

Mineralogía de pigmentos históricos. Técnicas de estudio de materiales pictóricos inorgánicos

Mineralogy of historical pigments. Techniques of study of inorganic pictorial materials

OLIMPIA LÓPEZ CRUZ¹, ANTONIO SÁNCHEZ-NAVAS² Y NICOLÁS VELILLA²

¹ Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes, Universidad de Granada, 18071 Granada, España.
E-mail: olimpia@ugr.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, España.
E-mail: velilla@ugr.es, asnavas@ugr.es

Resumen Gran parte de los pigmentos históricos son minerales o compuestos inorgánicos de composición equivalente que han sido producidos artificialmente por diversos métodos a lo largo de la historia. Una breve descripción de ellos se presenta en este trabajo. Los estudios de tipo mineralógico sobre materiales pictóricos permiten conocer su naturaleza, las técnicas de ejecución empleadas y los procesos de alteración que ha sufrido la obra pictórica. Técnicas de uso común en Mineralogía tales como microscopía óptica de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido analítica, espectroscopía micro-Raman, difracción y fluorescencia de rayos X han mostrado su eficiencia en la determinación del número, tipo y color de las capas pictóricas, así como en la caracterización textural y composicional de sus constituyentes inorgánicos. Todos estos aspectos son esenciales para la autenticación, datación, conservación y restauración de las obras pictóricas.

Palabras clave: Pigmentos minerales históricos, microscopía óptica de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido analítica, espectroscopía micro-Raman.

Abstract *Most of the historical pigments are minerals or their synthetic equivalents that have been artificially produced by various methods throughout history. A brief description of them is presented in this paper. Mineralogical studies on pictorial materials allow to know the nature, the working methods used and the processes of alteration undergone by the artwork. Techniques commonly used in Mineralogy such as polarizing optical microscopy, analytical scanning electron microscopy, micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence have proven their efficiency for the determination of the number, type and color of the preparatory layers, base and pictorial layers, as well as for the textural study and characterization of their inorganic constituents. All these aspects are essential for the authentication, dating, preservation and restoration of pictorial artworks.*

Keywords: *Historic mineral pigments, polarizing optical microscopy, analytical scanning electron microscopy, micro-Raman spectroscopy.*

INTRODUCCIÓN

La Mineralogía es una de las ciencias más antiguas dentro de las disciplinas científicas, pero la práctica mineralógica rudimentaria existe desde tiempos prehistóricos en los que el ser humano realiza las primeras herramientas y utiliza los primeros pigmentos. Los humanos primitivos se vieron atraídos por las propiedades físicas de los minerales, especialmente por las de los pigmentos minerales, gemas y menas metálicas. El color, brillo y dureza de algunos minerales les confiere un atractivo especial, lo que hace que desde tiempos ancestrales fuesen utilizados como adornos. Las primeras actividades

humanas ya centran la atención en la utilidad de los minerales como armas, herramientas, utensilios, pigmentos, etc. Los pigmentos minerales a base de limonita, hematites y calcita, junto con el negro de hueso y carbón y el ámbar, se utilizaban junto otros minerales (y rocas) como la calcedonia, cuarzo, serpentina, obsidiana, pirita, jaspe, talco, calcita, etc. por el hombre del Paleolítico. En este periodo, el trabajo de la arcilla representa la primera industria mineral a mayor escala.

Los materiales, procedimientos y técnicas pictóricas han evolucionado en gran medida desde que se realizaron las primeras pinturas en las cuevas, un tipo de obra pictórica que, aunque realizada con

escasos medios en las paredes de las mismas, es indicativa de la capacidad de los humanos antiguos para transformar el pensamiento abstracto y simbólico en formas concretas.

El arte nace del empleo de materiales y, en el caso de la pintura, de la superposición de estratos pictóricos que pueden variar en su naturaleza y composición. En primer lugar, sobre el material de soporte (pétreo, madera, yeso, lienzo) suelen aplicarse las capas de preparación que sirven para obtener una base adecuada sobre la que ejecutar la capa pictórica. Además, estas capas hacen que, durante el proceso de envejecimiento de la obra, los movimientos de dilatación y contracción del soporte afecten lo menos posible a las capas superiores, favoreciendo así la estabilidad de las capas pictóricas. Las preparaciones se hacen siempre a base de una sustancia aglutinante que son colas de origen animal, almidones, aceites secantes, etc., y de una carga inerte que le da cuerpo y color, generalmente compuesta de yeso, calcita, tierras naturales e incluso cerusita-hidrocerusita. Además, se pueden utilizar aditivos para mejorar las propiedades del aglutinante utilizado, como son plastificantes, agentes secativos, etc. Sobre las capas de preparación, en algunos casos, se solía aplicar una capa aislante compuesta por un aglutinante que insolubilizaba la capa y evitaba que se produjesen reacciones con las capas siguientes; a continuación de la cual se disponían las capas de color. En ocasiones, sobre las preparaciones se aplican finísimas láminas metálicas adheridas con un aglutinante orgánico; éste es el caso del dorado con pan de oro, o los realizados con láminas de plata, que se empleaban frecuentemente en las pinturas sobre tabla medievales. Con objeto de matizar el color final podían aplicarse veladuras que se realizan, normalmente, mezclando un aglutinante y una pequeña cantidad de pigmento, de modo que funcionan como capas semitransparentes para conseguir el tono deseado. En los casos de pigmentos caros, ha sido común utilizar una base de pigmento económico, minio por ejemplo, sobre la que se aplica una fina capa, en ocasiones semitransparente, de color rojo intenso empleando un pigmento de gran calidad. De este modo se puede conseguir un color mucho más rico e intenso que el que se obtendría si se aplicaran estos pigmentos mezclados en una sola capa. Este procedimiento se utilizó con frecuencia en la pintura europea para aplicar pigmentos de precio muy elevado, como el lapislázuli o el cinabrio, consiguiendo muy buenos resultados con una considerable economía en lo que a los materiales se refiere.

