

Pátinas de Oxalatos y Fosfatos Cálcicos en Monumentos de la Península Ibérica

/ CARMEN VÁZQUEZ CALVO (1,*), MÓNICA ÁLVAREZ DE BUERGO BALLESTER (1), RAFAEL FORT GONZÁLEZ (1)

(1) Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM). C/José Antonio Nováis 2. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.

Durante décadas se ha estudiado la presencia de oxalatos cálcicos en las fachadas de monumentos históricos (VV.AA. 1989, VV.AA, 1996), sobre todo en Italia y Grecia. Uno de los primeros autores en hablar de la importancia de los recubrimientos en España, en diferentes trabajos, fue Cabrera (2006). Se puede encontrar un resumen de lo que son las pátinas y sus características en Álvarez de Buergo (2007). Además, en España existen diversos estudios llevados a cabo en los años 90, como por ejemplo los de Añorbe Urmeneta et al (1994), de la Torre López (1995), García-Vallès (1996), Navarro-Gascón (1996), Pavia-Santa María et al (1997), Blázquez et al (1997), García Vallès et al (1997), en el año 2000 (Argemi et al, 2000), y en los años 2002, 2003 y 2004: Valls del Barrio et al (2002), Alvarez de Buero y Fort González (2003) y Alvarez et al (2004). A raíz de estos últimos trabajos y de la consecución de un proyecto nacional (BIA 2003-04073) en el que se incluía el estudio de estas pátinas se comenzó a desarrollar una tesis doctoral titulada: "Técnica tradicional de protección y embellecimiento de la piedra en el patrimonio arquitectónico: Pátinas históricas en la Península Ibérica".

Parte de sus resultados ya publicados (p. ej Vazquez-Calvo et al 2006, Vazquez-Calvo et al 2007a, Vazquez-Calvo et al 2008a, Vazquez-Calvo et al 2009) junto con las contribuciones de otros autores como Cortázar García de Salazar y Pardo San Gil (2005) y Cardell et al (2009) han incrementado el número de casos estudiados en España. En este trabajo se presentan parte estos resultados haciendo especial hincapié en la presencia de fosfatos y la relación de estos con los oxalatos y el resto de componentes de las pátinas. Así mismo se detallan los monumentos estudiados y la metodología más adecuada para su

estudio.

METODOLOGÍA.

El muestreo se ha minimizado, tomando pequeños fragmentos, dado que se trabaja con elementos del Patrimonio Histórico. Para su caracterización, se han empleado tanto técnicas microscópicas (Vazquez-Calvo et al 2007b) como el microscopio óptico de polarización, de fluorescencia y SEM, como técnicas analíticas, como EDS, microsonda electrónica, DRX y FTIR y técnicas analíticas portátiles como LIBS (Vazquez-Calvo et al 2007c) y EDXRF (Vazquez-Calvo et al 2008b). Además de estas características se han evaluado también otros parámetros como el color mediante un espectrofotómetro.

MONUMENTOS ESTUDIADOS.

Los monumentos estudiados se encuentran distribuidos por la zona central de la Península Ibérica, así se han estudiado: el monasterio de San Blas, la iglesia Colegial de San Pedro y San Pablo, el arco-cárcel y la plaza de Santa Teresa (Arcadas con el Convento de la Ascensión) en Lerma, la iglesia de Santiago, en Cigales, la iglesia de Santa María y la iglesia de San Juan Bautista en Aranda de Duero, la Iglesia Colegial y la casa adyacente a la misma en Peñaranda de Duero, el monasterio de Santa María de La Vid (La Vid), el monasterio de Santo Domingo de Silos (Silos), el monasterio de San Pedro Arlanza (Hortigüela), la iglesia de Santo Tomás de Covarrubias, la iglesia del Salvador y el convento de Santo Domingo en Cigales, la casa de los Vázquez, la iglesia de San Pedro y San Isidro, la capilla de la Venerable Orden Tercera, el hospital de la Pasión, la catedral de Santa María y la iglesia de San Agustín en Ciudad Rodrigo, el palacio del Infantado (Guadalajara) y el monasterio de los Jerónimos (Lisboa).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la mayoría de las pátinas estudiadas se ha encontrado la presencia de calcita, oxalatos de calcio, cuarzo, minerales de la arcilla y fosfatos de calcio. Esta mineralogía a excepción del fosfato de calcio suele ser recurrente en este tipo de pátinas. Sin embargo, el fosfato de calcio, no es siempre referido en todos los estudios. El fosfato cálcico puede no estar presente en las pátinas pero, en ocasiones, si que está presente y no es detectado debido a una falta de intención en su búsqueda, así debido a su baja cristalización, no suele apreciarse en la DRX y cuando lo hace suele cristalizar en forma de hidroxilapatito solapándose los picos de su espectro con los de la weddellita, en la región infrarrojo medio no aparecen todos los picos característicos de los fosfatos por lo que hay veces que no se llegan interpretar. En cuanto a las técnicas microscópicas, en este tipo de pátinas, con la lupa no se aprecia la diferencia entre la calcita y el fosfato cálcico, y con el microscopio óptico con luz polarizada plana es difícil de apreciar, es solo al cruzar nícoles cuando se observar el carácter isotropo de la capa de fosfato cálcico. Es por ello necesario corroborar su presencia mediante SEM con análisis EDS. Una vez establecida la metodología a seguir, podemos indicar que se ha encontrado fosfato cálcico de dos formas, una como una capa aislada en la que era el único componente y la otra como mezclado con el resto de componentes que constituían la pátina. Esta segunda capa se puede dar como única capa o bien puede encontrarse sobre una capa previa en la que el fosfato cálcico es el único componente y que está en contacto directo con el substrato pétreo independientemente de cuál sea la mineralogía de éste (fig. 1 y 2).

