

Mas allá de los primeros retratos fotográficos plateados: Estudio mediante microscopía SEM-EDX de dos daguerrotipos

Alba Guerrero García

Resumen: Los daguerrotipos fueron los primeros retratos fotográficos y su estudio resulta fundamental para entender su valor como objetos, su complejidad material y el carácter experimental de la fotografía en su época más temprana. Técnicas analíticas como la microscopía electrónica de barrido SEM-EDX han sido ampliamente utilizadas para la caracterización, diagnóstico y conservación, pues permiten tanto el estudio morfológico de su superficie como conocer la composición elemental de estas piezas tan singulares. El presente artículo expone los resultados obtenidos con esta técnica en dos daguerrotipos pertenecientes a la colección del ingeniero Gustavo Gillman del Archivo General de la Región de Murcia –AGRM- y al Laboratorio de Investigación Fotográfica de la Universidad de Murcia –LIFUM- con el fin de profundizar en su materialidad, modo de manufactura, aportar información acerca de su estado de conservación y averiguar las principales causas de su deterioro. Además, se pone de relieve la presencia de un elemento inusual en uno de los daguerrotipos, el uranio, y se debate acerca del papel que este podría desempeñar en la composición del objeto.

Palabras clave: fotografía, daguerrotipo, retratos, microscopía electrónica de barrido, SEM-EDX, uranio

Beyond the first silver photographic portraits: Study of two daguerreotypes with SEM-EDX microscopy

Abstract: Daguerreotypes were the first photographic portraits and their study is essential to understand their value, their material complexity and the experimental nature of photography in its earliest period. Analytical techniques such as SEM-EDX scanning electron microscopy have been widely used for characterization, diagnosis and conservation, since they allow morphological study of their surfaces and the elemental composition that form these unique artifacts. This research analyze and discuss the results obtained with this method in two daguerreotypes which belong to engineer Gustavo Gillman's collection, in the General Archive Region of Murcia –AGRM- and Photographic Research Laboratory in the University of Murcia –LIFUM-. The goal is to deepen understanding about their into materiality, manufacturing method, state of conservation and explore the main causes of deterioration. In addition, the presence of an unusual element in one daguerreotype as uranium is highlighted, and the role that this could play in the object is discussed.

Keywords: photography, daguerreotype, portraits, scanning electron microscopy, SEM-EDX, uranium

El daguerrotipo, primer procedimiento fotográfico

La sociedad del siglo XIX experimentó numerosos cambios científicos y tecnológicos, entre ellos, el nacimiento de la fotografía. En 1839 la presentación oficial del daguerrotipo en Francia se convertirá en la primera muestra pública de la captación de imágenes fotográficas. Su nombre se deberá a su principal impulsor, Louis-Jacques-Mandé Daguerre, aunque también previamente a las aportaciones y mejoras químicas que realizó su socio, Nicéphore Niépce, durante varias décadas de investigación con el procedimiento. La manufactura de los daguerrotipos ha sido ampliamente descrita tanto en la bibliografía tradicional, desde los tratados antiguos

de fotografía a las fórmulas empleadas por fotógrafos y científicos, hasta revisiones e investigaciones realizadas en épocas más actuales (Stark et al., 2021; Robinson 2017). Esencialmente, se trata de una placa de cobre recubierta de un estrato de plata que oportunamente sensibilizado con vapores de yodo, o también con vapores de bromo y cloro como aceleradores, se exponía a la luz y se revelaba con vapores de mercurio entre 60 y 120 °C, aunque la temperatura ideal y la cantidad fue objeto de debates entre daguerrotipistas (Humphrey 1858: 15). La reacción de estos elementos utilizados para sensibilizar la placa con el metal noble generaban las sales o haluros de plata fotosensibles. Una vez que era expuesta a la luz durante el tiempo necesario, el procesado de la placa requería la

eliminación del exceso de sales de haluro no expuestas y el fijado en una solución de tiosulfato de sodio, así como el posterior lavado y otros pasos complementarios que se van desarrollando progresivamente en torno a nuevos experimentos y añadidos al proceso como el virado, el coloreado manual y el retoque de elementos y joyas en los retratos. La imagen final, por tanto, es una amalgama de mercurio y plata y se muestra al espectador invertida como un espejo que, según el ángulo de observación, se verá como imagen positiva o negativa (Prieto 2016: 59). Así, se trata de un objeto que no posee emulsión y la imagen no se encuentra embebida en un aglutinante como ocurre en la mayor parte de procedimientos fotográficos (Esteban Vega 2016: 21), sino que esta se integra en el estrato del soporte [Figura 1].

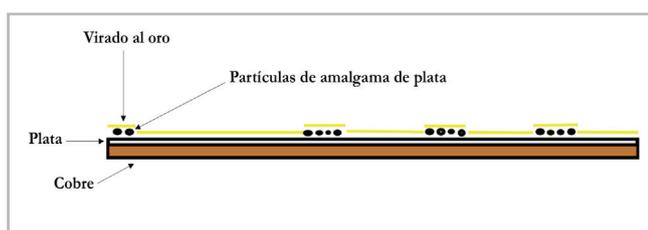


Figura 1.- Esquema de sección transversal de la estructura genérica de una placa de daguerrotipo. Elaboración propia a partir de Wei, Gerritsen, y Waldthausen (2011).

Hippolyte-Louis Fizeau descubrió en 1840 que los daguerrotipos tratados con una solución de cloruro de oro presentaban una mejora del contraste y una mayor resistencia física frente a la manipulación, en contraposición a los primeros no virados cuya imagen era frágil y podía perderse al mínimo roce (Lavédrine 2010: 38). El virado al oro o *sel d'or* -AuCl- comenzó a aplicarse de forma sistemática en la mayor parte de los daguerrotipos producidos a partir de esta década, cuyo proceso se realizaba aplicando la solución al cloruro de oro sobre la placa y calentándola por la parte trasera [Figura 2], aclarándola después.



Figura 2.- Proceso de virado en un daguerrotipo en laboratorio fotográfico LUPA Ida., siguiendo la fórmula tradicional, en el momento en el que se ha vertido la solución de cloruro de oro sobre la placa y se está calentando. Fotografía: A. Guerrero.