En la actualidad gran parte de los pigmentos que se utilizan son sintéticos, pero con anterioridad a la Revolución Industrial (iniciada en la segunda mitad del s. XVIII) no existían técnicas especializadas de fabricación de nuevos materiales, ni era posible un buen refinamiento y separación de las materias primas, por lo que los materiales empleados en la realización de objetos artísticos en general, y de obras pictóricas en particular, eran naturales o artificiales muy similares a sus equivalentes geológicos. Así, las capas de preparación y base de las pinturas estaban compuestas, principalmente, por diversos silicatos, carbonatos y sulfatos comunes. En el caso de

las capas pictóricas antiguas la variedad de sustancias minerales y de otros compuestos utilizados era mucho más amplia. Todos estos materiales son caracterizados y estudiados empleando básicamente la misma metodología y técnicas que en una investigación mineralógica de carácter geológico. Por tanto, una visión de tipo mineralógico de los materiales pictóricos y sus productos de alteración es fundamental a la hora de determinar su autenticación, datación, acometer un proceso de restauración de la obra pictórica o establecer un protocolo destinado a su mejor conservación.

PIGMENTOS MINERALES HISTÓRICOS

Es habitual sistematizar la descripción de los pigmentos según su propiedad más característica y evidente: el color. También es común que su nomenclatura incluya el término de color, especialmente en el caso de los producidos artificialmente, mientras que en los de origen natural prevalece el nombre del mineral. En la descripción que sigue se han agrupado en cuatro apartados: pigmentos blancos, amarillos, rojos y verde o azul. Esta descripción se centra en las sustancias minerales o sus equivalentes sintéticos, pero se hace referencia a otros pigmentos inorgánicos de importancia histórica.

Pigmentos blancos

Calcita. Es carbonato de calcio (CaCO_3) que puede ser de origen natural o preparado artificialmente. Entre sus variedades naturales más utilizadas se encuentra la creta, una roca caliza blanca, blanda y porosa, compuesta por acumulación de restos de caparazones de microorganismos marinos. La calcita fabricada artificialmente, bien por conversión de óxido de calcio o por precipitación, suele ser más pura que la de origen natural. También se le ha llamado Blanco de España y se empleaba para preparar masillas, para aclarar y, al mismo tiempo, mejorar el secado de las preparaciones. Es resistente a la luz, relativamente poco soluble en agua y muy soluble en los ácidos con formación de CO_2 . Es poco cubriente en los materiales acuosos y transparente en los oleosos, por lo que se utiliza muy poco en la técnica al óleo. Su empleo es muy común desde la antigüedad, pero más en capas de preparación o como carga que como pigmento principal.

Hidrocerusita y cerusita (blanco de plomo). Se puede considerar el pigmento blanco por excelencia. Está constituido, principalmente, por un hidroxicarbonato de plomo equivalente al mineral hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) y, en menor proporción, por carbonato de plomo equivalente a la cerusita (PbCO_3). En la naturaleza, por el contrario, la cerusita es mucho más abundante, siendo ambos tipos minerales secundarios formados en la zona de oxidación de depósitos de plomo. Este pigmento ha sido de los primeros que se prepararon artificialmente. Su síntesis se conoce desde la antigüedad y ya fue descrita por Teofrasto, Plinio y Vitrubio. Se ha obtenido a lo largo del tiempo mediante diversos procedimientos, siendo el más común el ataque de láminas de plomo metálico con vinagre contenido en un recipiente de barro en ambiente relativamente

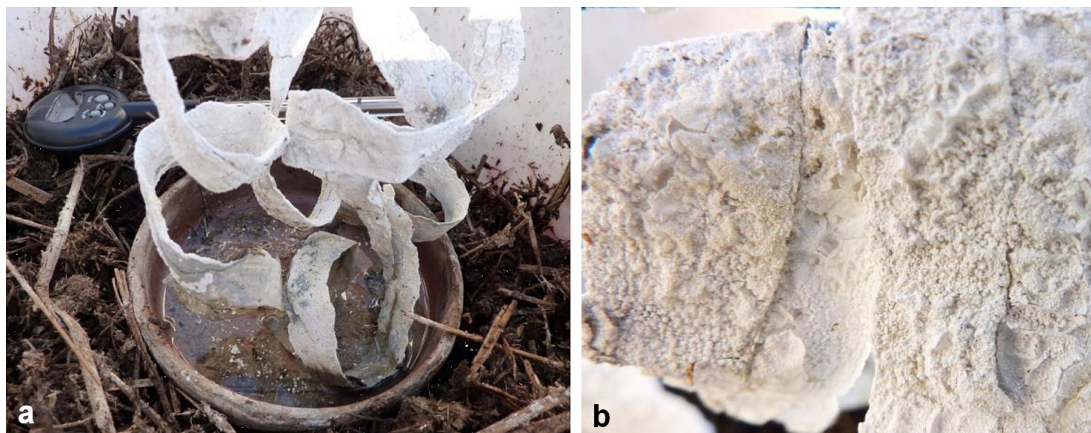


Fig. 1. a) Experimento de producción de blanco de plomo utilizando vinagre, láminas curvadas de plomo metálico y un fondo de estiércol. b) Detalle de la costra de blanco de plomo formada sobre la lámina de plomo (tomado de López-Cruz, 2012).

cerrado (método “stack” o de los establos, Fig. 1). En el proceso se obtiene un polvo con finas partículas cristalinas de carbonatos de plomo, venenosos, que son solubles en ácido e insolubles en agua. Este pigmento es muy resistente, sobre todo, en aplicaciones al óleo, ya que forma jabones de plomo con el aceite que favorecen su rápido secado. El óleo lo protege del ennegrecimiento que sufre ante los materiales que contienen azufre, con el que forma sulfuros de plomo. Ha sido el único pigmento blanco usado hasta mediado el siglo XIX en la pintura occidental, cuando decayó debido a su toxicidad y fue reemplazado por el óxido de zinc sintético (blanco de zinc).

La *barita* es un sulfato de bario, $BaSO_4$. Como mineral, es común en diferentes contextos geológicos tales como hidrotermal de baja temperatura, en relación con calizas con bario, en depósitos volcanogénicos, etc., siendo la principal fuente de bario. Como producto artificial, es fácil de precipitar por reacción de sales solubles de bario con sulfato soluble. Ambos tipos se han utilizado, especialmente el sintético. El pigmento tiene poco poder cubriente, pero es extremadamente inerte, muy estable y químicamente compatible con otros pigmentos, por lo que ha sido ampliamente utilizado como adulterante del blanco de plomo. Sin embargo, como aspecto positivo, cuando se mezcla con otros pigmentos de color realza su brillo y mejora sus propiedades de aplicación. Su uso es bastante tardío y data de finales del siglo XVIII.

