

Alteración de Pigmentos Arsenicales en Policromías de Edificios Históricos (Real Alcázar de Sevilla). Influencia del cloro

/ OLIMPIA LÓPEZ-CRUZ (1*), NICOLÁS VELILLA (2)

(1) Departamento de Pintura. Universidad de Granada. Facultad de Bellas Artes, Avda. de Andalucía s/n. 18071 Granada (España,

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18071 Granada (España)

INTRODUCCIÓN

Los procesos de alteración de los pigmentos pueden tener una repercusión importante sobre las decoraciones policromadas en edificios históricos y provocar modificaciones estéticas muy notables a lo largo del tiempo que alejan de la intencionalidad cromática inicialmente realizada. Estos procesos están bien representados en la fachada policromada del palacio de Pedro I (1356-1366), el elemento más emblemático del Real Alcázar de Sevilla y una de las obras cumbre de la arquitectura andalusí en España. Las policromías incluyen una amplia variedad de pigmentos, así como una compleja secuencia estratigráfica como consecuencia de las numerosas intervenciones de restauración que ha tenido la fachada a lo largo de la historia (López-Cruz et. al., 2011).

RESULTADOS

En la fachada del palacio la variación cromática debida a la alteración de las policromías afecta, principalmente, a los colores azules y verdes. Entre los diversos pigmentos existentes en la fachada, los procesos de alteración más importantes se han producido en los que incluyen Cu como elemento cromóforo esencial. Dentro de estos pigmentos se han observado dos tipos de alteración diferentes según se trate de compuestos de tipo carbonatado o de tipo arsenical.

Al primer caso pertenecen los hidroxicarbonatos de Cu de tipo azurita y malaquita, que están ampliamente representados en las policromías realizadas tanto sobre soporte de madera como sobre yeserías. Como es bien conocido, la malaquita posee una alta estabilidad y no ha experimentado alteración significativa. Por el contrario, la azurita es notablemente vulnerable en condiciones ambientales húmedas y se ha transformado, en grado variable, a hidroxiclorigenato de Cu de tipo atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, con colores verdes claros. Esta transformación es mucho menos

frecuente que la comúnmente descrita a malaquita.

El segundo tipo importante de alteración afecta al pigmento denominado verde esmeralda, un arsenito acetato de cobre sintético utilizado desde 1814 y de fórmula $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. En presencia de cloro, ha dado origen a otros compuestos arsenicales que contienen Cu, Pb o Ca como elementos esenciales.

En la observación con microscopio óptico (visión estereoscópica o en luz reflejada) se aprecia, en muchos casos, que los estratos externos de las policromías que contienen verde esmeralda terminan con una zona externa, de espesor variable, que presenta un color azul lavanda (Figs. 1 y 2). Esto ocurre en las policromías sobre soporte de madera y sobre yeserías. Se ha constatado la existencia de una relación entre la alteración y la presencia de calcita en la capa de preparación de blanco de plomo que sirve de base. De hecho, en los casos en que una capa interna de verde esmeralda está ubicada entre dos capas de blanco de plomo, una con calcita (el estrato superior) y otra sin calcita (el inferior), el proceso de alteración es generalizado en el primer caso, y limitado a una estrecha banda inmediata al contacto en el segundo.

La caracterización de las zonas azules de alteración es difícil ya que incluyen, generalmente, dos o más compuestos íntimamente asociados espacialmente y con un tamaño cristalino del orden de la micra. Para la identificación de las fases componentes se han combinado los datos obtenidos mediante: 1) micro-espectrometría Raman, operando al límite de resolución espacial de esta técnica; 2) un detallado análisis de las intensidades de los espectros EDX (SEM) y su comparación con espectros teóricos que se han realizado de posibles fases candidatas, 3) el uso de mapas de distribución de elementos químicos y de fases realizados con EDX (SEM).

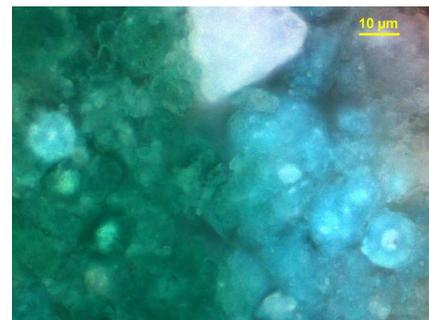


Fig. 1. Alteración del pigmento verde esmeralda a un intercrecimiento de lavendulana y mimetita.

