

# Pátinas de Oxalatos y Fosfatos Cálcicos en la Iglesia de Santo Tomás de Covarrubias (Burgos)

/ CARMEN VÁZQUEZ-CALVO (1,\*), MÓNICA ÁLVAREZ DE BUERGO (1), RAFAEL FORT (1)

(1) Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM). Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM). C/José Antonio Nováis 2, Ciudad Universitaria 28040, Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN.

La villa de Covarrubias se sitúa en el Sur de la provincia de Burgos junto al río Arlanza, es conocida como Cuna de Castilla por su relevancia histórica, siendo declarada Bien de Interés Cultural (BIC) con la categoría de conjunto histórico el 6 de Noviembre de 1965 (BOE 06/11/1965).

En Covarrubias hay casas construidas en piedra y adobe destacando como monumentos la Colegiata de San Cosme y San Damián finalizada en 1480 (Gómez Oña, 1989), el torreón de Fernán González y la iglesia de Santo Tomás o Tomé en la que se encontraron pátinas cubriendo sus muros. Esta iglesia, que fue el resultado de la promulgación de los fueros por parte de Doña Sancha, en el año 1148, sólo conserva de su estructura primitiva la capilla absidal que es románica. La actual iglesia es de fábrica gótica y se construyó en el siglo XV. Fue declarada BIC con la categoría de monumento el 3 de Junio de 1931. En 1978 se inició su restauración, de la que se hizo cargo la Dirección General de Patrimonio Artístico y Cultural en colaboración con la parroquia.

El término pátina tiene un sentido muy amplio que en esta ocasión se refiere a una capa anaranjada que se encuentra sobre la superficie pétreo de distintos monumentos históricos que han sido estudiados principalmente en Italia, Grecia y España (Vázquez-Calvo et al., 2007a). Se pueden encontrar, en su composición, minerales como calcita, yeso, oxalatos cálcicos (wedellita y whewellita) además de cuarzo, feldespatos, minerales de la arcilla y óxidos de Fe entre otros. Además existe cierta controversia acerca de su origen, natural (inducido por microorganismos) o artificial, aunque actualmente se admite la hipótesis de que aunque ambos orígenes podrían ser posibles están más extendidas las pátinas con un

origen artificial (Vázquez-Calvo et al., 2006).

## METODOLOGÍA.

Para realizar el estudio, por un lado se procedió a la caracterización del color por medio de un espectrofotómetro, y por otro a la caracterización del material mediante técnicas microscópicas (microscopio óptico de polarización, SEM), siguiendo la metodología desarrollada en Vázquez-Calvo et al., (2007b), y mediante técnicas analíticas (DRX, SEM-EDS).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se observaron pátinas tanto en la iglesia (fachada sur) como en el pequeño muro que la rodea y que enmarca la escalera de acceso a la misma (Fig. 1). Aunque el estado de conservación no es bueno (se observan áreas con pérdida de material, Fig. 2), todavía se conserva gran parte de la superficie patinada en el muro exterior, mientras que en la propia fachada Sur de la iglesia los restos son escasos.

La roca sobre la que se encuentran las pátinas es una bioesparita con cemento esparítico de tipo mosaico y/o sintaxial, presenta también porosidad interpartícula en la que ocasionalmente se ha desarrollado cemento de tipo drusy y porosidad intrapartícula. Existen placas de equinodermos micritizadas y con cemento marginal de recrecimiento sintaxial (cemento tipo rim), y algas rojas, briozoos, moluscos y foraminíferos (miliólidos). Es muy probable que se trate de la caliza de Hontoria.

En la tabla 1 se muestran los valores medios y la desviación estándar de L\*, a\*, b\*, así como los índices de blanco (IB) y amarillo (IA) tanto de las pátinas como de la caliza que ejerce de sustrato. El sustrato del muro exterior y el de la fachada presentan ligeras diferencias entre sí, pero es más notable

la diferencia de color de las pátinas con respecto de los sustratos.



fig 1. Iglesia de Santo Tomás de Covarrubias. Fachada Sur y muro exterior.