Pigmentos amarillos

Los pigmentos históricos amarillos tienen procedencia muy diversa. Los amarillos más comunes se encuentran bajo el término de ocre, en el que se incluyen una serie de pigmentos que van desde los amarillos más o menos claros a los anaranjados, rojos y marrones, cuya coloración depende de la proporción de los diversos óxidos e hidróxidos de hierro que contengan. Estos pigmentos pertenecen a los conocidos como térreos.

Limonita (ocre amarillo de hierro). Es el tono más claro de los ocre. Se le llama también tierra de Siena natural o tierra amarilla, entre otras denominaciones. La limonita es una mezcla de grano muy fino, masiva, de diversos óxidos e hidróxidos de hierro. La goethita $FeO(OH)$ constituye el principal componente de la limonita. Es muy común y se encuentra en las pátinas y costras de meteorización,

cubriendo venas o formando depósitos formados por oxidación de sulfuros de hierro. Es frecuente que la goethita se encuentre mezclada con material arcilloso. Este ocre amarillo es uno de los pigmentos más utilizados desde tiempos prehistóricos, durante la antigüedad, en la Edad Media y aún continúa su uso en sus diferentes tonalidades que dependen de la composición y grado de hidratación del hierro. Su empleo se hace más frecuente en los siglos XVII y XVIII, cuando se produce sintéticamente mediante la calcinación de sulfatos de hierro, pero hasta el siglo XIX no se fabrica en grandes cantidades de manera industrial. Su color es muy permanente en casi todas las aplicaciones, excepto a muy altas temperatura donde se convierte en un óxido de hierro de color rojo.

Oropimente y rejalgar. Son dos bien conocidos sulfuros de arsénico, pero con diferente estequiometría, As_2S_3 y AsS , respectivamente. Ambos suelen encontrarse asociados, formando costras microcristalinas, en depósitos hidrotermales de baja temperatura, fumarolas y como producto de alteración de minerales con As, siendo común la transformación de rejalgar en oropimente. Se han utilizado tanto en su forma natural, desde la época del antiguo Egipto, como producidos artificialmente de modo fácil desde inicios del Renacimiento (FitzHugh, 1997). Su uso cesó a finales del siglo XIX debido a su toxicidad, especialmente alta en el oropimente sintético. El oropimente tiene un brillante color amarillo o dorado y es, con gran diferencia, el más empleado de ambos pigmentos. Tiene problemas por reacción con otros pigmentos que contienen plomo o cobre y se consideró, desde el tiempo de los romanos, que no era apropiado para su aplicación en frescos. El rejalgar tiene color anaranjado e, incluso, rojizo y ha tenido un uso mucho más restringido que el oropimente, aunque esto puede ser una apariencia debido a dificultades en su identificación.

Aunque se trata de pigmentos de origen artificial haremos una breve referencia por su interés histórico a una serie de pigmentos amarillos derivados del plomo. El denominado *Amarillo de plomo* y *estaño* es fundamentalmente un óxido de fórmula Pb_2SnO_4 producido mediante fusión en un crisol de óxidos de estos elementos. Se conoce su uso en el antiguo Egipto y Mesopotamia y no se ha identificado en pinturas posteriores a la segunda mitad del XVIII. Su principal aplicación ha sido para aclarar colores verdes y azules. El *Litargirio (amarillo de plomo)* es un

monóxido de plomo (PbO) que se presenta en forma de polvo o de láminas muy finas. Su empleo tradicional fue como secante en la técnica de pintura al óleo. Como pigmento se ha utilizado poco y hoy está totalmente en desuso. Se obtiene sintéticamente desde la antigüedad por calentamiento del plomo fundido en presencia de aire a 300°C. Por último, el *amarillo de Nápoles* es un pigmento de composición $Pb_2Sb_2O_7$, análogo al mineral bindheimita, que se ha producido desde el antiguo Egipto y Babilonia mediante diversos procesos que dan lugar a tonos que varían entre amarillo y naranja. Tuvo su principal aplicación en las técnicas cerámicas.

Pigmentos rojos

En este grupo se incluyen tres pigmentos muy difundidos, todos ellos muy antiguos y entre los que destaca por su brillantez y estimación el cinabrio/bermellón.

Ocres rojos (rojo de hierro). Este pigmento ha sido utilizado desde el Paleolítico. El ocre rojo natural es un material heterogéneo, de grano muy fino, en el que el principal mineral colorante es la hematites, óxido férrico (Fe_2O_3), que se encuentra mezclada con minerales arcillosos, cuarzo, feldspatos, calcita, etc. Es común en muchos ambientes superficiales en la naturaleza y se encuentra en grandes cantidades en la zona de oxidación (monteras de hierro) de depósitos de sulfuros masivos y en suelos lateríticos. La proporción de hematites y la presencia de otras fases hidratadas de hierro determinan, en gran parte, el color resultante, que va desde un rojo intenso con tonos violáceos a anaranjado. El material se ha utilizado directamente tras molienda y lavado, o tostado para modificar su color. Los pigmentos artificiales rojos de óxidos de hierro se obtenían a partir de la calcinación de los ocres amarillos y el color final del producto depende de la composición del ocre inicial y de la temperatura y tiempo de calentamiento. De este pigmento debe destacarse la ausencia de toxicidad, su excelente permanencia debida a la estabilidad química y la mezcla sin problemas con otros pigmentos. Con el paso de los años el pigmento artificial ha ganado importancia respecto al natural ya que mediante diversos procesos de reacción, precipitación y reducción se obtiene un pigmento de alta calidad con un mejor control de sus propiedades (tonos más puros, tamaño y forma de las partículas, poder cubriente).

