	Motivo	Pb	As	Cu	Fe	Hg	Mn	Zn	Ca	K	Al	P	Si	Cl	S	Bal
1	1	Pelo rojo ángel	0.24	0.04	<LOD	4.31	<LOD	<LOD	0.009	12.23	0.89	0.83	<LOD	4.38	0.27	3.52	73.0
2	1	Moflete ángel	8.42	1.05	<LOD	0.81	<LOD	0.043	<LOD	15.89	0.61	2.26	<LOD	5.91	0.73	16.56	47.4
3	1	Manto azul	5.35	0.76	2.56	0.78	<LOD	<LOD	<LOD	8.98	0.69	1.28	0.21	4.16	3.04	8.04	62.3
4	1	Manto verde	8.32	0.94	4.21	0.82	<LOD	<LOD	<LOD	11.91	0.74	1.97	0.28	5.91	1.20	6.65	56.7
5	2	Lateral nariz María, blanco	11.48	1.64	<LOD	0.65	<LOD	0.057	<LOD	9.47	0.50	1.37	0.27	4.50	1.39	12.64	55.8
6	2	Lateral barbilla María	7.14	1.23	<LOD	0.83	<LOD	0.064	<LOD	7.95	0.49	1.09	0.36	3.90	0.95	14.36	59.9
7	2	Manto de San José, verde	1.95	0.26	0.71	1.33	<LOD	<LOD	<LOD	17.67	0.47	0.90	0.10	3.24	0.29	19.85	52.7
8	2	Manto de San José, verdoso	7.98	0.78	2.99	0.78	<LOD	<LOD	<LOD	18.23	0.53	1.14	<LOD	2.75	0.50	21.13	42.7
9	2	Hombro izq. San José, negro	2.11	0.32	1.01	1.32	<LOD	<LOD	<LOD	13.45	0.44	1.27	0.07	4.88	0.81	15.67	58.4
10	2	Manto de San José, zona amarilla	7.29	0.67	1.86	0.98	<LOD	0.047	<LOD	15.85	0.41	0.93	0.07	2.47	0.81	21.49	46.8
11	3	Nacimiento, cuna amarilla	5.94	0.86	<LOD	1.10	<LOD	<LOD	<LOD	16.78	0.51	0.55	<LOD	2.26	0.36	20.54	50.9
12	3	Nacimiento colcha Niño, amarillo	0.10	0.01	<LOD	1.89	<LOD	<LOD	0.005	19.53	1.15	2.46	0.07	7.64	0.32	9.91	55.6
13	3	Colcha amarilla	0.20	0.03	<LOD	2.10	<LOD	0.041	<LOD	18.05	1.09	2.35	<LOD	6.66	0.24	14.75	54.2
14	4	Fondo rojo columna sobre cimacio	10.72	1.37	<LOD	0.50	0.01	0.043	<LOD	12.74	0.66	0.47	0.09	2.15	2.13	16.96	52.0
15	4	Columna cornisa hojas	5.55	0.87	<LOD	0.88	0.25	<LOD	<LOD	10.28	0.55	0.80	0.08	4.88	0.26	8.98	66.2
16	4	Cimacio amarillo	15.57	1.46	0.11	1.60	<LOD	0.062	<LOD	9.59	0.89	2.65	1.11	5.80	1.12	15.19	42.4
17	4	Fuste color negro junto anillo	17.98	2.23	<LOD	0.86	0.52	0.068	<LOD	11.61	0.60	0.93	0.28	3.63	0.34	8.82	51.8
18	4	Fuste naranja	14.32	1.95	0.01	0.67	0.01	0.056	<LOD	4.63	0.34	0.93	0.42	4.36	1.05	17.54	53.5
19	4	Pastor manto negruzco	5.82	0.64	<LOD	0.70	<LOD	0.042	<LOD	19.13	0.31	0.78	0.06	2.42	0.32	22.82	46.7
20	4	Manto pastor naranja	16.28	1.85	<LOD	0.46	0.01	0.048	<LOD	12.56	0.48	1.35	0.46	3.27	2.61	22.20	36.0
21	4	Túnica pastor verde	14.08	1.36	2.15	0.45	<LOD	<LOD	<LOD	17.13	0.35	0.74	<LOD	2.60	0.85	18.86	41.2
22	4	Túnica pastor verde (repetición del punto 21)	8.54	1.23	1.23	0.46	<LOD	0.033	<LOD	14.72	0.20	1.09	0.16	2.66	1.09	22.08	45.1