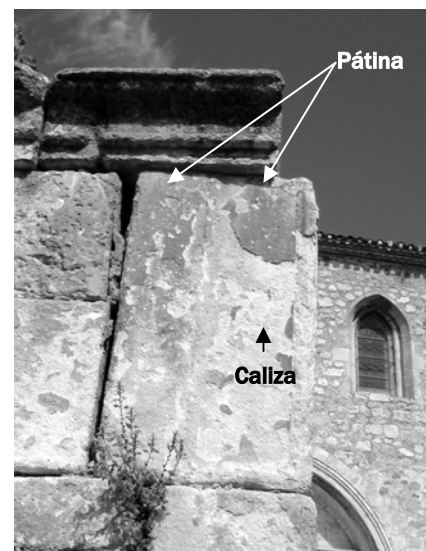


fig 2. Detalle del estado de preservación de la pátina (tono claro: caliza, tono oscuro: pátina).

El color de las pátinas está caracterizado por unos índices de amarillo altos entre 35 y 50 unidades, hay un incremento de los parámetros a\* y b\* con respecto al sustrato, lo que indica el color anaranjado, así como un aumento de la croma. La luminosidad de las pátinas disminuye con respecto a su sustrato. La pátina de la fachada y la situada a la izquierda del muro exterior son muy semejantes, mientras que en la situada a la derecha se

**palabras clave:** Pátina, Oxalato, Fosfato, Caliza.

**key words:** Patina, Oxalate, Phosphate, Limestone.

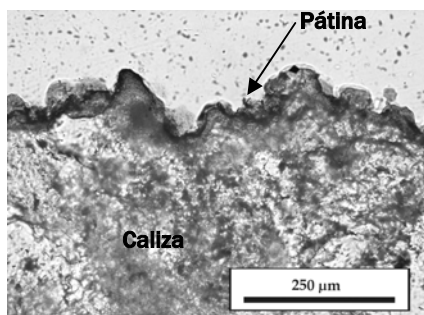
Muestras	L*	a*	b*	C*	IA	IB
Muro exterior, izquierda escalera. Pátina	61,35 ± 0,81	13,62 ± 0,2	28,04 ± 0,43	31,17 ± 0,47	48,71 ± 0,82	-25,85 ± 0,67
Muro exterior, derecha escalera. Pátina	61,23 ± 2,77	7,26 ± 1,40	18,53 ± 1,29	19,91 ± 1,91	36,05 ± 0,21	-12,95 ± 1,00
Fachada. Pátina	60,40 ± 0,65	14,39 ± 0,67	23,58 ± 1,66	27,63 ± 1,79	45,81 ± 2,66	-24,62 ± 2,93
Muro exterior. Caliza	88,13 ± 0,01	0,63 ± 0,01	8,34 ± 0,01	8,37 ± 0,01	13,37 ± 0,02	33,89 ± 0,04
Fachada. Caliza	79,22 ± 0,82	3,11 ± 0,16	17,88 ± 0,26	18,15 ± 0,30	29,58 ± 0,59	-10,28 ± 1,04

**Tabla 1.** Valores medios y desviación estándar de los parámetros cromáticos L\*, a\*, b\*, C\* y de los índices de blanco (IB) y amarillo (IA). Tonos rojos (+a\*), tonos verdes (-a\*), tonos amarillos (+b\*) y tonos azules (-b\*).

aprecia una disminución de a\*, C\* y del índice de amarillo, y un aumento del índice de blanco. Esto es debido a la presencia de cierta suciedad acumulada sobre ella.

La mineralogía que presenta la roca que conforma el sustrato de las muestras tomadas es calcítica aunque en el muro exterior, a la derecha de la escalera, se ha detectado también yeso. En cuanto a las pátinas, están formadas por calcita y wedellita en el muro exterior y, de calcita, wedellita y whewellita en la fachada de la iglesia. En la pátina del muro situado a la derecha de la escalera también se detecta yeso. La presencia de yeso, tanto en el sustrato como en la pátina, unido al cambio de color por suciedad en forma de polvo blanco, induce a pensar que esta suciedad no es más que polvo de yeso, y que por tanto no es característico de la pátina o del sustrato en sí mismos.

El estudio al microscopio óptico (Fig. 3) revela que las pátinas son continuas, recubren por completo el sustrato.



**fig 3.** Imagen transversal de la pátina sobre la caliza obtenida mediante microscopía óptica (luz polarizada plana). Iglesia de Santo Tomás (Covarrubias).

