

Estudio de pátinas de oxalatos y fosfatos cálcicos en monumentos de Cifuentes (Guadalajara, España)

Study of calcium oxalate and calcium phosphate patinas in monuments of Cifuentes (Guadalajara, Spain)

Carmen Vázquez-Calvo, Mónica Álvarez de Buergo y Rafael Fort

Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), C/ José Antonio Nováis 2, 28040, Madrid, España.
carmenvazquez@geo.ucm.es, alvarezm@geo.ucm.es, rafort@geo.ucm.es

ABSTRACT

Calcium oxalate patinas have been mainly studied in Italy, Greece and Spain. Results obtained from the study of patinas on the building rock of two monuments of Cifuentes (Guadalajara, Spain) -Convent of Santo Domingo and Church of El Salvador- are shown in this work. The techniques used in this study are X-ray Diffraction, polarizing Optical Microscopy, Fluorescence Microscopy and Electron Scanning Microscopy. Portable techniques have been also used: X-Ray Fluorescence and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). After the results exposition the origin of the patinas is discussed and it is concluded, taking into account calcium phosphate presence and comparing the results with other referenced cases that the origin of these patinas is artificial.

Key-words: Patina, monuments, whewellite, weddellite, hydroxyapatite.

RESUMEN

Las pátinas de oxalatos cálcicos han sido estudiadas principalmente en Italia, Grecia y España. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las pátinas presentes sobre la roca de construcción de dos monumentos de Cifuentes (Guadalajara, España): el convento de Santo Domingo y la iglesia del Salvador. Para realizar el estudio se han utilizado técnicas de difracción de rayos x, microscopía óptica de polarización, microscopía de fluorescencia y microscopía electrónica de barrido. También se han obtenido resultados con la utilización de técnicas portátiles: la fluorescencia de rayos X y la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS). Tras la exposición de resultados se realiza una discusión sobre el origen de las mismas en las que se llega a la conclusión, tras observar la presencia de fosfatos cálcicos y relacionarlas con otros casos de la literatura, de que estas pátinas tienen un origen artificial.

Palabras clave: Pátina, monumentos, whewellita, weddellita, hidroxiapatito.

Geogaceta, 55 (2014), 43-46.
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 17 de junio de 2013
Fecha de revisión: 22 de octubre de 2013
Fecha de aceptación: 29 de noviembre de 2013

Introducción

Cifuentes (coordenadas UTM: 30T 531780, 4515000) se sitúa en el centro de la provincia de Guadalajara, al límite oriental de la Alcarria en una depresión inclinada hacia el Sur en dirección al Tajo, sobre terrenos cuaternarios o de aluvión. Poblada desde la ocupación musulmana pasó a tener importancia, en parte por Alfonso X el Sabio que estableció allí un mercado, y en parte por Don Juan Manuel que estableció una exención de impuestos para los comerciantes que se establecieran allí. Además Don Juan Manuel empezó a construir el castillo de Cifuentes (Layna Serrano, 1955).

En algunos monumentos de Cifuentes se puede distinguir la existencia de una pátina desarrollada sobre la roca de construcción de los mismos. En concreto este trabajo se centra en el estudio de las pátinas encontradas en la iglesia del Salvador (s. XIII-XVII) y en el monasterio de Santo Domingo (s. XVII) (Fig. 1).

¿Qué es la pátina?

Pátina es un término que tiene diferentes acepciones y de hecho se ha discutido ampliamente su significado (p. ej. Kouzeli *et al.*, 1988; Krumbein 2003; Alessandrini, 2004). En este caso el término pátina se refiere a un recubrimiento de color anaranjado y de escaso espesor (varios micrómetros) que recubre la piedra de determinados monumentos.

Objetivos

Los principales objetivos de este estudio son la caracterización composicional y textural de las pátinas encontradas en los monumentos de Cifuentes, así como la determinación del origen de las mismas.

Metodología

Para llevar a cabo este estudio se ha tomado una mínima cantidad de muestra ya que se trabaja con elementos del patrimonio histórico. Las muestras tomadas tenían un área aproximada de 1 cm².