La fórmula del virado al oro aplicada en daguerrotipos $[Au(S_2O_3)_2]^{3-} + Ag \rightarrow Au + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ también incrementaba su brillo y aportaba tonalidades más cálidas, además de mejorar su estabilidad y conservación (Ljubić y Kautek 2019: 1730). En el mismo año, Alexandre Edmond Becquerel descubrió un método de procesado sin el uso del mercurio, en el que el revelado de la imagen latente se realizaba exponiendo la placa varias horas a la luz con radiación roja o amarilla, bajo un vidrio coloreado (Barger y White 2000: 40).

Como procedimiento el daguerrotipo tendrá una vida breve, pues se utilizará durante un periodo de unos 20 o 30 años para documentar paisajes, monumentos y realizar retratos de estudio, hasta que se verá superado por nuevos avances y tecnologías fotográficas que lo irán sustituyendo progresivamente [1]. La sensibilidad de los daguerrotipos a abrasiones y su susceptibilidad al deterioro propiciarán en la época distintos métodos de sellado perimetral y protección de las placas. Estas serán colocadas en marcos y estuches refinadamente decorados, característica que ha posibilitado que muchos hayan permanecido hasta nuestros días gracias a sistemas de protección primaria –paquete daguerriano- y secundaria –marcos y estuches- (Prieto 2016: 59).

La investigación científica en daguerrotipos. Estudio de casos en el Archivo General de la Región de Murcia y el Laboratorio de Investigación Fotográfica de la Universidad de Murcia.

Por su importancia como objetos culturales, pues se trata de los primeros ejemplares en inmortalizar y documentar la realidad que han perdurado hasta nuestros días, los daguerrotipos han sido ampliamente revisados desde múltiples perspectivas. Así, las investigaciones en torno a estas primeras fotografías han abarcado desde su historia, materialidad técnica y conservación hasta los últimos estudios de carácter científico y analítico que están sirviendo para conocer estos objetos con una mayor profundidad y para mejorar sus métodos de conservación y restauración (Kozachuk *et al.* 2019; Ravines *et al.* 2014; Wei, Gerritsen y Waldthausen 2011). En el caso concreto de los daguerrotipos es muy importante aplicar instrumentación científica que no requiera la toma de micromuestras y no destructiva, con el fin de que el método utilizado ayude en el estudio de su composición, aspectos morfológicos y estructurales de la superficie de la imagen (Berdini, Ferro y Residori 2008: 30), así como de sus procesos de envejecimiento y deterioro para contribuir a mejorar los ámbitos de intervención y preservación (Wei, Gerritsen y Waldthausen 2011: 31).

Con respecto a su conservación y al estado en que han llegado a nuestros días, los daguerrotipos son susceptibles al oscurecimiento y deslustre de las capas metálicas a través de procesos de oxidación y sulfuración que, en casos extremos, pueden llegar a enmascarar y perder por

completo la imagen. La corrosión de la superficie de los daguerrotipos alterará la forma y refracción de las partículas de la imagen y, por lo tanto, la dirección y la intensidad de la luz dispersada (Stark *et al.* 2021: 1606). El deterioro químico originará manchas, oscurecimiento y algunos subproductos derivados de la corrosión de los metales que componen el objeto, siendo los más frecuentes el óxido y sulfuro de plata, cloruros de cobre y óxidos de cobre (Wei, Gerritsen y Waldthausen 2011: 31). Y, en general, compuestos de azufre que se originan por lavado incompleto durante la preparación original, la exposición a gases atmosféricos y el deterioro asociado a los vidrios de protección y a metales presentes en los elementos del estuche protector (Grieten *et al.* 2017: 57). Estas alteraciones se acelerarán en condiciones inadecuadas de humedad relativa y temperatura, motivadas por un almacenamiento con valores ambientales incorrectos así como la entrada de oxígeno y otros compuestos en el denominado paquete daguerriano, es decir, en el sistema de protección primaria destinado a proteger la placa.

El proyecto derivado de los casos a tratar tenía como objetivo principal estudiar la morfología, composición química y elemental de uno de los pocos daguerrotipos de la colección del ingeniero británico de obras civiles y

fotógrafo aficionado Gustavo Gillman y Bovet (1856-1922), cuyo fondo se preserva en su mayor parte en el Archivo General de la Región de Murcia –AGRM-^[2]. Se trata de un importante acervo ya que Gillman, además de gran éxito como ingeniero en las industrias de minas y ferrocarriles, realizó una extensa producción fotográfica y documentó muchas obras públicas en las que trabajó y lugares a los que viajó durante las últimas décadas del siglo XIX y primeras del siglo XX, especialmente en el sur de España y en la Región de Murcia aunque también en otros países como en su Gran Bretaña natal, Portugal y Brasil. Se decidió estudiar en profundidad este daguerrotipo por sus características y por el importante deterioro que presentaba en su imagen, que había desaparecido casi en su totalidad. El estado de conservación en general no era bueno, pues el propio estuche protector se encontraba muy deteriorado y en malas condiciones, careciendo prácticamente de sellado [Figura 3].

La placa daguerriana también estaba visiblemente afectada y desvanecida, ya que se había perdido casi por completo la imagen. Esta solo pudo ser observada y reconstruida a través de diferentes pruebas realizadas con fotografía técnica y diferentes fuentes de iluminación: normal, especular y difusa (Golovlev *et al.* 2002: 2), al igual que otros



Figura 3.- Documentación fotográfica y estado de conservación del daguerrotipo de la colección Gillman. Arriba, estuche cerrado y abierto. Abajo, elementos decorativos del estuche y placa vista por la parte trasera del sistema de montaje. Fotografías: A. Mesa del Castillo – AGRM.

elementos que pudieron apreciarse con más detalle como la marca de platero situada en el margen superior izquierdo de la placa [Figura 4]. Este desvanecimiento generalizado y pérdida de la imagen podía, hipotéticamente, deberse a distintos factores: a consecuencia de unas condiciones ambientales incorrectas en su almacenamiento que hubiesen acelerado su desaparición; a un procesado deficiente o experimental; a un método de limpieza agresivo en el pasado; o a la ausencia de virado en el daguerrotipo, circunstancia que se dio fundamentalmente en el uso temprano y experimental del procedimiento y cuyos casos han presentado una fragilidad notablemente mayor que la de aquellas placas que fueron viradas (Wetzel 2017: 154).