palabras clave: oxalato, fosfato, caliza, monumento, patrimonio

key words: oxalate, phosphate, limestone, monument, heritage

CONCLUSIONES

Al abordar un estudio de las llamadas pátinas de oxalatos es necesario tener en cuenta la posible existencia de fosfato cálcico como elemento característico de la pátina. Esta capa, cuyo origen aún se debate, podría tener un efecto ligante al sustrato. Incluso se podría llegar a establecer una clasificación diferenciando las pátinas que contienen oxalatos cálcicos que contienen fosfatos de las que no las contienen.

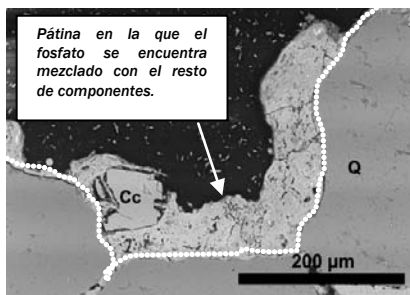


fig.1 Imagen SEM-BSE de una lámina delgada de la pátina de la Colegiata de Santa Ana (Peñaranda de Duero, Burgos).

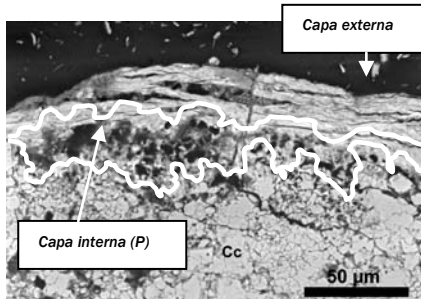


fig.2 Imagen SEM-BSE de una lámina delgada de la pátina de la Iglesia Parroquial de Santiago (Cigales, Valladolid). La capa externa está compuesta principalmente por calcita, oxalatos cálcicos, fosfatos cálcicos y minerales de la arcilla, mientras que la interna únicamente por fosfato de calcio.

AGRADECIMIENTOS.

Parte de los resultados aquí expuestos han sido posibles gracias al Programa Consolider-Ingenio 2007 del MEC (CSD2007-0058) y al Programa Geomateriales (S2009/MAT-1629).

REFERENCIAS.

Álvarez de Buergo, M., Fort Gonzalez, R., López de Azcona, M.C., Mingarro Martin, F., (2002): Analysis of the ochre patina on the limestone of Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, Spain. In: "Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities". E. Galán & F. Zezza eds. A.A. Balkema Publishers, Swets & Zeitlinger B.V., Lisse, 391-395.
 Álvarez de Buergo, M. & Fort Gonzalez, R., (2003): Protective patinas applied on stony