nº	Capitel	Motivo	Pb	As	Cu	Fe	Hg	Mn	Zn	Ca	K	Al	P	Si	Cl	S	Bal
23	7	Cimacio negro	4.87	1.01	<LOD	0.88	0.51	0.043	<LOD	13.30	0.60	1.33	0.29	5.36	0.26	11.87	59.3
24	8	Matanza de los Inocentes, negro, línea despiece	1.16	0.40	<LOD	2.02	<LOD	<LOD	0.004	15.96	0.66	1.77	<LOD	6.02	0.29	15.46	56.0
25	7	Línea negra divisoria dos escamas	4.53	1.05	<LOD	0.95	<LOD	0.038	<LOD	12.28	0.31	0.91	0.07	3.35	0.34	17.47	58.5
26	7	Ocre amarillo túnica niño descabezado y destroncado	4.98	0.88	0.35	1.06	<LOD	0.046	<LOD	14.53	0.71	1.90	0.11	5.88	0.38	14.97	53.9
27	7	Policromía negra niño	13.96	0.84	1.67	1.03	<LOD	0.057	<LOD	19.37	0.62	1.51	<LOD	3.74	0.22	21.03	35.5
28	7	Carnación soldado	10.31	1.30	<LOD	1.00	<LOD	0.048	<LOD	14.42	0.63	1.42	0.07	5.92	0.40	9.12	55.1
29	7	Pómulo soldado, gris	7.52	1.18	<LOD	0.79	<LOD	<LOD	<LOD	11.34	0.50	1.30	0.09	4.66	0.75	11.87	59.8
30	7	Túnica negra soldado	17.60	3.29	<LOD	0.70	1.79	0.104	0.037	8.49	0.50	1.85	0.64	4.68	0.68	26.18	32.7
31	7	Túnica rosa soldado	7.94	1.38	<LOD	0.74	0.08	0.039	<LOD	11.13	0.32	1.13	0.21	3.36	0.86	22.31	50.3
32	Arco 9-10	Arco: motivo geométrico negro fondo ocre amarillo	1.68	0.87	<LOD	0.50	<LOD	<LOD	<LOD	18.72	0.59	1.75	<LOD	4.85	0.81	15.93	54.0
33	Arco 9-10	Arco: motivo geométrico amarillo	0.03	0.20	<LOD	0.80	<LOD	<LOD	<LOD	20.12	0.62	1.62	<LOD	5.49	0.32	16.92	53.6
34	9	Filo espada, amarillo grisáceo	0.00	<LOD	<LOD	1.93	<LOD	<LOD	0.007	17.36	0.76	1.78	<LOD	7.19	0.15	14.31	56.2
35	9	Matanza, túnica verde mujer	3.44	0.61	0.76	0.85	<LOD	0.035	<LOD	14.57	0.41	1.43	0.16	4.28	0.45	17.65	55.1
36	9	Misma mujer, túnica negro sobre verde	6.24	0.98	0.76	0.71	<LOD	<LOD	<LOD	14.64	0.32	0.86	<LOD	3.01	0.49	18.75	53.1
37	10	Brazo carne diablo	0.19	0.04	<LOD	3.18	<LOD	<LOD	0.004	13.66	0.86	2.10	0.06	8.19	0.33	8.25	61.4
38	9-10	Sillar entre columnas 9 y 10, marca horizontal	0.01	0.00	<LOD	2.54	<LOD	0.037	0.011	15.11	1.07	2.31	<LOD	9.80	0.07	12.35	54.9
39	9	Fuste pigmento rojo naranja	9.10	1.58	0.01	0.56	0.02	0.034	<LOD	5.69	0.28	1.77	0.28	7.36	0.24	17.44	54.0
40	3-4	Sillar de arenisca de apariencia fresca entre columnas 3 y 4	<LOD	<LOD	<LOD	1.18	<LOD	<LOD	<LOD	22.00	0.54	1.38	<LOD	12.59	0.04	10.19	51.9
		Incertidumbre 2σ (mediana)	0.20	0.06	0.03	0.05	0.004	0.022	0.003	0.33	0.04	0.23	0.04	0.16	0.02	0.24	0.79