Figura 4.- Placa desmontada del estuche original y fotografiada con diferentes modos de iluminación. Fotografía: A. Mesa del Castillo – AGRM.

Además, para este proyecto se utilizó otro daguerrotipo perteneciente a la colección para fines de investigación y docencia que posee el Laboratorio de Investigación Fotográfica de la Universidad de Murcia - LIFUM^[3], de características y temática semejante, que aparentemente podía estar virado al oro y que sirviese para comparar los resultados en un análisis cualitativo. Antes de llevar a cabo la

investigación científica, los objetos fueron previamente desmontados, retirando las placas daguerrianas de sus estuches y montajes originales, de forma que quedaran libres para poder ser sometidas a estudio [Figura 5].

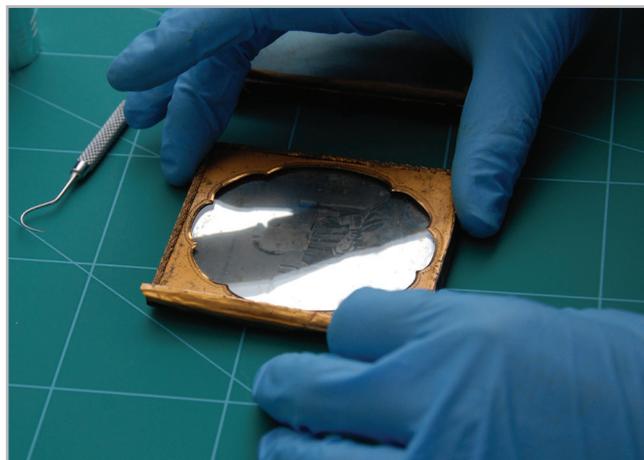


Figura 5.- Fase de desmontaje del daguerrotipo del LIFUM retirando el estuche, vidrio protector y el resto de elementos ornamentales metálicos. Fotografía: F. Vázquez Casillas - LIFUM.

Los dos objetos a analizar en este caso tenían tamaños de 1/6 y 1/4 de placa, medidas que en centímetros equivaldrían a 7,2 cm x 8,1 cm el daguerrotipo del LIFUM y 8,1 cm x 10,8 cm el del AGRM. Con respecto a la imagen, en ambos casos la iconografía es similar. Se trata de dos retratos cuya datación se había estimado cercana a la década de 1850. El daguerrotipo del LIFUM muestra a una niña sentada en una silla y el daguerrotipo de la colección de Gillman del AGRM muestra a dos niñas en un plano medio, una de ellas sentada en una silla junto a una especie de cortinaje, que podrían ser miembros de la familia del ingeniero. Sin embargo, esta es solo una hipótesis que no ha podido corroborarse aún. Lo que si se descarta es que el autor del daguerrotipo fuese el propio ingeniero, pues la edad y periodo de actividad fotográfica de este no coincide con la cronología del procedimiento así como tampoco la estética y la iconografía que presentan las retratadas.

Análisis no destructivo mediante microscopía electrónica de barrido SEM-EDX

Con el fin de conocer la composición elemental de los objetos y caracterizar su superficie se estudiaron los daguerrotipos con la microscopía electrónica de barrido SEM-EDX. El microscopio electrónico de barrido SEM acoplado a un espectrómetro de rayos X por dispersión en energías EDX - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* permite trabajar con mayores aumentos que la microscopía óptica, siendo capaz de realizar además análisis químicos elementales de zonas cuyo tamaño sea a escala micrométrica (Juanes Barber, Martín de Hijas y Gómez Morón 2008: 69). Por ello, sirve para realizar un estudio de los rasgos topográficos superficiales de los objetos así como para el conocimiento y diagnóstico

de determinados procesos aplicados en la manufactura de los materiales (Ferro 2008: 11). El microscopio se encuentra también internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman, lo que permite realizar un estudio microanalítico con fluorescencia de rayos X a través del detector de dispersión en energías. Este sistema detecta los rayos X generados, combinando imagen y análisis químico, y posibilita un análisis elemental de la composición de la muestra (Martín Castellano 2012: 38). Su fundamento consiste en hacer interaccionar un haz primario de electrones sobre un área del objeto que se pretende estudiar. Este haz debe ser muy fino, intenso y estable porque su función es explorar la superficie de la muestra, dando lugar a diversas señales que serán recogidas por diferentes detectores aportando información morfológica estructural y microanalítica según el detector que se haya utilizado. Para ser observadas las muestras deben estar libres de líquidos y si no son conductoras de la electricidad deber ser recubiertas con otro material conductor como el oro o grafito (Juanes Barber, Martín de Hijas y Gómez Morón 2008: 69). Sin embargo, este aspecto no fue necesario en el caso de objetos como los daguerrotipos con el equipo utilizado en modo de bajo vacío, empleado para muestras que no requieren preparación previa. Se trata, por tanto, de una técnica complementaria habitualmente empleada en patrimonio fotográfico, cuyos resultados pueden proporcionar información que va desde determinar las causas de deterioro hasta la ayuda y mejora en la definición de intervenciones de conservación, restauración y limpieza adecuadas (Kozachuk *et al.* 2019: 1680).

Una de las ventajas de su aplicación en los bienes culturales es la escasa proporción de muestra que se necesita para el análisis y la capacidad de, si el tamaño del objeto lo permite y se puede introducir en la cámara de vacío empleada, poder realizar un ensayo no destructivo sin necesidad de muestreo. En este caso, las medidas de los objetos a estudiar se ajustaban a la máxima permitida por el instrumental de microscopía escogido. De haberse dado el caso de que alguno hubiese sido de un tamaño mayor no se habría podido realizar el estudio con este método de análisis ya que los daguerrotipos, por su carácter de objetos únicos y su materialidad, no admiten toma de muestra y requieren de instrumentación no destructiva que permita analizar directamente sobre la placa sin dañarla, como se ha señalado. Por tanto, este aspecto era uno de los requisitos fundamentales a la hora de escoger el tipo de técnica. Así, la elección de la microscopía SEM-EDX se justifica y se basa en la necesidad de realizar un análisis cualitativo y, por ende, en el beneficio de obtener imágenes de la superficie del objeto frente a otras que aportarían datos similares como la fluorescencia de rayos X. Además, en el ámbito de los daguerrotipos, este es un método analítico ampliamente utilizado por estas posibilidades que ofrece. Por tanto, existe abundante bibliografía y casos de referencia para poder comparar resultados, pues los materiales fotográficos no gozan siempre de la popularidad de otros objetos patrimoniales y el número de investigaciones es mucho más reducido que en otras áreas.