facades of historical buildings in the past. *Constr. Build. Mater.*, **17**(2), 83-89.
 Álvarez de Buergo, M., Fort González, R., Gómez-Heras, M. (2004): El Monasterio de Uclés (Cuenca, España): caracterización y deterioro de los materiales de construcción. *Mater. Construcc.*, **54**(275), 5-22.
 Álvarez de Buergo (2007): Pátinas en el patrimonio histórico. XXVII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. *Macla* **7**, 13-14.
 Añorbe Urmeneta, M., Sainz de Cueto, F.J., Martín Pozas, J.M., Juan Antonio, D.T., (1994): Estudio de las pátinas de una roca monumental. *Ingeniería Civil*, **93**, 7-13.
 Blázquez, F., García-Vallès, M., Krumbein, W.E., Sterflinger, K., Vendrell-Saz, M., (1997): Microstromatolitic deposits on granitic monuments: development and decay. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 889-901.
 Cabrera, J.M., (2006): José María Cabrera. *Obra Completa. Colección de Números Monográficos de ARS SACRA Conservación y Restauración. Gráficas Minaya, S.A., Guadalajara*, 497 p
 Cardell, C., Guerra, I., Romero-Pastor, J., Cultrone, G., Rodríguez-Navarro, C., (2009): Innovative Analytical Methodology Combining Micro-X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy-Based Mineral Maps, and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy to Characterize Archeological Artifacts. *Anal. Chem.*, **81**(2), 604-611.
 Cortázar García de Salazar, M., Pardo San Gil, D., (2005): Estudios para la restauración del pórtico de Santa María en Vitoria-Gasteiz. In: "Investigación en conservación y restauración". M.N.d.A.d.C.P. Nacional ed. II Congreso del Grupo Español del IIC. *Museu Nacional d'Art de Catalunya, Palau Nacional, Barcelona*, 373-383.
 de la Torre López, M.J., Sebastián Pardo, E., Rodríguez Gordillo, J., (1995): Pátinas en la Alhambra: estudio mediante SEM y BSEI. XVII Reunión Bienal de la Sociedad Española de Microscopía Electrónica, 306-308.
 García-Valles, M., Krumbein, W.E., Urzú, C., Vendrell-Saz, M., (1996): Biological pathways leading to the formation and transformation of oxalate-rich layers on monument surfaces exposed to Mediterranean climat., In: "II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art". M. Realini & L. Toniolo eds. Milano, 317-334.
 García-Valles, M., Vendrell-Saz, M., Krumbein, W.E., Urzú, C., (1997): Coloured mineral coatings on monument surfaces as a result of biomineralization: the case of the Tarragona cathedral (Catalonia). *Appl. Geochem.*, **12**(3), 255-266.
 Navarro-Gascón, J.V., Gómez-González, M.L., Gayo-García, M.D., (1996): Estudio de la policromía y pátinas de los relieves del claustro del Monasterio de Santo Domingo de Silos (Burgos), XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Diputación Provincial de Castellón, Castellón, 589-602.
 Pavía Santamaría, S., Cooper, T.P., Caro

Calatayud, S. (1996): A contribution to the study of the "patina" on monumental stone (patina on calcareous sandstone from La Rioja). In: "II International Symposium: The oxalate films in the conservation of works of art". M. Realini & L. Toniolo, eds. Milano, 219-232.
 Valls del Barrio, S., García-Valles, M., Pradell, T., Vendrell-Saz, M. (2002): The red-orange patina developed on a monumental dolostone. *Engineering Geology*, **63**, 31-38.
 Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2006): Patinas in the Architectural Heritage of Lerma, Burgos (Spain). In: "Heritage Weathering and Conservation, Volumen 2". R. Fort, M. Álvarez De Buergo, M. Gómez-Heras, C. Vázquez-Calvo, eds. Taylor & Francis/ Balkema, Leiden, 969-974.
 Vázquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2007a): Overview of recent knowledge of patinas on stone monuments: the Spanish experience. In: "Building Stone Decay: from Diagnosis to Conservation". R. Prikryl & B. Smith, eds. The Geological Society of London. Special Publications. **271**, 295-307.
 Vázquez-Calvo C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Varas M.J. (2007b): Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Mater. Charact.* **58** (11-12), 1119-1132
 Vázquez-Calvo, C., Giakoumaki, A., Anglos, D., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2007c): Classification of patinas found on surfaces of historical buildings by means of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. In: "Lasers in the conservation of artworks ion of Artworks". J. Nimmrichter, W. Kautek, M. Schreiner, eds. Springer Proceedings in Physics, **116**. Springer -Verlag, Viena, 415-420.
 Vázquez-Calvo, C., Alvarez De Buergo, M., Fort, R. (2008a): Films on the Sandstone Used in the Architectural Heritage of the City of Aranda de Duero, Burgos (Spain). In: "11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (STONE 2008)", J.W. Lukaszewicz & P. Niemcewicz, eds. Nicolas Copernicus University Press. Torun, Polonia. **2**, 1153-1161.
 Vázquez-Calvo, C., Gomez Tubio, B., Alvarez de Buergo, M., Ortega Feliu, I., Fort, R., Respalda, M.A. (2008b): The use of a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer for the characterization of patinas from the architectural heritage of the Iberian Peninsula. *X-Ray Spectrom.*, **37**, 399-409.
 Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2009): Pátinas de oxalatos y fosfatos cálcicos en la Iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Burgos). *Macla* **11**, 195-196.
 VV.AA. (1989): In: "Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione della oper d'arte". *Atti del Convengo. Centro CNR 'GINO BOZZA'. Politecnico di Milano* ed. 357p.
 VV.AA. (1996) In: "II International Symposium. The Oxalate Films in the Conservation of Works of Art", M. Realini & L. Toniolo, eds. Milano, EDITEAM s.a.s.Gruppo Editoriale, Castello d'Argile (BO). 539p.