Tabla 1. Resultados de pXRF (NITON XL3t GOLDD+, modo «Mining», colimador de 3 mm, 60-64 s por punto), en % en peso. <LOD: por debajo del límite de detección. Bal.: fracción no asignada, obtenida por diferencia hasta el 100 %, que corresponde fundamentalmente al oxígeno y a los elementos más ligeros que el magnesio. Los puntos 38 y 40 son sillares de referencia. Los valores de Mn y Zn se expresan con tres decimales por su bajo nivel. La última fila recoge la incertidumbre de recuento (2σ) mediana que el equipo asocia a cada elemento; al escalar con la concentración, debe tomarse como orden de magnitud y no como un error constante.

nº	Capitel	Motivo	Color	Marcadores XRF (%)	Interpretación compatible	Grado de confianza
1	1	Pelo rojo ángel	Rojo	Fe 4.31	Ocre rojo (hierro)	Alta
2	1	Moflete ángel	Carnación	Pb 8.4; As 1.05	Pigmento de plomo compatible con albayalde + minio (carnación)	Media-alta
3	1	Manto azul	Azul	Pb 5.3; Cu 2.56	Pigmento azul de cobre compatible con azurita (+ albayalde)	Alta
4	1	Manto verde	Verde	Pb 8.3; Cu 4.21	Verde de cobre compatible con malaquita u otros verdes de cobre (+ albayalde)	Alta
5	2	Lateral nariz María, blanco	Blanco	Pb 11.5; As 1.64	Pigmento de plomo compatible con albayalde (blanco de plomo)	Alta
6	2	Lateral barbilla María	Carnación	Pb 7.1; As 1.23	Pigmento de plomo compatible con albayalde + minio (carnación)	Media-alta
7	2	Manto de San José, verde	Verde	Cu 0.71	Verde de cobre (señal débil)	Media
8	2	Manto de San José verdoso	Verde	Pb 8.0; Cu 2.99	Verde de cobre compatible con malaquita u otros verdes de cobre	Alta
9	2	Hombro izquierdo San José, negro	Negro	Cu 1.01	Negro no detectable por pXRF sobre verde de cobre	Media
10	2	Manto de San José, zona amarilla	Amarillo	Pb 7.3; Cu 1.86	Óxido amarillo de plomo (masicote/litargiro) + ocre	Media-alta
11	3	Nacimiento, cuna amarilla	Amarillo	Pb 5.9	Óxido amarillo de plomo (masicote/litargiro) + ocre	Media-alta
12	3	Nacimiento colcha niño amarillo	Amarillo	Fe 1.89	Posible ocre amarillo; Fe no diferenciable del soporte	Baja
13	3	Colcha amarilla	Amarillo	Fe 2.10	Posible ocre amarillo; Fe no diferenciable del soporte	Baja
14	4	Fondo rojo columna sobre cimacio	Rojo	Pb 10.7; As 1.37	Pigmento de plomo compatible con minio (rojo de plomo)	Media-alta
15	4	Columna cornisa hojas	Rojo (arquít.)	Pb 5.5; Hg 0.25	Pigmento de plomo + indicio de Hg	Baja
16	4	Cimacio amarillo	Amarillo	Pb 15.6; Fe 1.60; As 1.46	Óxido amarillo de plomo (masicote/litargiro) + ocre	Media-alta
17	4	Fuste color negro junto anillo	Negro	Pb 18.0; Hg 0.52; As 2.23	Pigmento con Hg compatible con HgS (cinabrio/bermellón) + plomo	Alta
18	4	Fuste naranja	Naranja	Pb 14.3; As 1.95	Pigmento de plomo compatible con minio (naranja de plomo)	Media-alta
19	4	Pastor manto negruzco	Negro	Pb 5.8	Negro no detectable por pXRF (sobre preparación de plomo)	Media
20	4	Manto pastor naranja	Naranja	Pb 16.3; As 1.85	Pigmento de plomo compatible con minio + albayalde (naranja)	Media-alta
21	4	Túnica pastor verde	Verde	Pb 14.1; Cu 2.15; As 1.36	Verde de cobre compatible con malaquita u otros verdes de cobre (+ plomo)	Alta
22	4	Túnica pastor verde	Verde	Pb 8.5; Cu 1.23; As 1.23	Verde de cobre compatible con malaquita u otros verdes de cobre	Alta