Se ha realizado un estudio microestratigráfico de las muestras utilizando técnicas microscópicas como la microscopía óptica

de polarización y la microscopía electrónica de barrido con análisis espectroscópico de dispersión de energías (EDS). La metodología utilizada tanto para su estudio al microscopio como para la preparación de muestras ha sido la desarrollada en Vázquez-Calvo *et al.* (2007a). También se ha procedido al análisis mineralógico tanto del substrato pétreo como de la pátina por medio de difracción de rayos X. Para poder analizar la pátina y el substrato por separado se extrajo el polvo a analizar con la ayuda de un micromotor y, dada la escasa cantidad de muestra obtenida, ésta hubo de analizarse en un portamuestras especial fabricado con un monocristal de sílice con el eje *c* orientado perpendicularmente a la superficie para evitar su detección durante el análisis (Vázquez-Calvo *et al.*, 2006). También se han analizado las muestras mediante técnicas portátiles, en concreto se han examinado mediante fluorescencia de rayos X (Vázquez-Calvo *et al.*, 2008) y espectroscopía de ruptura inducida por láser – LIBS- (Vázquez-Calvo *et al.*, 2007b).

Resultados

Las pátinas se localizan, en ambos monumentos, tanto en partes ornamentales como en sillares. No existen pátinas en la puerta de Santiago (siglo XIII) de la iglesia del Salvador pero sí en la entrada sur (siglo XVII). Las pátinas no recubren toda la fachada, ya que estos dos monumentos han sido reconstruidos. Las pátinas de la iglesia del Salvador – muestras 1 y 2- (Fig. 2A) se encuentran tanto en zonas expuestas como protegidas. En ambas situaciones presentan una buena adherencia al substrato pétreo.

La presencia de pátinas en el convento de Santo Domingo –muestras 3 y 4- (Fig. 2B) es menor que en la Iglesia del Salvador. Se tomaron muestras de la fachada sureste (3) y de la fachada suroeste (4) correspondiente al ábside lateral derecho. En algunas zonas del convento de Santo Domingo hay un mortero con una tinción rojiza que parece haber sido aplicado en alguna intervención de restauración, con el propósito de homogeneizar el material aplicado con el color de las pátinas (Fig. 2B).

En la Tabla I aparecen los valores medios y la desviación estándar de L^* , a^* , b^* , así como los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) tanto de las pátinas como del substrato (ASTM, 2000; CIE, 1986). Se aprecia cómo los valores del substrato son simila-



Fig. 1.- Convento de Santo Domingo (A) e iglesia del Salvador (B) de Cifuentes (Guadalajara, España).
Fig. 1.- Convent of Santo Domingo (A) and Church of the Salvador (B) of Cifuentes (Guadalajara, Spain).

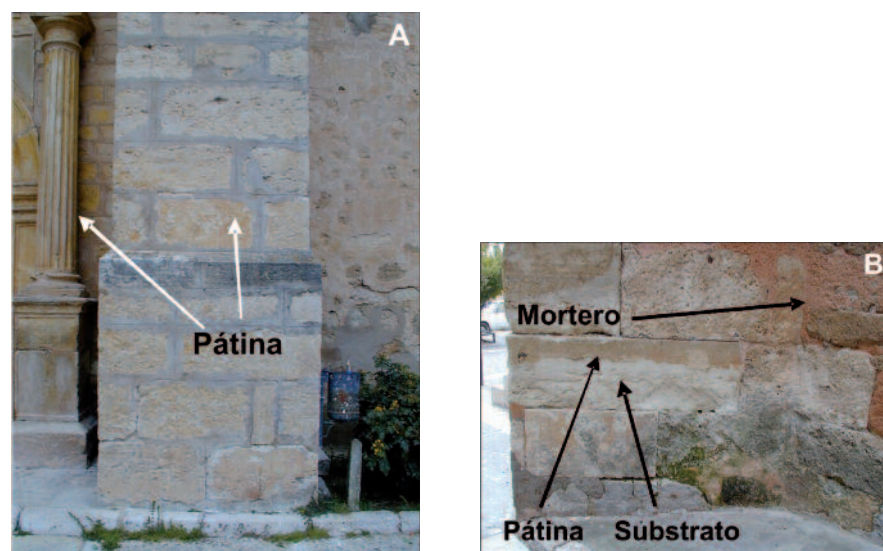


Fig. 2.- A) Imagen mostrando zonas de la superficie patinada de la iglesia del Salvador; B) Imagen mostrando la pátina sobre uno de los sillares de la fachada sureste del convento de Santo Domingo y Church. The patina does not totally cover the ashlar. The restoration mortar with a reddish stain is pointed in the top right corner of the image.