Cinabrio y bermellón. El pigmento es un sulfuro de mercurio (HgS). Estos dos términos se han empleado confusamente, de modo que es conveniente utilizar cinabrio cuando se trata del mineral de origen natural y bermellón para la fase artificial, la cual ya se usaba en China casi 2000 AEC. El cinabrio, principal mena para la extracción del mercurio, se forma la naturaleza, principalmente, a partir de soluciones hidrotermales de baja temperatura relacionadas con actividad volcánica que rellenan venas o producen impregnaciones en diferentes tipos de rocas. El mejor cinabrio conocido procede de las minas de Almadén que, enclavadas en cuarcitas, han dado la mayor producción mundial de la historia y cuya actividad cesó a principios de este milenio. La distinción entre los pigmentos naturales y artificiales se puede establecer, en algunos casos, mediante

microscopía óptica, ya que a diferencia del pigmento natural, el sintético no contiene impurezas. Los dos tienen el mismo color rojo, intenso y brillante, muy alta opacidad y son, tras los óxidos de plomo, los pigmentos más densos. Aunque se trata de un sulfuro, es un pigmento estable y poco reactivo con otros pigmentos, y así se ha mezclado comúnmente con blanco de plomo para crear las carnaciones. También se considera resistente a luz. No obstante lo anterior, puede ennegrecerse con la exposición directa al sol. Se conocen diversos métodos de preparación del bermellón que se han dividido en dos grupos: procesos por vía seca, los más antiguos inventados por los chinos, y procesos por vía húmeda, realizados desde finales del siglo XVII en Centroeuropa, obteniéndose con estos últimos un producto de grano más fino y mayor pureza (Gettens, *et al.*, 1993). Debido a su toxicidad este pigmento ha sido reemplazado en el siglo XX por el pigmento sintético rojo de cadmio.

Para finalizar con los pigmentos históricos rojos, debe citarse el pigmento artificial *rojo de plomo*, también denominado *minio*. Es el equivalente sintético del mineral del mismo nombre que es muy poco común y excepcionalmente utilizado como pigmento. El minio es un tetróxido de plomo de fórmula Pb_3O_4 que se conoce desde la antigüedad donde ya se fabricaba por lo griegos y romanos mediante la calcinación del blanco de plomo. Tiene un rojo menos brillante que el cinabrio, buen poder cubriente pero importantes problemas de degradación. Este pigmento ha tenido una gran difusión y también se ha encontrado en, muchos casos, como producto adulterante barato del cinabrio.

Pigmentos azules y verdes

En este grupo están representadas varias clases minerales destacando los silicatos y carbonatos. Con respecto a los cationes, Cu o Fe actúan como principales elementos cromóforos. Entre los pigmentos azules los más importantes han sido lazurita y azurita, y entre los pigmentos verdes naturales la malaquita y las tierras verdes.

Lazurita / azul ultramar. También denominado ultramarino. La fase componente del pigmento es un silicato de sodio, aluminio y azufre de color azul violáceo intenso que corresponde al mineral lazurita o ser un producto artificial. Originariamente se preparaba moliendo el lapislázuli, que es una roca formada por metamorfismo de calizas (mármol) relacionado con intrusiones ígneas. Es un piedra semipreciosa, rica en lazurita, $Na_3Ca(Al_3Si_3O_{12})S$, junto con cantidades variables de calcita, sodalita, diópsido, pirita y otros minerales. El nombre de ultramar proviene de su procedencia, ya que en la antigüedad y en la Edad Media se extraía, principalmente, de varias minas en el norte de Afganistán explotadas desde hace 6000 años. Fue considerado el pigmento más valioso durante toda la Edad Media debido a su elevado precio y a las connotaciones simbólicas que adquirió en la iconografía cristiana. Debido a su altísimo coste su uso ha sido bastante restringido. El proceso de separación, purificación y preparación del pigmento natural es largo y complejo, y produce unas partículas de un azul intenso muy bello, irregulares y angulosas, acompañadas de impurezas de la roca original, principalmente

calcita y otros silicatos. La fórmula del producto sintético equivalente puede expresarse como $\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$. Su producción se realiza a partir de la convocatoria en 1824 en Alemania de un concurso para obtener azul ultramar artificial a bajo costo (Plester, 1993). Se producía por calentamiento en un horno cerrado de una mezcla de grano muy fino compuesta por arcilla kaolínica, carbonato sódico, cuarzo y azufre, con carbón para crear un medio reductor. Los distintos procesos que se siguieron para la obtención de este pigmento dieron lugar a ultramarinos de otros colores (Mayer, 2005). Los dos pigmentos (natural y artificial), son difíciles de distinguir por sus características físicas. Al microscopio, la variedad artificial se caracteriza por cristales más redondeados, de tamaño más pequeño y homogéneo y por la carencia de impurezas. La estabilidad del pigmento es buena, así como su estabilidad con la luz. No lo descomponen los álcalis, pero los ácidos hacen que pierda el color, desprendiendo sulfuro de hidrógeno. Se puede utilizar con todas las técnicas pictóricas, óleo, temple y fresco.

Azurita. Su composición corresponde a un hidroxicarbonato de cobre de fórmula $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Es un mineral común en la naturaleza que se forma como mineral secundario en las zonas de oxidación de depósitos de cobre. Comúnmente está asociado con malaquita y pueden llegar a ser, localmente, menas explotables de cobre. El pigmento natural se prepara, simplemente, mediante molienda del mineral, lavado y levigado. Dependiendo del grado de molienda el mineral varía su color dentro de una amplia gama de azules, en la que el azul más oscuro resulta de una molienda muy ligera, con partículas grandes, angulosas y desiguales. También puede modificar su color azul hacia tonalidades verdosas cuando en la preparación del pigmento se mezcla con algunos aglutinantes. El pigmento de azurita natural ya fue utilizado por los egipcios y se siguió usando en la antigüedad. Sustituyó al denominado *Azul egipcio*, uno de los pigmentos sintéticos más antiguos que se conocen. Se trata de un silicato de calcio y cobre equivalente al mineral cuprorivaita ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) que se obtenía calentando a alta temperatura una mezcla de cuarzo, caliza, menas de cobre o restos de bronce y carbonato sódico.

La azurita natural fue el pigmento azul más importante en Europa durante la Edad Media y el Renacimiento, pero a partir del siglo XVII fue producido artificialmente mediante precipitación a bajas temperaturas aplicando diversas recetas que utilizaban sales de cobre. El producto sintético difiere texturalmente del natural, ya se caracteriza por la presencia masiva de esferulitos de tamaño inferior a unas decenas de micras, constituidos por un agregado de cristales aciculares con disposición radial. La azurita es estable en condiciones normales de luz y ambiente, pero está bien documentado (Saunders y Kirby, 2004) que es particularmente vulnerable en condiciones ambientales húmedas y medio alcalino, donde se transforma en malaquita. Otros tipos de alteración observados corresponden a ennegrecimiento por oxidación y formación de tenorita (CuO) (Gettens y FitzHugh, 1993) y el paso a tonalidades verdes debido a la transformación en un hidroxocloruro de cobre de tipo atacamita $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. En el caso de azurita sintética este último proceso está

favorecido por la nanoporosidad que presentan los esferulitos (López Cruz, 2012). La *atacamita*, mineral de color verde, también se ha identificado como componente principal en pinturas murales egipcias y otras medievales, pero dada la escasez de depósitos minerales es probable que se trate de fases sintéticas en la mayor parte de los casos. La utilización de azurita como pigmento decayó enormemente a partir de 1724, hasta casi desaparecer, debido a la aparición del primer pigmento sintético moderno denominado Azul de Prusia, $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$.