El compuesto predominante y principal responsable del color que presenta la zona de alteración es un cloroarseniato de Cu, Ca y Na, hidratado, de fórmula $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que se corresponde con el mineral lavendulana. Este mineral es poco común en la naturaleza y su nombre alude, precisamente, a su coloración azul lavanda. La transformación de verde esmeralda al nuevo arseniato preserva, en muchos casos, la textura original esferulítica del pigmento verde (Fig. 1). El espectro Raman de lavendulana (Fig. 3,b) se caracteriza, principalmente, por dos intensas bandas a 854 y 547 cm^{-1} (grupo AsO_4) y una menos intensa a 178 cm^{-1} (Cl-Cu) (Frost et al., 2007). El segundo compuesto identificado es abundante y, localmente, puede predominar sobre lavendulana (Fig. 2,b). Es también un cloroarseniato pero, en este caso, anhidro y de plomo, con composición $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}$ y que se corresponde con el mineral mimetita. Este mineral es, generalmente, de color amarillento-marrón y es más común en la naturaleza que la lavendulana. Se encuentra como mineral de alteración en zonas de oxidación de depósitos de plomo que contienen arsénico. En las muestras estudiadas, la formación de mimetita en el contacto entre verde esmeralda y blanco de plomo provoca la aparición de zonas amarillentas que pueden dar la apariencia de capas muy ricas en aceite. El espectro Raman de mimetita (Fig. 3,c) está caracterizado por una única intensa banda a 814 cm^{-1} ,

palabras clave: Pigmentos, Policromía, Alteración, Arseniados, Lavendulana, Mimetita, Raman, Cloro.

key words: Pigments, Polychromy, Alteration, Arsenates, Lavendulan, Mimetite, Raman, Chlorine.

ya que otras bandas que corresponden a bajos números de onda no son observables en los espectros comunes.

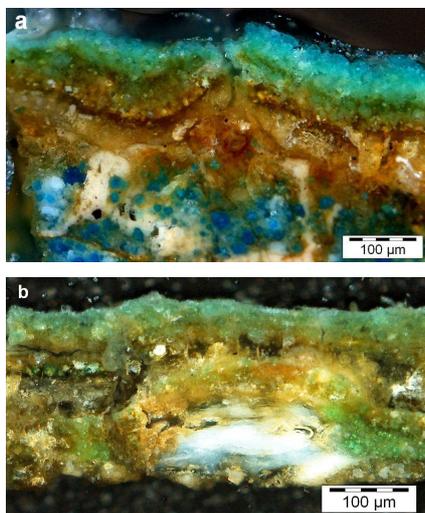


Fig. 2. Estratigrafías pictóricas. a) Estrato superior de verde esmeralda alterado a lavendulana. b) Ídem y zona central amarillenta rica en mimetita.

El tercer cloroarseniato identificado es de color blanco a amarillento y contiene calcio y plomo. Es equivalente con el mineral hedifana, de composición $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}$, y tiene idéntica estructura que mimetita con la que forma solución sólida. Es minoritario respecto a los otros dos, y puede pasar desapercibido en los espectros Raman ya que su única banda intensa y característica se localiza a 819 cm^{-1} , muy próxima a la de mimetita. Su presencia se ha deducido a partir del análisis de las intensidades de espectros de EDX con contenidos en Ca, Pb, As y Cl congruentes con la composición del compuesto y del contexto químico en que se encuentra.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los materiales estudiados evidencian el papel determinante del cloro en los procesos de alteración. Con respecto a la azurita, para su transformación en atacamita, la presencia de cloruros, la humedad y un pH alto serían los factores claves en el proceso de alteración. Esta se ha relacionado en diversas pinturas murales con la presencia de soluciones salinas o aguas subterráneas (Scott, 2002), pero este no es el caso de los materiales estudiados dada su elevada localización, por lo que hay que invocar agentes atmosféricos.