res entre sí, al igual que ocurre con los valores de las pátinas. Existe en cambio diferencia entre los valores del substrato y las pátinas. El color de las pátinas está caracterizado por índices de amarillo altos, entre 40 y 47 unidades y un incremento de los parámetros a^* y b^* y de la croma (C^*), y una disminución de la luminosidad (L^*) con respecto a sus respectivos substratos, indicativo del color anaranjado de las mismas.

A pesar de que en los edificios se pueden encontrar distintos tipos de rocas como areniscas, dolomías o tobas calcáreas, las muestras de pátina tomadas se encontraban sobre un substrato dolomítico. El análisis mineralógico revela que el substrato está formado principalmente por dolomita y cantidades variables de calcita. El estudio mediante microscopía óptica revela que el substrato pétreo de las muestras es una dolomía microcristalina equigranular hipidiotópica (Friedman, 1965) (Fig. 3A).

En cuanto al análisis de las pátinas los resultados obtenidos mediante difracción

areniscas, dolomías o tobas calcáreas, las muestras de pátina tomadas se encontraban sobre un substrato dolomítico. El análisis mineralógico revela que el substrato está formado principalmente por dolomita y cantidades variables de calcita. El estudio mediante microscopía óptica revela que el substrato pétreo de las muestras es una dolomía microcristalina equigranular hipidiotópica (Friedman, 1965) (Fig. 3A).

En cuanto al análisis de las pátinas los resultados obtenidos mediante difracción

Muestras	L*	a*	b*	C*	YI	WI
P1	57,7	10,9	22,4	24,9	45,1	-21,3
P2	67,4	9,5	22,9	24,8	41,5	-25,2
P3	57,3	7,7	23,2	24,4	46,4	-22,3
P4	63,6	9,1	25,0	26,6	46,2	-28,3
S1	78,4	2,9	12,8	13,0	22,1	6,3
S2	75,7	3,4	14,6	15,0	25,6	-1,2
S3	72,3	4,4	18,4	18,9	32,7	-13,9
S4	80,2	3,1	17,0	17,3	28,1	-7,2

Tabla I.- Valores medios de los parámetros cromáticos L*, a*, b*, C* y de los índices de blanco (WI) y amarillo (YI) medidos en las muestras de la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo de Cifuentes. Tonos rojos (+a*), tonos verdes (-a*), tonos amarillos (+b*) y tonos azules (-b*). P: pátina, S: substrato. El número define las muestras. 1: Iglesia del Salvador. Fachada sur, 2: Iglesia del Salvador. Entrada fachada sur, 3: Cto. Sto. Domingo. Fachada sureste, 4: Cto. Sto. Domingo. Ábside lateral (SO).

Table I.- Mean values of the chromatic parameters L*, a*, b*, C* and of the yellow and white indices (YI and WI respectively) measured in the samples from the Church of the Salvador and the Convent of Santo Domingo (Cifuentes). Red hue (+a*), green hue (-a*), yellow hue (+b*) and blue hue (-b*). P: patina, S: substrato. Number corresponds with samples as follows. 1: Iglesia del Salvador. South facade, 2: Iglesia del Salvador. Entry South facade, 3: Cto. Sto. Domingo. Southeast facade, 4: Cto. Sto. Domingo. Lateral apse (SO).