Malaquita. La composición de este pigmento corresponde a un hidroxicarbonato de cobre con fórmula $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ y es, probablemente, el pigmento verde más antiguo conocido. En la naturaleza es un mineral muy común que aparece, normalmente asociado a azurita, como producto de alteración de yacimientos de minerales primarios de cobre que han sido oxidados. La malaquita es notablemente más abundante que la azurita y, como se ha indicado anteriormente, puede ser explotable como mena de cobre. Se presenta habitualmente como masas botroidales con estructura interna fibrosa. El pigmento se prepara simplemente por molienda, lavado y levigado, y le ocurre, como a la azurita, que la intensidad de color decrece notablemente con la disminución del tamaño de grano en la molienda. También se ha producido artificialmente, ya en el siglo XVI, el análogo sintético de malaquita ("verde verditer") de un modo sencillo a partir de nitrato de cobre y carbonato de calcio. La malaquita se ha empleado tradicionalmente en las técnicas artísticas como pigmento de color verde, especialmente en los siglos XV y XVI en Europa.

El nombre tan general y expresivo de *Tierra verde* se ha aplicado a materiales arcillosos con diversos tonos de verde y composición heterogénea, en los que los principales minerales responsables del color son dos filosilicatos del grupo de las micas: glauconita, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y celadonita $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Fe}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ambos tienen similar composición y estructura, aunque se forman en diferentes contextos geológicos y no se encuentran juntos. Otros minerales que pueden estar presentes en la tierra verde son: clorita, illita, esmetitas, kaolinita, cuarzo, feldespatos, óxidos de hierro, etc. Los pigmentos resultantes tras el lavado y purificación de estas tierras son permanentes, no degradables bajo diferentes condiciones atmosféricas o de luz y no reactivos, lo que permite su aplicación mediante cualquier técnica pictórica. Su principal aspecto negativo es su bajo poder cubriente. La tierra verde se ha empleado desde la antigüedad, destacando por su calidad la de Verona (Italia).

Finalmente, consideraremos dos pigmentos de menor importancia. La *crisocola*, que es un silicato de cobre hidratado, $\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se forma en el mismo ambiente geológico que la malaquita, con la cual aparece asociada casi siempre. Es un mineral de muy baja cristalinidad o amorfo, con morfología botroidal o en forma de costras, blando y con colores que van de azul a verde. Se ha descrito ocasionalmente como pigmento, pero es probable que se trate, en algunos casos, de una incorrecta identificación confundiendo con malaquita o de impurezas que acompañan a esta. Por su parte, la *vivianita* es un fosfato ferroso hidratado,

$\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, también de origen secundario que se forma en ambientes geológicos muy diversos, algunos directamente relacionados con materiales orgánicos. Tiene un delicado color azul pálido. Se ha documentado su uso en pocos casos, pero cada vez es más frecuente en los últimos años, principalmente en época medieval y en el XVII.

Para terminar la parte descriptiva de pigmentos haremos referencia al *Oro*, aunque estrictamente no se trata de un pigmento. Sin embargo, este metal también se ha utilizado como material pictórico y constituye una parte importante en muchas policromías mediante la técnica del dorado. Es un metal nativo bien difundido en muchos tipos de rocas aunque en muy pequeñas cantidades. Sus depósitos más típicos corresponden a filones epitermales y placeres. Es uno de los metales químicamente más inertes y resistente a todos los agentes oxidantes, y permanece inalterable en la mayoría de las condiciones ambientales. Cuando es puro tiene un color amarillo rojizo. Su elevada maleabilidad permite reducirlo a láminas extremadamente delgadas, inferiores a 0.1 micra de espesor (Matteini y Moles, 2008), que permiten cubrir con poca cantidad una gran superficie. En estas láminas el oro es traslúcido y muestra al microscopio en luz transmitida un color azulado oscuro. Los primeros vestigios de su uso datan de la época egipcia y su aplicación principal ha sido para realizar fondos y para el dorado de detalles y diversas decoraciones. Otros metales (plata, cobre, estaño, zinc y sus aleaciones), generalmente cubiertos por capas de corladuras se han utilizado también para crear los efectos de dorado (véase De la Torre-López *et al.*, 2014).

TÉCNICAS DE ESTUDIO DE LOS MATERIALES PICTÓRICOS

Hoy en día, se considera fundamental la investigación de tipo científico-técnico centrada en el estudio de la naturaleza de los materiales, sus propiedades físico-químicas y en la secuenciación estratigráfica de los materiales pictóricos (v.g. López-Cruz *et al.*, 2016). Este tipo de análisis complementa

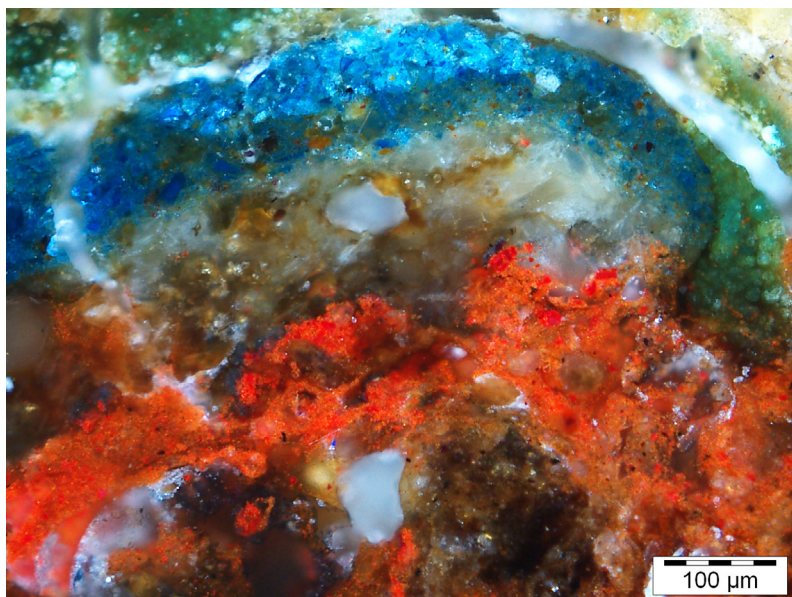
la observación directa de la obra y la información de tipo histórico y artístico basada, fundamentalmente, en las fuentes documentales. Sin embargo, durante muchos años se han realizado únicamente este último tipo de estudios de los bienes culturales, los cuales han aportado una información a menudo insuficiente y, en ocasiones, han inducido a errores importantes. En la actualidad se usa una metodología de estudio de la obra de carácter multidisciplinar que permite obtener una información más completa y contrastada. Los métodos usados son de muy diverso tipo y se emplean, en general, de una forma secuencial. Así, como método de aproximación a la determinación de la evolución cromática se realiza en primer lugar la documentación histórica, seguido de los métodos de estudio de campo y las técnicas instrumentales de análisis mineral, aunque los resultados analíticos obtenidos se van contrastando de manera recurrente con las fuentes documentales.