nº	Capitel	Motivo	Color	Marcadores XRF (%)	Interpretación compatible	Grado de confianza
23	7	Cimacio negro	Negro	Pb 4.9; Hg 0.51; As 1.01	Pigmento con Hg compatible con HgS (cinabrio/bermellón) en zona oscura	Alta
24	8	Matanza de los Inocentes, negro, línea despiece	Negro	Fe 2.02	Negro no detectable por pXRF; Fe similar al del soporte	Baja
25	7	Línea negra divisoria dos escamas	Negro	Pb 4.5; As 1.05	Negro no detectable por pXRF	Media
26	7	Ocre amarillo túnica niño descabezado y destronado	Amarillo	Pb 5.0	Amarillo con Pb; Fe inferior al del soporte	Baja
27	7	Policromía negra niño	Negro	Pb 14.0; Cu 1.67	Mezcla de cobre y plomo (verde oscuro)	Media
28	7	Carnación soldado	Carnación	Pb 10.3; As 1.30	Pigmento de plomo compatible con albayalde + minio (carnación)	Media-alta
29	7	Pómulo soldado, gris	Gris	Pb 7.5; As 1.18	Pigmento de plomo + negro no detectable (gris)	Media
30	7	Túnica negra soldado	Negro	Pb 17.6; Hg 1.79; As 3.29	Pigmento con Hg compatible con HgS (cinabrio/bermellón) + plomo	Alta
31	7	Túnica rosa soldado	Rosa	Pb 7.9; Hg 0.08; As 1.38	Pigmento de plomo compatible con albayalde + minio (rosa)	Media
32	Arco 9-10	Arco: motivo geométrico negro fondo ocre amarillo	Negro	Fe 0.50; Pb 1.68	Negro no detectable por pXRF; Fe inferior al del soporte	Media
33	Arco 9-10	Arco: motivo geométrico amarillo	Amarillo	Fe 0.80; Pb 0.03	Posible ocre amarillo; Fe muy inferior al del soporte	Baja
34	9	Filo espada, amarillo grisáceo	Amarillo	Fe 1.93	Posible ocre amarillo; Fe no diferenciable del soporte	Baja
35	9	Matanza, túnica verde mujer	Verde	Cu 0.76	Verde de cobre compatible con malaquita u otros verdes de cobre	Alta
36	9	Misma mujer, túnica negro sobre verde	Verde	Pb 6.2; Cu 0.76	Negro no detectable por pXRF sobre verde de cobre	Media
37	10	Brazo carne diablo	Carnación	Fe 3.18	Ocre de hierro (carnación del diablo, sin plomo)	Alta
38	9-10	Sillar entre columnas 9 y 10, marca horizontal	Soporte	Fe 2.54	Soporte: arenisca calcárea	Alta
39	9	Fuste pigmento rojo naranja	Naranja	Pb 9.1; As 1.58	Pigmento de plomo compatible con minio (rojo-naranja de plomo)	Media-alta
40	3-4	Sillar de arenisca de apariencia fresca entre columnas 3 y 4	Soporte	Fe 1.18; Pb 0.00	Soporte: arenisca (sillar de apariencia fresca)	Alta

Tabla 2. Marcadores elementales e interpretación compatible con la composición de cada punto. El grado de confianza se refiere al respaldo que la composición elemental presta a la familia de pigmento propuesta, y no a la identificación de una especie mineral concreta, que la pXRF no permite establecer. Los valores de As se recogen a título indicativo: véase la discusión sobre el solapamiento As Ka/Pb L α .

Aspecto	Resultado
Varianza explicada (ACP, cromóforos)	PC1 47,1 % · PC2 40,7 % · PC3 8,9 % (acumulado 96,8 %)
Significado de los ejes	PC1: Pb/As (+) ↔ Fe (-); PC2: Cu (-); PC3: Hg
Familias recuperadas	Pigmentos de plomo; verdes/azul de cobre; ocre de hierro (+ sillares); zonas con mercurio (HgS)
Correlación As–Pb	$r = 0,88$ (0,93 en log); $As \approx 0,11 \cdot Pb \rightarrow$ covariación compatible con la interferencia As K α /Pb L α y/o con arsénico asociado al mineral de plomo; en ningún caso, pigmento de arsénico
Cobre en azules/verdes	Cu 0,7-4,2 % $\rightarrow$ pigmentos de cobre compatibles con azurita y malaquita; los datos no apoyan la aerinita como componente azul principal
Robustez del agrupamiento	Los cuatro grupos son idénticos al excluir As, al excluir Mn y Zn, y al excluir los tres (índice de Rand ajustado = 1,00; correlación entre matrices de distancia $r \geq 0,97$)

Tabla 3. Síntesis de la caracterización multivariante.