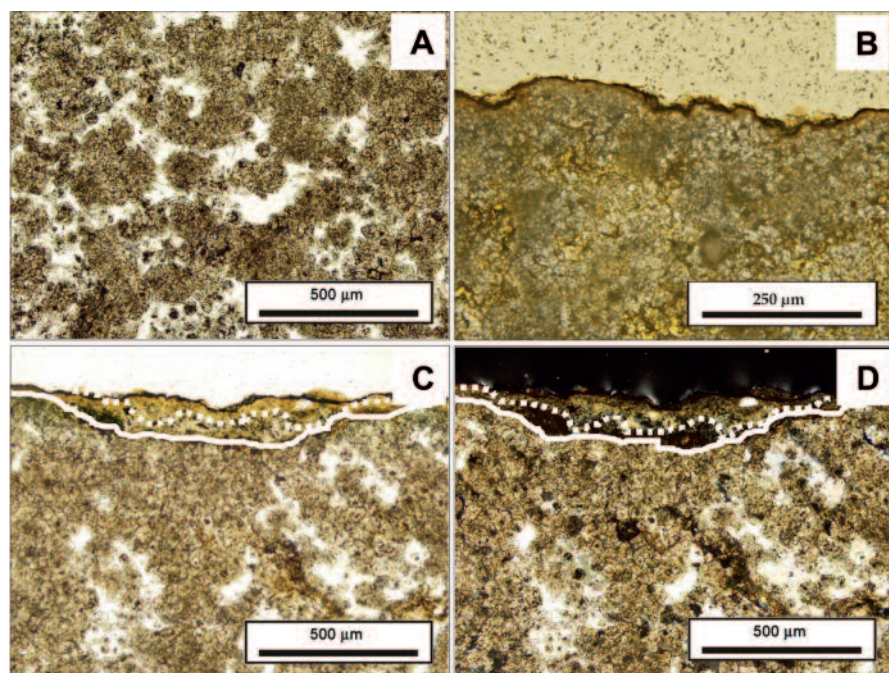


Fig. 3.-A-Imagen con nicoles paralelos de la dolomía microcristalina equigranular hipidiotópica que constituye el substrato de las muestras de pátinas tomadas en la iglesia del Salvador y del convento de Santo Domingo (Cifuentes, Guadalajara). B- Imagen con nicoles paralelos de la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo, en la que se observa la pátina como una fina capa de color anaranjado. C y D.- Imágenes con nicoles paralelos (C) y cruzados (D) de la pátina de la entrada de la fachada sur de la iglesia del Salvador; se distingue una capa anaranjada exterior y una capa isotrópica interior que se sitúa en contacto con el substrato. La línea continua señala el contacto entre pátina y substrato mientras que la línea de puntos marca el contacto entre las dos capas que constituyen la pátina.

Fig. 3.-A- Image with plan-polarized light of the hipidiotopic equigranular microcrystalline dolostone that forms the substrate of the patinas sampled in the Convent of Santo Domingo and the Church of the Salvador (Cifuentes, Guadalajara). B.- Image with plan-polarized light of the patina from the Southeast façade of the convent of Santo Domingo. The patina is formed by a thin layer of orange colour. C y D.- Images with plan-polarized light (C) and cross-polarized light (D) of the patina from the entrance of the South façade of the Church of the Salvador. It is possible to distinguish an orange layer in the outside part and an isotropic layer in the inner part, in contact with the substrate. The continuous line marks the contact between patina and substrate while the dashed line marks the contact between the two layers.

de rayos X muestran que en las muestras de fachada sur de la iglesia del Salvador la pátina (P1) está compuesta de whewellita, weddellita, calcita, hidroxiapatito y yeso, mientras que en la pátina de la entrada de esta misma fachada (P2) sólo se detecta dolomita y whewellita. Por otra parte, la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo (P3) está constituida por dolomita, whewellita, calcita, hidroxiapatito y cuarzo, mientras que la pátina del ábside lateral (P4) presenta whewellita, calcita, hidroxiapatito, cuarzo y yeso.

Mediante microscopía óptica se observa que tanto las pátinas de la iglesia del Salvador como las del convento de Santo Domingo son continuas y recubren por completo el substrato. La morfología externa es lisa o casi lisa, a excepción de las pátinas del ábside lateral del convento de Santo Domingo, en las que la morfología externa es rugosa. Las pátinas del convento de Santo Domingo están formadas por una capa de color anaranjado cuyo espesor varía de 10 a 50 µm, mientras que en las pátinas de la iglesia del Salvador se pueden distinguir dos capas con microscopía óptica de polarización. La capa externa es anaranjada y presenta un espesor bastante homogéneo, alrededor de 60 µm y la capa interna se caracteriza por tener un aspecto masivo y ser isotrópica. Su espesor oscila entre los 10 y 60 µm (Fig. 3 B-D).