La investigación de los materiales pictóricos mediante una combinación de diversas técnicas analíticas está orientada a la caracterización de los diversos componentes del material pictórico, a la determinación de los procesos de ejecución y estado de conservación de las policromías, y a la identificación de las alteraciones y de las intervenciones que se han producido a lo largo de los años (e.g. García Bueno y Medina Flórez, 2004; Cardell *et al.*, 2009). Otra vertiente de esta investigación es la autenticación o desacreditación de obras pictóricas (Burgio *et al.*, 2009).

Una de las técnicas de análisis empleadas en primer lugar en el estudio de las estratigrafías pictóricas es la microscopía óptica. El estudio de las muestras mediante microscopio estereoscópico permite tener una primera aproximación a los materiales más allá del simple análisis visual. El empleo de la microscopía óptica de luz polarizada por transmisión y reflexión de los diversos tipos de preparaciones de estratigrafías pictóricas (generalmente en forma de láminas delgado-pulidas) permite una determinación bastante aproximada del número, tipo y color de cada una de las capas, de la técnica de ejecución y del estado de conservación (Fig. 2). La identificación de fases minerales o sintéticas sigue las mismas pautas que la de cualquier asociación mineral natural, pero tiene el inconveniente del tamaño de grano muy fino que presentan las diferentes fases, debido a la molienda para la preparación del pigmento o al fino tamaño de grano común en muchas fases sintéticas.

Estos estudios han de complementarse con los de microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM), mediante la obtención de imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, y microanálisis puntuales por dispersión de energía de rayos X (*energy dispersion X-ray*, EDX) realizados sobre los diversos tipos de preparaciones de las estratigrafías pictóricas. La microscopía electrónica de barrido constituye una técnica instrumental de análisis mineral que desde los años 80 ha permitido complementar y ampliar en gran medida los estudios composicionales y texturales en las estratigrafías pictóricas. Los microanálisis de los pigmentos se realizan sistemáticamente partiendo de imágenes de electrones retrodispersados (*backscat-*

Fig. 2. Imagen de microscopía óptica con luz reflejada (polarizadores cruzados) correspondiente a una compleja estratigrafía pictórica de una policromía. Fachada del Palacio de Pedro I en el Real Alcázar de Sevilla. Se observa una capa de rojo de plomo entre dos capas de preparación; la inferior mayoritariamente de filosilicatos y la superior de yeso y filosilicatos. La capa superior azul es de azurita y la verde de verde esmeralda.



tered electrons, BSE) (Fig. 3). En estas imágenes el contraste deriva, principalmente, de la fuerte dependencia del número de electrones que se retrodispersan con respecto al número atómico promedio (Z) de los átomos que componen cada fase de la muestra. Se define así el coeficiente de retrodispersión como el porcentaje de electrones retrodispersados relativo al de electrones incidentes y es un cociente que aumenta progresivamente al aumentar el número atómico. En las imágenes, las zonas de la muestra con átomos más pesados (Z alto) aparecen más brillantes frente a las zonas con átomos más ligeros (Z bajo) que aparecen más oscuras. El mejor contraste en las imágenes de electrones retrodispersados se obtiene haciendo incidir el haz primario de manera vertical y captando los electrones retrodispersados con grandes ángulos respecto a la superficie de la muestra. Este tipo de imágenes son especialmente informativas en las estratigrafías pictóricas debido a la presencia común de elementos pesados (Pb, Hg, Ba, Sn) en muchos de los pigmentos que habitualmente se han utilizado. El contraste en la imagen de electrones retrodispersados debido a la topografía

de la muestra también está presente aunque de modo subordinado respecto al composicional. En cualquier caso, este efecto puede ser eliminado muy fácilmente mediante el corte y pulido de las muestras, de manera que analizamos muestras planas. Las imágenes de electrones secundarios (SE) tienen, relativamente, poco interés en los estudios pictóricos. Aportan información morfológica y textural, y en ellas el contraste de imagen se debe bien a diferencias en la emisión de electrones secundarios de la muestra desde diversos puntos de la misma como consecuencia del diferente ángulo de incidencia del haz electrónico sobre su superficie o bien a que la topografía de la muestra favorece unas zonas con respecto a otras a la hora de la captación de electrones por el detector. Por su parte, el análisis elemental o caracterización química de muestras pictóricas por microscopía electrónica de barrido se basa en la emisión de rayos X por la muestra al ser impactada por el haz primario de electrones del microscopio. El espectro emitido es recogido por un espectrómetro de dispersión de energía (*energy-dispersive spectrometer*, EDS) que separa e identifica los rayos X