En este caso, para el análisis de los daguerrotipos se recurrió al personal y al instrumental del Área Científica y Técnica de Investigación de la Universidad de Murcia. Se realizó un análisis no invasivo y no destructivo sobre el objeto con un microscopio electrónico de barrido JEOL-6100 provisto de un sistema de Microanálisis por Dispersión de Rayos X INCA de Oxford Instrument, con detector de Rayos X y de electrones retrodispersados acoplado a un sistema de captación de imágenes digital. Se empleó una tensión de aceleración de 20,0 kV. La interpretación de los espectros se realizó con el software de análisis INCA. Tras la calibración del aparato, las pruebas iniciales se realizaron primero con el daguerrotipo perteneciente al LIFUM para después comparar los resultados y utilizarlos a modo de referencia. Posteriormente se analizó el daguerrotipo a estudiar de la colección de Gustavo Gillman del AGRM, que se encontraba severamente desvanecido. Se realizaron varias mediciones puntuales en los dos daguerrotipos, obteniendo 6 espectros de diferentes áreas, tanto en zonas de densidad máxima de imagen – Dmax-, densidad mínima –Dmin-, detalles de superficie y zonas de deterioro que pudieron ser observadas en las imágenes SEM de electrones retrodispersados obtenidas con el microscopio.

Resultados y discusión

Las imágenes superficiales generadas mediante el estudio con la microscopía de barrido SEM muestran la morfología de la superficie del daguerrotipo a mayor resolución y permiten apreciar tanto zonas de deterioro químico como áreas en las que aparecen deterioros mecánicos. La imagen SEM de la zona 1 señala un área en la que existen puntos de oxidación, mostrando un ejemplo concreto en el que además se puede apreciar un daño mecánico que podría deberse a una leve abrasión o presión ejercida sobre la placa. En la región cercana al rostro de la niña en el daguerrotipo del LIFUM, mostrada en la Figura 6 y en la imagen SEM de la zona 2, puede apreciarse un deterioro de origen mecánico y probablemente químico que ha podido producirse por abrasión o fricción en presencia de alguna sustancia, contaminante ambiental o por contacto directo con alguno de los elementos del estuche del daguerrotipo durante la manipulación de este. Dada la difícil interpretación de las imágenes SEM en los daguerrotipos, se recurre a interpretar los resultados basados en fenómenos relacionados con la interacción entre electrones/superficie, en las áreas con un coeficiente de agrupación de elementos mayor aportado por la medición cualitativa.

En el daguerrotipo del LIFUM, el análisis cualitativo con EDX muestra la superposición del soporte de Cu y la capa de Ag. Los límites de detección del aparato con respecto al grosor –en μ - de la capa Cu detectan este último elemento del soporte en menor cantidad, siendo Ag el elemento predominante que se correspondería con el pico de mayor intensidad en el espectro [Figura 7].

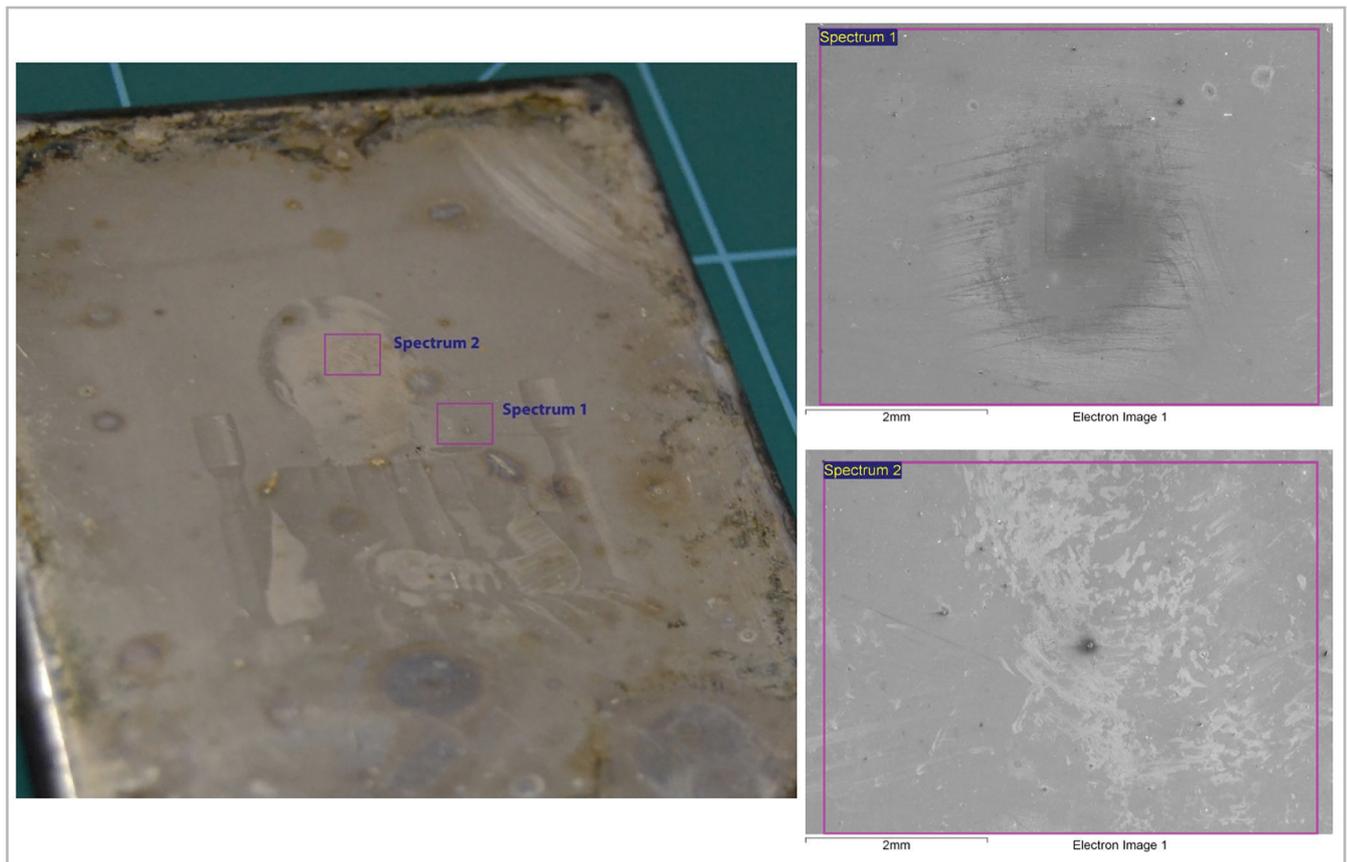


Figura 6.- Localización y detalle de las dos zonas analizadas con el microscopio SEM-EDX en el daguerrotipo del LIFUM (Spectrum 1 y 2). En las imágenes tomadas con la microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados puede apreciarse la topografía y el deterioro de la superficie del objeto en las dos áreas, a 20x.