Por ejemplo la muestra de la entrada sur de la iglesia del Salvador (P2) está formada por dos capas, la capa exterior que se corresponde con la capa anaranjada y que está constituida por Ca, Al, Si, P, K, Mg y Fe principalmente, y la capa interna que se corresponde con la capa isotrópica constituida por fosfato de calcio (Fig. 4). Cuando esta capa rica en fosfato de calcio se encuentra sobre cristales de calcita presenta una estructura filamentosa (Fig. 4) mientras que en la pátina de la fachada sureste del convento de Santo Domingo (P3) se ha distinguido una sola capa (Fig. 5) compuesta por Ca, Si, Al, K, P y Fe como elementos más destacables. Además en ella se observan pequeñas partículas redondeadas de fosfato cálcico (Fig. 5).

Mediante EDXRF se ha observado cómo los substratos se encuentran ligeramente enriquecidos en elementos como Fe, Ti, y Mn, ya que forman parte de la composición de minerales accesorios de la dolomía. Sin embargo, el enriquecimiento en estos elementos es mucho mayor en las pátinas.

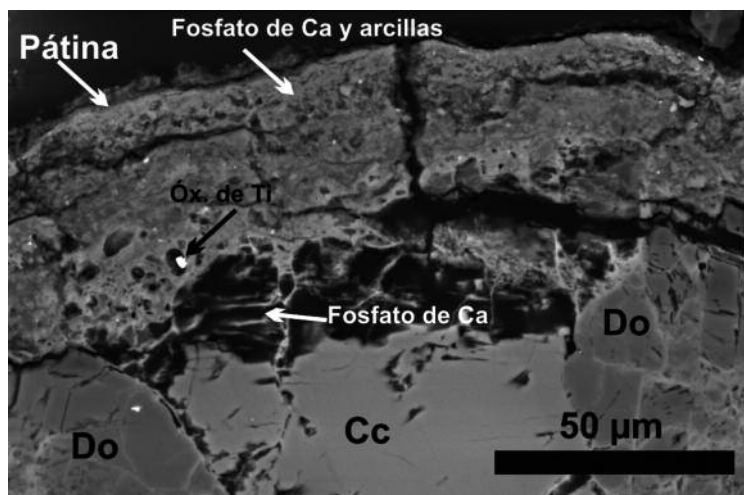


Fig. 4.- Imagen SEM-BSE de la muestra de la entrada sur de la iglesia del Salvador. Se aprecia la capa exterior de la pátina y la capa interna de fosfato cálcico y textura filamentosa. Cc: calcita, Do: dolomita.

Fig. 4.- SEM-BSE image of the sample from the Church of the Salvador. Both the external and internal layers can be observed. The internal layer has filamentous texture. Cc: calcite, Do: dolomite.

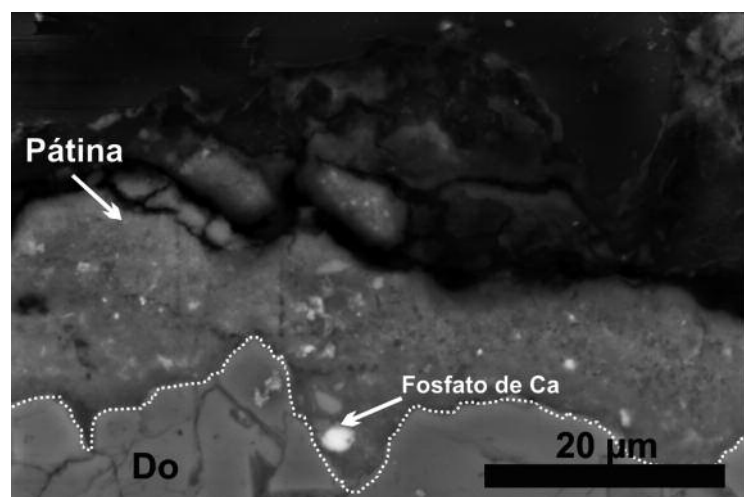


Fig. 5.- Imagen SEM-BSE de la muestra de fachada sureste del convento de Santo Domingo. Se distingue una única capa en la que se pueden observar partículas de fosfato cálcico. Do: dolomita.