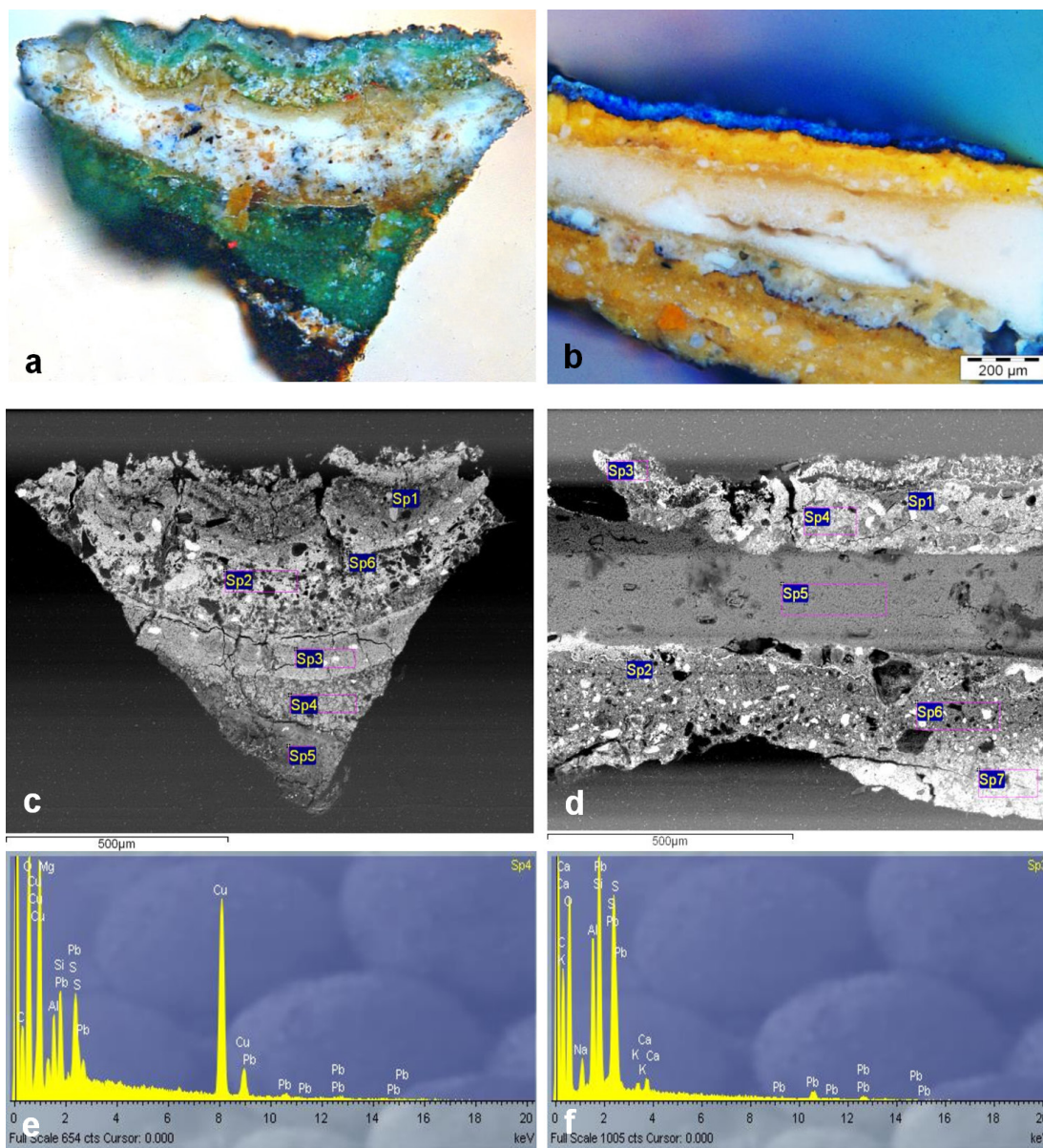
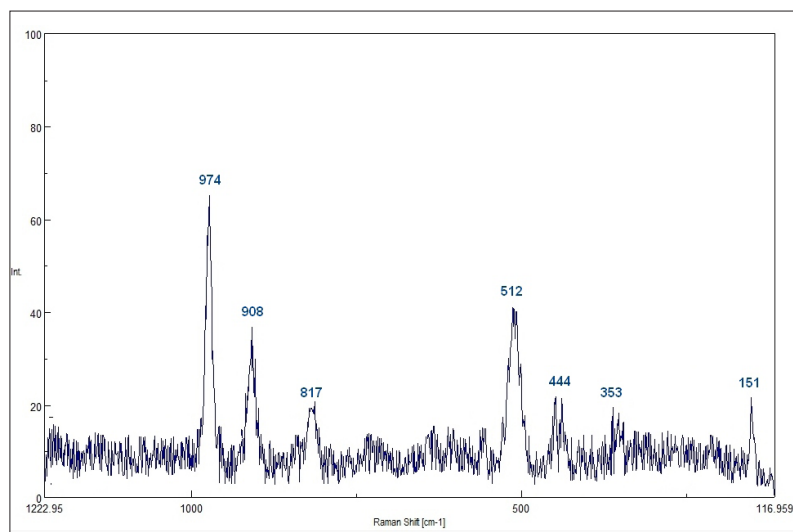


Fig. 3. Ejemplo de la metodología propuesta en el análisis composicional y textural de las estratigrafías pictóricas mediante SEM. a) Imagen de microscopía óptica de luz reflejada con analizador de una capa de base central formada por yeso, calcita y blanco de plomo, con contaminación de hierro, situada entre varias capas de pigmento verde (inferior de malaquita y superior de verde); b) Ídem de una capa de base central blanca de calcita pura entre dos capas de amarillo de óxidos de hierro y litargirio; c) y d) Imágenes de electrones retrodispersados de las dos fotografías anteriores con indicación de las zonas en donde se realizan los microanálisis; e) Espectro de EDX de la capa verde inferior de malaquita; f) Espectro de EDX de la capa superior azul de ultramar. En ambos espectros las líneas de Pb se deben a la presencia de blanco de plomo.

característicos de cada uno de los elementos químicos que constituyen la muestra en función del valor de su energía. Esto permite determinar la composición elemental cualitativa y cuantitativa. Además, la sincronización del barrido del haz de electrones sobre la muestra con cada pixel de la memoria de video de un ordenador permite construir en la pantalla una imagen de la distribución espacial del elemento químico que se seleccione, según la variación de intensidad de los rayos X que emite en cada punto la muestra. En definitiva, se obtiene un mapa químico del elemento.