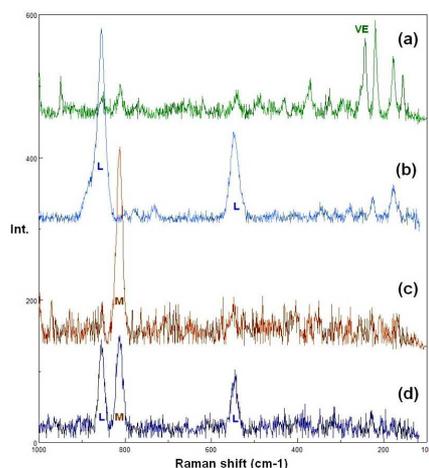


Fig. 3. Espectros Raman de compuestos formados por alteración del pigmento verde esmeralda. a) estadio inicial de transformación a lavendulana y mimetita; b) lavendulana (L); c) mimetita (M); d) zona de intercrecimiento mixto lavendulana-mimetita.

Respecto al pigmento verde esmeralda, no se han encontrado referencias en la bibliografía relacionadas con el tipo de alteración que aquí se presenta, ya que las alteraciones comúnmente descritas se refieren al ennegrecimiento debido a la presencia de azufre. Este pigmento se considera relativamente estable e insoluble, pero la exposición larga a la humedad y exceso de agua acaban descomponiéndolo por hidrólisis (Fiedler y Bayard, 1997), proceso que se ve favorecido por el calor. En las muestras estudiadas, la presencia de Cl externo y la de Ca proveniente de la calcita, que acompaña al blanco de plomo en la capa de base adyacente a la de verde esmeralda, proporcionan los elementos fundamentales para la formación de lavendulana que es una fase altamente hidratada. Además, el blanco de plomo aporta este elemento, junto al Cl y As, necesario para la formación de la mimetita que aparece íntimamente asociada en muchos casos. La hedifana es muy próxima composicionalmente a la mimetita y solo requiere el aporte adicional de Ca, que puede provenir de la calcita.

El efecto del cloro también se ha observado en otras muestras que carecen de compuestos arsenicales con el resultado de la aparición puntual de hidroxicluros de Pb a partir de los carbonatos que constituyen las capas de blanco de plomo. Esta alteración no tiene efecto cromático, ya que las fases que se forman son generalmente incoloras o blancas y pasan desapercibidas dentro de las capas de

blanco de plomo.

Con respecto a la fuente del cloro necesario para las alteraciones descritas, es razonable invocar un origen atmosférico procedente de agua de lluvia y humedad que adquiere su contenido en cloruros por evaporación de agua del mar (Avery et al, 2001). La proximidad de Sevilla al mar, unos 70 km en línea recta, las condiciones de humedad y el régimen de vientos existente en esta zona siguiendo la dirección del valle del Guadalquivir son circunstancias favorables.

El resultado final de las alteraciones descritas desde el punto de vista cromático es, por un lado, una disminución de la intensidad y viveza de los colores, ya que los compuestos que sustituyen a los originales son de menor intensidad cromática y, por otra, la de producir un cambio en la intencionalidad de las coloraciones dadas, ya que los azules evolucionan hacia verdes y los verdes hacia azules, provocando un efecto homogeneizador que resta realce a la fachada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación HUM-02829 y por los grupos de Investigación HUM-104 y RNM-179 (Junta de Andalucía).

REFERENCIAS

- Avery, G.B. Jr., Willey, J.D., Kieber, R.J. (2001): Diurnal variations in major rainwater components at a coastal site in North Carolina. *Atmospheric Environment*, **35**, 3927-3933.
- Fiedler, I., Bayard, M. (1997): Emerald green and Scheele's green. in: "Artists' Pigments: A handbook of their history and characteristics". v.3, E.W. FitzHugh, ed. Oxford Univ. Press, 219-272.
- Frost, R.L., Bouzaid, J.M., Palmer, S. (2007): The structure of mimetite, arsenian pyromorphite and hedyphane. A Raman spectroscopy study. *Polyhedron*, **26**, 2964-2970.
- López-Cruz, O., García Bueno, A., Medina Flórez, V. (2011): Evolución del color en el alero de la fachada del rey D. Pedro I, Real Alcázar de Sevilla. *Arqueología de la Arquitectura*, **8**, 163-178.
- Scott, D.S. (2002): *Copper and bronze in art: Corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute. Los Angeles.