Fig. 5.- SEM-BSE image of the sample from the Southeast facade of the Convent of Santo Domingo. One layer with calcium phosphates particles is observed. Do: dolomite.

También se observa que existe cierta cantidad de S y Sr en los sustratos de las pátinas quizás atribuible a la formación de yeso. En cuanto al resto de componentes, las pátinas están enriquecidas en Si, Al, P, K y Fe. El Ca se detecta tanto en las pátinas como en los sustratos.

Las medidas de la técnica LIBS (centro en 430 nm y condiciones de baja resolución) permitieron la detección de Ca en todas las muestras. En las muestras de la iglesia del Salvador se detectó también la presencia de Sr y en análisis puntuales se detectaron, en las muestras de la fachada sureste de esta iglesia, pequeñas cantidades de Al y Fe. Los análisis realizados con

alta resolución (centro en 250 nm) determinaron la presencia de C, Si, Al, Fe y P en todas las pátinas. En varios de los análisis no se detectó P en el primer pulso de láser pero a medida que se profundizó en la muestra sí se detectó este elemento.

Conclusiones

Dada la similitud en la composición mineralógica y en las características texturales que presentan las pátinas estudiadas en Cifuentes con otros estudios realizados previamente (Vázquez-Calvo *et al.*, 2012) y teniendo en cuenta, concretamente, la distribución de los fosfatos cálcicos en la pátina

es posible indicar que éstas poseen un origen artificial.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por los proyectos Geomateriales (S2009IMAT-1629) y Consolider-Ingenio 2007 (CSD2007-0058); y por el grupo de investigación de la UCM: Alteración y conservación de materiales pétreos del patrimonio (nº 921349). Los autores agradecen también el uso de sus equipos al centro IESL-FORTH (Grecia), al Centro Nacional de Aceleradores (CSIC) y al Centro Nacional de Microscopía (CNM).

Referencias

- Alessandrini, G. (2004). En: *Le Patine. Genesi, significato, conservazione*. (P. Tiano y C. Pardini, Eds.). Nardini Editore, 15-28.
- ASTM (2000). *E313-00*, West Conshohocken, Pennsylvania.
- CIE (1986). *Colorimetry*, 2ª edición. Bureau central de la CIE, París.
- Friedman G.M. (1965). *Journal of Sedimentary Petrology* 35, 643-655.
- Kouzeli, K., Beloyannis, N., Tolia, C. y Dogani, Y. (1988). En: *Deterioration and Conservation of Stone. Proceedings of the 6th International Congress*. (J. Ciabach, Ed.). Nicholas Copernicus University Press Department, 687-604.
- Krumbein, W.E. (2003). En: *5th EC Conference Cultural Heritage Research: A Pan-European Challenge* (R. Kozłowski, Ed.). EC and ISC, 39-47.
- Layna Serrano, F. (1955). *Historia de la villa condal de Cifuentes (Guadalajara)*. Cía. Bibliográfica Española, 341 p.
- Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M. y Fort, R. (2006). En: *Heritage, Weathering and Conservation* (R. Fort, M. Álvarez de Buergo, M. Gomez-Heras y C. Vázquez-Calvo, Eds.). Taylor & Francis (Balkema), 969-974.
- Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. y Varas, M.J. (2007a). *Materials Characterization* 58, 1119-1132.
- Vázquez-Calvo, C., Giakoumaki, A., Anglos, D., Álvarez de Buergo, M. y Fort, R. (2007b). En: *Lasers in the conservation of artworks* (J. Nimmrichter, W. Kautek, y M. Schreiner, Eds.). Series: Springer Proceedings in Physics, Springer-Verlag, 116, 415-420.
- Vázquez-Calvo, C., Gomez Tubio, B., Álvarez de Buergo, M., Ortega Feliu, I., Fort, R. y Respalda, M.A. (2008). *X-Ray Spectrometry* 37, 399-409.
- Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. y De los Ríos, A. (2012). *European Journal of Mineralogy* 24, 1031-1045.