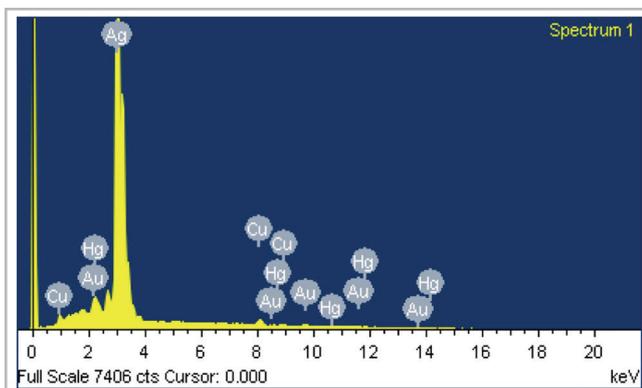


Figura 7.- Análisis elemental cualitativo y espectro EDX del área 1 del daguerrotipo del LIFUM.

La presencia de otro elemento como Au demostraría que el daguerrotipo fue virado al oro después del revelado de la imagen, como fue habitual en la época, y atestigua que este es posterior a 1840. Con el baño o virado al oro, que entra en contacto con la amalgama Ag-Hg formada durante el revelado, se produce un compuesto, la weishanita, con fórmula $(\text{Au,Ag})_3\text{Hg}_2$ (Berdini, Ferro y Residori 2008: 32). Por último, aparece representado en la gráfica y se corrobora la presencia de Hg como agente revelador, confirmando el papel del mercurio en la formación de la imagen latente que durante el revelado se combina para formar una

amalgama o solución sólida en diferentes ratios con la plata (Robinson 2017: 314). En este caso y teniendo como referencia las áreas en las que se ha realizado el análisis, no se han detectado otros elementos que suelen estar presentes en los daguerrotipos y que van a asociados a su proceso de deterioro químico y a la oxidación de la plata y los metales, como el azufre, S.

En el daguerrotipo de la colección Gillman se realizaron otras 4 mediciones y se cotejaron con las obtenidas en el del LIFUM. Esta comparativa se realizó con los resultados cualitativos de los diferentes elementos químicos obtenidos de los espectros, basados en el porcentaje en peso sobre el total de cada elemento detectado. En el ejemplar del AGRM, además de poder estudiar su superficie con las imágenes proporcionadas por la microscopía, se detectaron los componentes del soporte y elementos formadores de la imagen, apareciendo una escasa muestra de Au en solo dos de los puntos analizados. La proporción de este elemento aparece en un porcentaje muy pequeño –apenas un 0,2% del total– con respecto a lo habitual en daguerrotipos con virado, si se compara con el resultado del otro daguerrotipo y con los datos de otras investigaciones (Berdini, Ferro y Residori 2008: 35). El elemento Cu perteneciente al soporte de cobre, por ser la capa menos superficial, se detecta en un bajo porcentaje. La presencia de Hg como agente revelador no aparece en

ninguno de los espectros obtenidos en este daguerrotipo. Sin embargo, se detectó otro elemento en las zonas analizadas, el uranio (U) [Figuras 8 y 9], que aparece en una cantidad considerable en comparación con otros elementos como Au o Hg en el anterior objeto.

El uranio no es habitual en objetos como los daguerrotipos, aunque sí fue utilizado en otros procedimientos y en fórmulas de carácter más experimental. Su uso en fotografía se remonta a los primeros experimentos

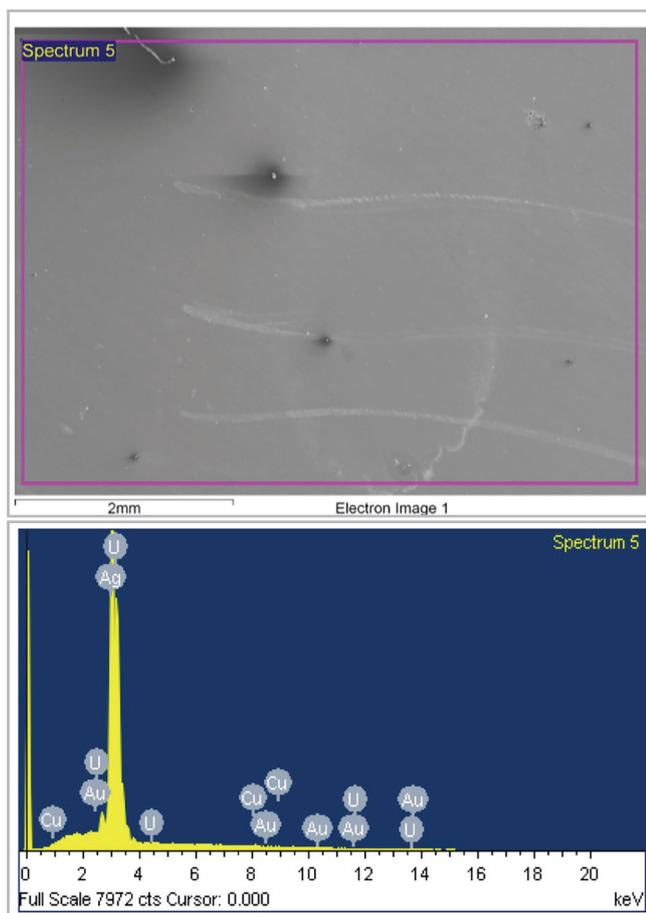


Figura 8.- Imagen SEM del daguerrotipo de la colección Gillman (20x) y espectro EDX nº 5 en el que se aprecian elementos del sustrato y la imagen como cobre, plata, uranio y oro.