La espectroscopía micro-Raman es una técnica que ha alcanzado en los últimos años un gran auge en la caracterización de los materiales pictóricos (Edwards y Chalmers, 2005). Instrumentalmente consiste en un microscopio óptico acoplado a un espectrómetro Raman. La técnica se basa en los fenómenos de dispersión inelástica de la luz monocromática de un haz láser, normalmente, verde o rojo. Los fotones del láser experimentan un ligero desplazamiento positivo o negativo en su energía que se corresponde con la energía de los modos vibracionales de las moléculas del material sobre el que incide. Se obtiene un espectro con picos (o bandas) características de estos modos de vibración. Los espectros proporcionan una información similar y complementaria a los obtenidos mediante espectrometría de infrarrojos. La adecuación de la microespectrometría Raman para el estudio de pigmentos se sustenta, principalmente, en poder utilizar micromuestras (incluso menores de 1 mm), su elevada resolución espacial (del orden de una micra), su carácter no destructivo (normalmente) y el hecho de no requerir ningún tipo de tratamiento previo de la muestra. A esto hay que añadir la posibilidad de utilizar pequeños equipos portátiles que permiten estudiar las obras *in situ* (v.g. Domínguez-Vidal *et al.*, 2012). Esta técnica permite identificar la composición de los compuestos minerales de los pigmentos y también da información de los aglutinantes, siendo muy útil para reconocer estadios incipientes de alteración de los pigmentos (Fig. 4). Adicionalmente, con este equipo se pueden obtener imágenes y mapas de la muestra (distribución espacial) en función de la absorción en el rango de una longitud de onda

Fig. 4. Espectro Raman correspondiente a hidroxiclورو de cobre de tipo atacamita resultante de la alteración de azurita en una capa pictórica.



concreta. Hoy en día ya se dispone de suficientes espectros Raman que sirven como referencia para la identificación y, en gran parte, de libre acceso en internet. Entre las bases de datos existentes destaca muy especialmente el encomiable proyecto RRUFF (Downs, 2006).

Finalmente, hay que mencionar las dos técnicas clásicas basadas en el empleo de rayos X que se han utilizado comúnmente en el estudio de compuestos inorgánicos. Por una parte, la difracción de rayos X (o microdifracción) utilizada esencialmente para la identificación de las cargas minerales, pero también aplicable a la capa superficial de pigmento (Romero Pastor *et al.*, 2011). Por otra, la fluorescencia de rayos X (XRF), que determina cualitativa y cuantitativamente los elementos químicos presentes en pigmentos inorgánicos y aglutinantes. En este caso, si se emplean equipos portátiles, pueden realizarse mapas de distribución de estos elementos en toda la extensión de la obra pictórica (Scott, 2001; Trentelman *et al.*, 2015).

BIBLIOGRAFÍA

- Burgio, L., Clark, R.J.H. y Hark R.R. (2009). Spectroscopic investigation of modern pigment on purportedly medieval miniatures by the 'Spanish Forger' J. *Raman Spectrosc.*, 40, 2031-2036.
- Cardell, C., Rodríguez-Simón, L., Guerra, I. y Sánchez-Navas, A. (2009). Analysis of Nasrid polychrome carpentry at the Hall of the Mexuar Palace, Alhambra complex (Granada, Spain), combining microscopic, chromatographic and spectroscopic methods. *Archaeometry*, 51, 637-657.
- De la Torre, M.J., Domínguez-Vidal, A., Campos-Suñol, M.J., Rubio-Domene, R., Schade, U. y Ayora-Cañada, M.J. (2014). Gold in the Alhambra: study of materials, technologies, and decay processes on decorative gilded plasterwork. *J. Raman Spectrosc.*, 45, 1052-1058.
- Domínguez-Vidal, A., De La Torre-Lopez, M.J., R. Rubio-Domene, M.J. y Ayora-Cañada, M.J. (2012). *In situ* noninvasive Raman microspectroscopic investigation of polychrome plasterworks in the Alhambra. *Analyst*, 137, 5763-5769.
- Downs, R.T. (2006). The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. 003-13.
- Edwards H.G.M. y Chalmers, J.M. (eds.). (2005). *Raman spectroscopy in Archaeology and Art History*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. y Siddal, R. (2004). *The pigment compendium. A dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Elsevier. Amsterdam.
- FitzHugh, E.W. (1993). Orpiment and Realgar. En: *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*. Vol. 2, A. Roy (ed.). D. C. National Gallery of Art Washington. Oxford. Univ. Press, p. 42-79.
- García Bueno, A. y Medina Flórez, V.F. (2004). The Nasrid plasterwork at "qubba Dar al-Manjara 1- kubra" in Granada: characterisation of materials and techniques. *J. Cult. Heritage*, 5: 75-89.
- Gettens, R.J., Feller, R.L. y Chase, W.T. (1993). Vermilion and cinnabar. En: *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*. Vol. 2, A. Roy (ed.). D. C. National Gallery of Art Washington. Oxford. Univ. Press, p. 159-182.

Gettens, R.J. y FitzHugh, E.W. (1993). Azurite and blue verditer. En: *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*. Vol. 2, A. Roy (ed.). D. C. National Gallery of Art Washington. Oxford. Univ. Press, p. 23-35.

López Cruz, O. (2012). *Las policromías de la fachada del Palacio de Pedro I en el Real Alcázar de Sevilla*. Tesis doctoral. Univ. de Granada.

López Cruz, O., García-Bueno, A., Medina-Flórez, V.J., Sánchez-Navas, A. y Velilla, N. (2015). Pictorial materials used in the polychrome decorations of the facade of the Palace of King Pedro I (The Royal Alcazar of Seville, Spain), *Materiales de Construcción*, 65, e054.

Matteini, M. y Moles, A. (2008). *La química en la restauración. Los materiales del arte pictórico*. (2ª ed). Nerea. San Sebastián.

Mayer, R. (2005). *Materiales y técnicas del arte*. (2ª ed). Tursen-Hermann Blume. Madrid.

Plester, J. (1993). Ultramarine blue, natural and artificial. En: *Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics*. Vol. 2, A. Roy (ed.). D. C. National Gallery of Art Washington. Oxford. Univ. Press, p. 37-65.

Romero-Pastor, J., Duran, A., Rodríguez-Navarro, A.B., Van Grieken, R. y Cardell, C. (2011). Compositional and quantitative microstructural characterization of historic painting by micro-X-ray diffraction and Raman microscopy. *Anal. Chemistry*, 83, 8420-8428.

Saunders, D. y Kirby, J. (2004). The effect of relative humidity on artist pigments. *National Gallery Technical Bulletin*, 25, 62-72.

Scott, D.A. (2001). The application of scanning x-ray fluorescence microanalysis in the examination of cultural materials. *Archaeometry*, 43, 475-482.

Trentelman, K., Janssens, K., Van der Snickt, G., Szafran, Y., Woollett, A.T. y Dik, J. (2015). Rembrandt's *An Old Man in Military Costume*: the underlying image re-examined. *Appl. Phys. A*, 121, 801-811. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 12 de febrero y aceptado definitivamente para su publicación el 7 de septiembre de 2018