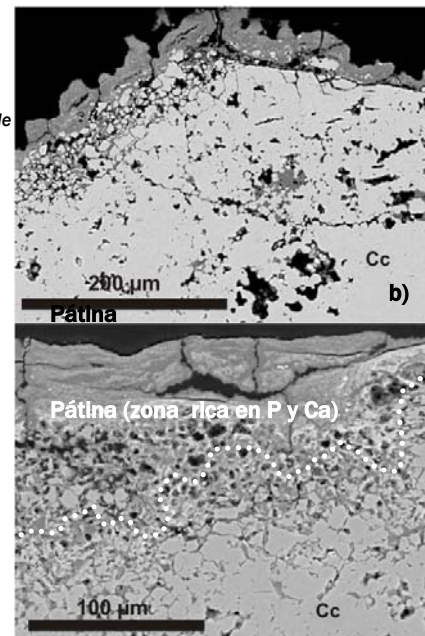
Su morfología externa es rugosa de aspecto grumoso. En algunos puntos se distinguen dos capas, una de ellas continua de color marrón con un espesor variable entre 12 μm y 100 μm, no presenta estructura interna definida. La otra capa de color marrón oscuro no

es continua y se puede encontrar, en el caso de las pátinas del muro, tanto como por encima, como por debajo de la capa anaranjada o atravesando la misma. Su espesor varía entre los 12 μm y los 40 μm. Sin embargo, una capa de iguales características se observa en la pátina de la fachada de la iglesia pero siempre se encuentra por debajo de la capa anaranjada, en contacto, irregular, con el sustrato. El estudio mediante SEM (Fig. 4) muestra cómo algunas zonas de las pátinas del muro exterior están formadas por una sola capa. Los componentes mayoritarios detectados con EDX son Ca, Si, Al y P. Además de la composición principal se distinguen pequeñas partículas de óxidos de Fe y Ti. En la pátina de la fachada se aprecian claramente dos capas, la capa interna es rica en P y Ca, lo que permite inferir la existencia de fosfatos cálcicos, y la capa externa, que presenta una composición y aspecto similar a las pátinas que constituían el muro exterior, con la particularidad de que presenta un bandeo composicional que se distingue porque existen zonas claras y oscuras. En las zonas claras de la capa exterior destaca un enriquecimiento en P, Al y Si con respecto a las zonas oscuras donde el contenido en P es menor y el contenido en Fe mayor. Esta capa externa también presenta partículas de sulfato de Ba asociadas a mínimas cantidades de Sr.

#### CONCLUSIONES.

Las pátinas estudiadas en Covarrubias presentan semejanzas con otras pátinas estudiadas en España, Italia o Grecia. Su mineralogía principal está constituida por calcita, oxalatos de calcio y fosfatos de calcio. Las pátinas del muro están compuestas en su mayor parte por una sola capa en la que el fosfato cálcico se encuentra mezclado con el resto de componentes mientras que en las pátinas de la iglesia existen dos capas, de las cuáles en la capa interna se distinguen morfologías formadas

únicamente por fosfato de calcio. Aunque los fosfatos de calcio no pudieron determinarse por DRX debido a su bajo contenido y al bajo grado de cristalinidad que presentaban si han sido detectados por medio de SEM-EDX.



**fig 4.** Imágenes SEM-BSE de secciones transversales de pátinas, a) pátina del muro exterior, b) pátina de la fachada sur de la iglesia de Sto. Tomás.

#### AGRADECIMIENTOS.

Este estudio ha sido posible en el marco del programa de Investigación MATERNAS(S-0505/MAT/94) financiado por la Comunidad de Madrid, y el Programa Consolider-Ingenio 2007 del MEC (CSD2007-0058).

#### REFERENCIAS.

- Gómez Oña, F.J. (1989): Covarrubias. Cuna de Castilla. Heraclio Fournier, S.A., Vitoria, 64
- Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2006): Patinas in the Architectural Heritage of Lerma, Burgos (Spain). In: R. Fort, M. Álvarez de Buergo, M. Gómez-Heras, C. Vázquez-Calvo, eds, Heritage, Weathering and Conservation. London, Taylor & Francis, Balkema, 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. Prikryl R., Smith B. J. eds. Geological Society Special Publications 271: London, 295-307.
- Vázquez-Calvo C., Alvarez de Buergo M., Fort R., Varas M.J. (2007b): Characterization of patinas by means of microscopic techniques. Mater. Charact., 58 ( 11-12): 1119-1132.