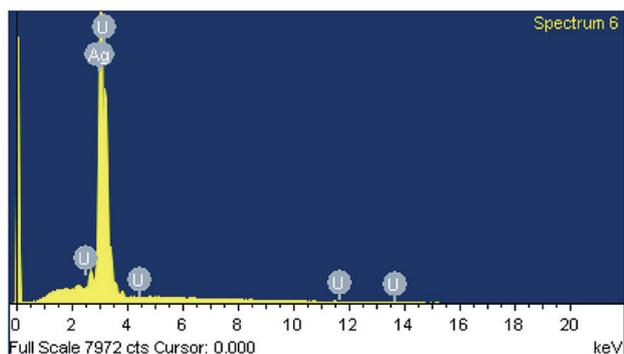


Figura 9.- Espectro EDX nº 6 de un área del daguerrotipo Gillman en el que se aprecian picos de plata y uranio.

realizados con otras sales sensibles a la luz alternativas a las de plata. Este también va asociado a las pruebas e investigaciones sobre las propiedades de las sales de uranio de Niepce de Saint-Victor, Alexandre Edmond Becquerel (Hannavy 2006: 1002), y al posterior descubrimiento de la radiactividad, con los estudios de su hijo Henry. Aunque el uranio y sus compuestos interesaron a los Becquerel, este ya había sido descubierto en 1789 por el químico alemán Martin H. Klaproth, pero permaneció en una especie de remanso científico hasta mediados del siglo XIX cuando Mendeleev formuló su tabla periódica, mostrándolo como el elemento más pesado (Badash 1996: 21).

Durante la primera mitad de este siglo, muchas sales metálicas fotosensibles se identificaron como candidatos para los procedimientos fotográficos, entre ellos el nitrato de uranilo ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$). Las primeras experimentaciones importantes con las sales de uranio se deben al escocés J. Charles Burnett en la década de 1850. Este presentó sus experimentos con copias fotográficas al uranio en la reunión de 1855 de la *British Association for the Advancement of Science in Glasgow*, en ocasiones llamados Uranotipos (Hannavy 2008: 230). La base de este procedimiento se basaba en la capacidad del ión uranilo para recoger dos electrones y reducir al estado de oxidación inferior del uranio (IV) bajo luz ultravioleta. Este estado de oxidación inferior del uranio puede reducir una sal de metal noble para formar la imagen metálica de plata, paladio u oro (Vogel 1883: 259; Hannavy 2008: 858). Las imágenes fotográficas que se conservan son ligeramente radiactivas, una propiedad que sirve como medio de identificación no destructiva.

Burnett también fue pionero en la investigación con otros elementos como el platino y el paladio así como en el uso de procesos fotosensibles que mezclaron elementos como uranio y oro, una especie de crisotipos, hacia 1857 (Burnett 1857: 160; Hannavy 2008: 230). Así, combinó y empleó las sales fotosensibles de uranio (IV) en vez de las de hierro (III) para sus imágenes al oro (Ware 2006: 125). En algunos manuales de época también aparece el uranio asociado a baños para producir determinados efectos en procedimientos como la heliografía de Niepce, la heliocromía y los experimentos de Niepce de Saint-Victor con uranio-oro, aunque haciendo mención de forma somera y escueta (Humphrey 1858: 76; Hannavy 2008: 393). En importantes publicaciones periódicas, como *The British Journal*, también se describían habitualmente fórmulas para el virado con este elemento ^[4]. Otro de los usos menos conocidos del uranio en fotografía sería también su utilidad como intensificador. En el caso de negativos subexpuestos o imágenes de bajo contraste, en algunos casos se utilizaron baños y agentes para intensificar con distintas soluciones entre las que se emplearon elementos como yoduro de mercurio, plomo, ferrocianuro de potasio, nitrato de uranio o bromuro de cobre, entre otros (Hannavy 2008: 749). Una de las características de los procesos que empleaban las sales de uranio y fotografías viradas con este elemento son los tonos que aportaba a las imágenes, generalmente rojizos.

Otros procedimientos fotográficos más elaborados que utilizaron este elemento surgieron y desaparecieron durante la segunda mitad del siglo con nombres como Wothlytype, que debe su nombre a su inventor Jacob Wothly en 1864 (Hannavy 2008: 1155), Mercurio-Uranotype y Auro-Uranium. Los papeles de uranio se fabricaron comercialmente al menos hasta fines del siglo XIX, desapareciendo ante la sensibilidad superior y las ventajas prácticas de los haluros de plata. El uranio también fue empleado en objetos como placas de vidrio al gelatinobromuro, tanto en agentes viradores como en otros elementos como las máscaras (Roldán, Juanes 200: 149). En 1892, Alfred Stieglitz experimentó y utilizó las sales de nitrato de uranio como virador en diapositivas en placa de vidrio, aportando fórmulas para obtener diferentes tonalidades (Herrera 2009: 3). Es posible encontrar algunas de sus experiencias en diferentes publicaciones de aquel momento (Stieglitz 1892: 42) ^[5]. De forma más contemporánea, entre la década de 1930 y 1950 Kodak Books todavía describía el tóner de uranio, el *Kodak Uranium Toner T-9*, que utilizaba nitrato de uranio hexahidrato. En la actualidad, unos pocos fotógrafos que utilizan procesos alternativos aún experimentan con fórmulas similares ^[6].

Sin embargo, actualmente no se han encontrado referencias bibliográficas con respecto al uso del uranio en daguerrotipos o en el procesado de técnicas fotográficas similares en soportes metálicos, por lo que estos resultados dejan cierta incertidumbre y abren un amplio abanico de posibilidades de cara a investigaciones o estudios en la época más experimental de la fotografía, cuando los fotógrafos y químicos trataban de mejorar sus fórmulas y buscar los mejores métodos para la captación de imágenes de la realidad.