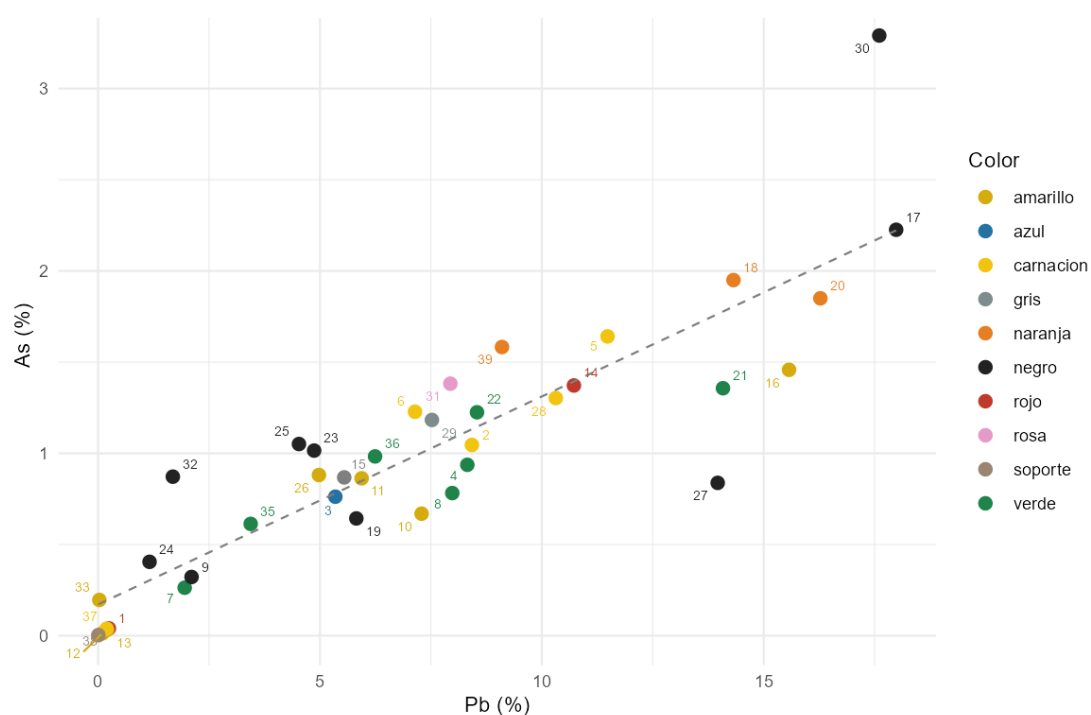


Figura 10. Arsénico frente a plomo en los cuarenta puntos de medida ($n = 40$; coeficiente de correlación de Pearson sobre las concentraciones en % en peso, con los valores <LOD sustituidos según el reemplazo multiplicativo descrito en Material y métodos). La estrecha covariación ($r = 0,88$) y la constancia de la razón As/Pb en las zonas ricas en plomo resultan compatibles tanto con el solapamiento entre las líneas As K α y Pb L α como con la presencia de arsénico asociado al mineral de plomo, pero en ningún caso apoyan un pigmento de arsénico independiente. Los puntos pobres en plomo y ricos en hierro se agrupan cerca del origen