Conclusiones

El análisis mediante microscopía SEM-EDX ha aportado información valiosa acerca de la composición química elemental de los dos daguerrotipos, a partir de la presencia de elementos comunes en estas piezas como Au y Hg, y otros menos habituales como U. En el daguerrotipo del LIFUM empleado como muestra comparativa, esta prueba ha determinado que se trata de un procesado habitual con virado al oro, tal y como se esperaba, y entre sus elementos han aparecido los propios del proceso estándar: el cobre de la placa, la plata del estrato pulido y de la amalgama, el mercurio como agente revelador y el oro como agente virador. En el segundo daguerrotipo, el análisis ha determinado unos resultados poco corrientes en objetos de esta tipología así como información con respecto a su estado de conservación. En este caso, ha sido posible comprobar que el desvanecimiento y la pérdida generalizada de la imagen no se deben a una ausencia de virado, tal y como ocurre en algunos de los ejemplares más tempranos del procedimiento. En los puntos analizados no se ha detectado presencia de sustancias como el azufre

derivadas de procesos de deterioro químico, que viene asociado a la oxidación y sulfuración de metales como la plata, lo cual puede deberse a que el muestreo no se ha realizado en zonas donde se inician habitualmente estos deterioros, como en los márgenes de las placas o en puntos concretos visiblemente afectados.

El hecho de que el ejemplar de la colección del AGRM contenga uranio en su composición abre una serie de hipótesis que podrían relacionarse con un uso o aplicación experimental en el procedimiento del daguerrotipo. También, la presencia de este elemento químico podría haber influido en su estado de conservación actual y en el desvanecimiento de la imagen, pues el uranio es inestable. Como contrapunto, la ligera cantidad de oro en el daguerrotipo ha podido contribuir a su estabilidad y ralentizar la desaparición de la imagen, posibilitando que aún quede algo de ese retrato de dos niñas que a simple vista estaba oculto. En este sentido, combinar diferentes métodos de iluminación, fotografía técnica y digitalización ha sido fundamental para que quede un registro gráfico del contenido de la placa y de la imagen que esta inmortalizó.

Estudios complementarios, otros análisis científicos y técnicas de microscopía más avanzada serían de gran utilidad en este caso, pues los resultados son interesantes y reveladores pero necesitan de una mejor comprensión y de información más detallada para realizar una interpretación de los mismos, tanto a nivel morfológico y estructural del elemento como de su papel en el objeto. Con este estudio previo no ha sido posible aportar una conclusión firme acerca de la presencia del uranio en este daguerrotipo, aparentemente experimental. Por tanto, de cara a futuras investigaciones sería deseable establecer si este se justifica como agente revelador o sal sensible de uso experimental en el daguerrotipo; como un método de virado combinado con otro metal como el oro; o si por el contrario se trata de un elemento, impureza o aleación presente en el soporte, hipótesis que podría parecer menos plausible dadas las cantidades en las que el elemento ha sido detectado en comparación con otros materiales como el cobre y a que en las muestras analizadas no se ha podido percibir con seguridad cual sería el agente revelador, como debería ser el mercurio en el caso de daguerrotipos. En cambio, sí existe certeza de que esta previa investigación contribuirá a una mejor conservación y restauración del objeto en un futuro conociendo la casuística de este ejemplar y la particularidad que el daguerrotipo de la colección de Gustavo Gillman ha revelado en los resultados.

Notas

[1] La iniciativa internacional colaborativa y base de datos Daguerreobase posee abundante información y ejemplos acerca del procedimiento del daguerrotipo, sus orígenes y evolución: <http://www.daguerreobase.org/en/>. [consulta 7/2/2022].

[2] Sobre este fondo se pueden consultar los elementos que lo

conforman, la biografía de Gillman y la descripción archivística del daguerrotipo en la web del AGRM: <https://archivogeneral.carm.es/archivoGeneral/arg.inicio> [consulta 3/2/2022].

[3] Sitio web del LIFUM: <https://www.um.es/web/lifum/quienes-somos> [consulta 10/2/2022].

[4] The British Journal of Photography, vol. XXXVIII, 1 de enero de 1892, Londres. Véanse las descripciones y formulas del uranio como intensificador y agente virador que produce tonos rojizos y cálidos en las fotografías en las págs. 14, 15, 124, 172, 173, 227, 269, 309, 310, 339, 340, 349.

[5] Esta investigación se publica por primera vez en The Photographic Times, el 22 de enero de 1892, pp. 42-43, y más tarde en el *Bulletin de la Société Française de Photographie*, en su Volumen Octavo de 1892, págs. 187-190.

[6] Fotógrafos e investigadores que recuperan técnicas alternativas continúan experimentando con este tipo de fórmulas antiguas y realizan revisiones de algunos procedimientos más experimentales. En particular, Mike Ware recoge en su página web toda una serie de experiencias, publicaciones, proyectos y estudios realizados acerca de procesos alternativos: <https://www.mikeware.co.uk/mikeware/main.html>, [consulta 5/2/2022].

Referencias

BADASH, L. (1996). "The discover of radioactivity", American Institute of Physics, *Physics Today*: 49 (2): 21-26, <https://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.881485>.

BARGER, M. S.; WHITE, W. B. (2000). *The Daguerreotype Nineteenth-Century Technology and Modern Science*, Baltimore: Johns Hopkins University Press.

BERDINI, V.; FERRO, D.; RESIDORI, L. (2008). "Il daguerrotipo: struttura e degrado". En *Scienza & ricerca per i beni culturali. Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*, Pinzari, F. (coord.) Quaderni 2, Istituto Centrale per la patologia del libro, Roma: Gangemi Editore.

BURNETT, C.J. (1857). "On the application of Uranium and other matters to Photography", *Photographic Notes*, 2: 97-101, 160-4, 181-4, 345-6.

ESTEBAN VEGA, R. (2016). "Restauración de un daguerrotipo español de 1844", *Ge-Conservación*, 10: 20-30, <https://doi.org/10.37558/gec.v10i0>.

FERRO, D. (2008). "La microscopia a scansione per la storia, per l'arte, per la conservazione". En *Scienza & ricerca per i beni culturali. Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*, Pinzari, F. (coord.) Quaderni 2, Istituto Centrale per la patologia del libro, Roma: Gangemi Editore.

GOLOVLEV, V. V.; HOGAN, D. L.; GRESALFI, M. J.; MILLER, J. C.; ROMER, G.; MESSIER, P. (2002). Digital imaging for documenting

and modeling the visual appearance of 19th century Daguerreotypes, *Journal of Imaging Science*, 46: 1-7.

GRIETEN, E.; SCHALM, O.; TACK, P.; BAUTERS, S.; STORME, P.; GAUQUELIN, N.; CAEN, J.; PATELLI, A.; VINCZE, L.; SCHRYVERS, D. (2017). "Reclaiming the image of daguerreotypes: Characterization of the corroded surface before and after atmospheric plasma treatment" *Journal of Cultural Heritage*, 28: 56-64, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.05.008>.

HANNAVY, J. (2008). *Encyclopedia of Nineteenth-Century Photography*, Nueva York: Taylor & Francis Group.

HERRERA, R. (2009). "Treatment of Alfred Stieglitz's Lantern Slides", PMG Winter Meeting Tucson, Arizona, Topics in *Photograph Preservation*, 13: 170-180.

HUMPREY, S. D. (1858). *American Handbook of the Daguerreotype: Giving the most approved and convenient methods for preparing the chemicals, and the combinations used in the art. Containing The Daguerreotype, Electrotype, And Various Other Processes Employed In Taking Heliographic Impressions*. 5ª edición, Nueva York: Humprey.

JUANES BARBER, D.; MARTÍN DE HIJAS, C.; GÓMEZ MORÓN, A. (2008) "Aplicaciones de la Microscopía óptica y electrónica de barrido". En *La Ciencia y El Arte, IPCE y Ministerio de Cultura de España*, 1: 68-80.

KOZACHUK, M. S.; SHAM, T. K.; MARTIN, R. R.; NELSON, A. J.; COULTHARD, I. (2019). "Eyeing the past: synchrotron m-XANES and XRF imaging of tarnish distribution on 19th century daguerreotypes", *Journal of Synchrotron Radiation*, 26: 1679-1686, <https://doi.org/10.1107/S1600577519006313>

LAVÉDRINE, B. (2010). (Re)Conocer y conservar las fotografías antiguas. Francia: CTHS.

LJUBIĆ, V.; KAUTEK, W. (2019). "Highly Photosensitive Daguerreotypes and their Reproduction: Physico chemical Elucidation of Innovative Processes in Photography Developed around 1840 in Vienna" *ChemPlusChem*, 84: 1730 - 1738, <https://doi.org/10.1002/cplu.201900467>.

MARTÍN CASTELLANO, E. (2015). "Técnicas no destructivas para el estudio de los materiales fotográficos", *Moleqta*, 20: 37-39.

PRIETO, C. (2016) "Sistemas de protección primaria para daguerrotipos" *Ge-Conservación*, 9: 58-70, <https://doi.org/10.37558/gec.v9i0>

RAVINES, P.; BAUM, K. G.; COX, N. A.; WELCH, S.; HELGUERA, M. (2014) "Multimodality imaging of daguerreotypes and development of a registration program for image evaluation". *JAIC Journal of the American Institute for Conservation*, 53, 1: 19-32, <https://doi.org/10.1179/1945233013Y0000000014>

ROBINSON, M. (2017). "The techniques and materials aesthetics of the daguerreotype" Tesis doctoral, Faculty of Art, Design and

Humanities, De Montfort University of Leicester, <http://hdl.handle.net/2086/14332>. [Consulta: 4/2/2022]

ROLDÁN GARCÍA, C.; JUANES BARBER, D. "Fluorescencia de Rayos X mediante equipo portátil aplicada al estudio y conservación de Patrimonio Cultural". En *La Ciencia y El Arte*, IPCE y Ministerio de Cultura de España, 1: 140-150.

STARK, A.; FILICE, F.; NOËL, J. J.; MARTIN, R. R.; SHAM, T-K.; FINFROCK, Y.Z.; HEALD, S. M. (2021) "Retrieving Tarnished Daguerreotype Content Using X-ray Fluorescence Imaging. Recent Observations on the Effect of Chemical and Electrochemical Cleaning Methods", *Heritage*, 4: 1605–1615, <https://doi.org/10.3390/heritage4030089>

STIEGLITZ, A. (1892) "Toning slides with uranium salts, and a few additional remarks on the color of slides in general", *The Photographic Times*, 22 enero, Nueva York.

THE BRITISH JOURNAL OF PHOTOGRAPHY (1892), vol. XXXVIII, 1 de enero, Londres.

THE PHOTOGRAPHIC TIMES (1892), vol. XXII, 22 de enero, Nueva York.

VOGEL, H. (1883) "Chapter XVI. Photography with Iron, Uranium, And Copper Compounds". En *The Chemistry of Light and Photography. In their application to art, science and industry* (2011), Cambridge: Cambridge Press, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511795176>.

WARE, M. (2006). "Chrysotype: Photography in Nanoparticle Gold", *Gold Bulletin*, 39, 3: 124-131.

WEI, W.; GERRITSEN, I.; WALDTHAUSEN, C. (2011). "Re-Examining The (Electro-)Chemical Cleaning of Daguerreotypes: Microscopic Change Vs. Macroscopic Perception", *Topics in Photograph Preservation*, 14: 24-40.

WETZEL, R. (2017). "An Experimental Era: The Ungilded Daguerreotype in Early America", PMG Winter Meeting in Kansas City, *Topics in Photographic Preservation*, 17: 154.

de fotografías con programas y becas como Leonardo Da Vinci, Eurodysea, Erasmus+ y Culturex, en instituciones como el Museu de Angra do Heroísmo, la Fundação Calouste Gulbenkian y empresas privadas como Lupa Ida. Actualmente es Técnica de Archivo Fotográfico en el Archivo Municipal de Mazarrón y continúa con la investigación y docencia como miembro del Laboratorio de Investigación Fotográfica de la Universidad de Murcia –LIFUM–, adscrito al Departamento de Historia del Arte de dicha universidad.

Artículo enviado el 19/05/2022

Artículo aceptado el 11/06/2022



<https://doi.org/10.37558/gec.v21i1.1120>

Autor/es



Alba Guerrero García

alba.guerrero@um.es

Universidad de Murcia

<https://orcid.org/0000-0002-3234-4890>

Licenciada en Bellas Artes y Doctora en Historia del Arte. Máster en Investigación y Gestión del Patrimonio Cultural por la Universidad de Murcia y Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico por la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla, con formación adicional en conservación preventiva y conservación de materiales fotográficos. Experiencia profesional a través de programas internacionales en conservación y restauración