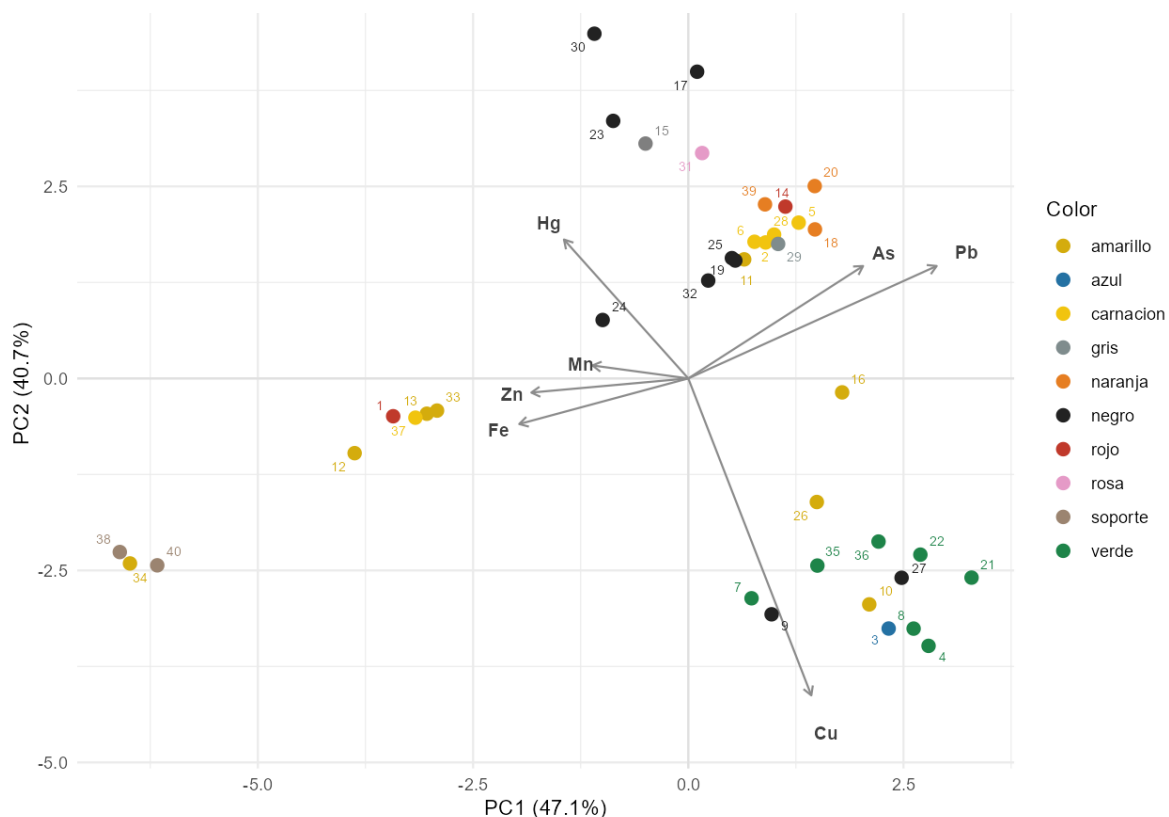


Figura 11. Análisis de componentes principales (CLR) de los elementos cromóforos. El plomo y el arsénico (arriba-derecha) reúnen los pigmentos de plomo; el cobre (abajo) aísla los verdes y el azul; el hierro (izquierda) agrupa los ocre y los sillares; el mercurio (arriba) individualiza las zonas con sulfuro de mercurio.

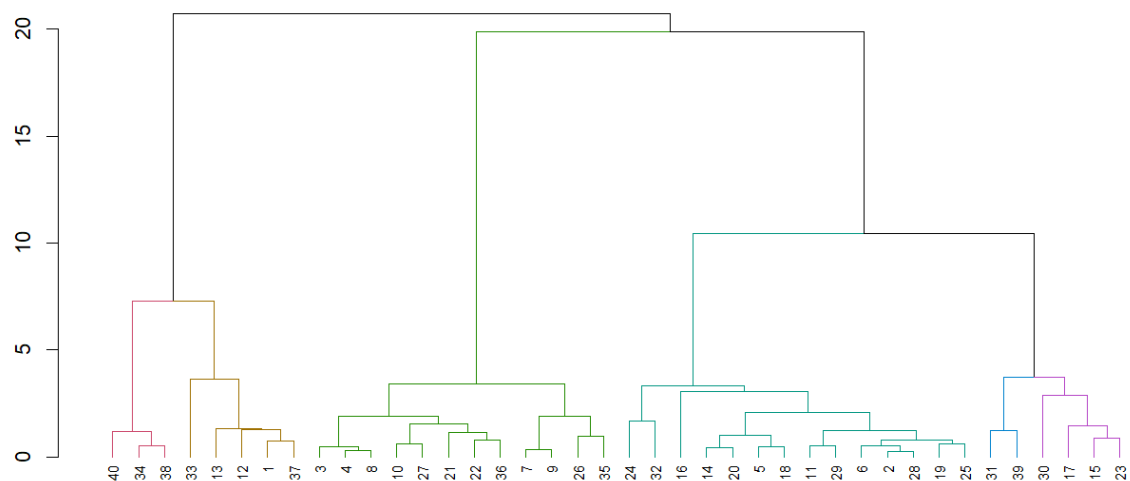


Figura 12. Dendrograma del agrupamiento jerárquico (enlace de Ward, distancia de Aitchison) de los cuarenta puntos, cohe con las familias químicas identificadas. El corte en cuatro grupos reproduce exactamente las cuatro familias descritas en el texto y no varía al excluir del análisis el arsénico, el manganeso y el cinc.