

ANÁLISIS DE LADRILLOS, MORTEROS Y PIGMENTOS DE UNA PINTURA MURAL, PERTENECIENTES A MONUMENTOS MUDÉJARES DE VILLALBA DE LOS BARROS (EXTREMADURA)

Mario Álvarez⁽¹⁾, José Lorenzo Ferrero⁽¹⁾, David Juanes⁽¹⁾,
Pilar Mogollón⁽²⁾, Clodoaldo Roldán⁽¹⁾ y Empar Rollano⁽¹⁾

Resumen

Se ha utilizado la técnica de fluorescencia de rayos X para el análisis de los diferentes pigmentos encontrados en los fragmentos de los restos de una pintura mural mudéjar de Villalba de los Barros (Badajoz). Se han encontrado pigmentos de origen orgánico y pigmentos basados en óxidos de hierro. Mediante la difracción de rayos X han sido analizadas las dos capas de mortero de la preparación de la pintura mural y dos muestras de ladrillos y morteros de unión recogidas de la muralla mudéjar de Villalba de los Barros. Todos los morteros son de cal aérea y únicamente difieren en la proporción árido/ligante. Se ha obtenido que uno de los ladrillos podría haber alcanzado una temperatura de cocción más elevada: ~950-1.000 °C frente a ~800-850 °C del segundo ladrillo.

Palabras clave: fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, pigmentos, ladrillos, temperatura de cocción, morteros.

1. INSTRUMENTACIÓN

Se han utilizado dos equipos experimentales totalmente independientes y que nos proporcionan una información diferente de los materiales analizados. En ocasiones la información de uno puede complementar la del otro.

1.1. EQUIPO DE FLUORESCENCIA

Las medidas de los pigmentos por fluorescencia de rayos X se realizaron *in situ* en 1999-09-06, en el Museo Arqueológico Provincial de Badajoz, situado en la Antigua Catedral de Badajoz. El material utilizado consiste en un tubo de rayos X de *Ox-*

⁽¹⁾ Unidad de Arqueometría, I.C.M.U.V., Dr. Moliner, 50. 46100 Burjassot (València).

⁽²⁾ Departamento de Historia del Arte, Facultad de Filosofía y Letras, 10071 Cáceres.

ford Instruments (con un $V_{\text{máx}} = 50$ kV y una $I_{\text{máx}} = 1$ mA), que proporciona un flujo continuo y sin filtrar de rayos X, procedentes de la excitación de ánodo de rodio que lo constituye. Este flujo excita los elementos de la muestra que se está analizando, que a su vez, al desexcitarse, emite rayos X con las energías características de los elementos que la componen, que son detectados por un detector AMPTEK XR-100 CR de Si PIN (nº de serie 1645/976). Las señales que se van produciendo son amplificadas y codificadas en una tarjeta de adquisición MCA 8000A (nº de serie 1287) de AMPTEK.

Los espectros han sido obtenidos suministrando al tubo de rayos X una tensión de 35 kV y una intensidad de 0,02 mA, con tiempos de adquisición de 100 s.

1.2. EQUIPO DE DIFRACCIÓN

Para los análisis de difracción se ha utilizado un difractómetro Siemens D-500, con un generador de rayos X de cobre y un detector de Si(Li). Se ha aplicado una intensidad de 30 mA, un voltaje de 40 kV y se ha trabajado en el intervalo de distancias entre planos cristalinos correspondientes al intervalo de ángulos $2\theta \in [2^\circ, 75^\circ]$.

2. ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE LOS PIGMENTOS DE LA PINTURA MURAL

Nos encontramos con una gran cantidad de fragmentos de una pintura mural mudéjar con dibujos geométricos para los cuales se utilizó una reducida gama de colores; negro, rojo, marrón, amarillo y el blanco del fondo. Se escogieron seis piezas para ser analizadas.

2.1. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LOS PIGMENTOS

Fondo: preparado sobre el que se coloca la capa de pigmento. (Espectro superpuesto en todas las figuras para poder hacer la comparación.)

En el espectro adquirido aparecen los picos asociados al Ca, Fe, Pb y Sr. Los resultados de este espectro nos permiten distinguir los elementos que proceden de la preparación de los que proceden de la capa de color. La contribución de la preparación se verá atenuada por la capa pictórica en los espectros correspondientes a los diferentes pigmentos. En la escala en la que aparecen los espectros de las figuras no es posible distinguir las trazas del plomo ni el pico del estroncio.

Debe destacarse el pico de calcio y hierro, apareciendo el primero con mayor intensidad. El estroncio aparece porque es un elemento asociado al calcio. El hecho de que toda la capa previa al pigmento que cubre la preparación de mortero sea a base de calcio y que no encontremos la capa de plomo que aparece como preparación en otras técnicas pictóricas, podría indicar que estamos ante una pintura al fresco, pero sería necesaria la utilización de otras técnicas no realizables *in situ* para poder acep-

tar con seguridad esta hipótesis. El hierro procedería de las inclusiones (minerales que contienen hierro en su composición) de la preparación.

Pigmento rojo (figura 1)

En el espectro adquirido aparecen los picos asociados al Ca, Fe (mayoritario) y Sr. El calcio (y el Sr como asociado) y parte de la contribución en el pico del hierro se deben a la preparación. Si comparamos el área del pico del hierro de este espectro con la del fondo observamos que ha aumentado apreciablemente, esto sugiere que el pigmento rojo haya sido obtenido mediante un óxido de hierro.

Negro de hueso (figura 2)

En el espectro adquirido aparecen los picos asociados al Ca (mayoritario), Fe y Sr. Respecto al fondo, se acentúa el pico de calcio y se atenúa un poco el de hierro. Esto

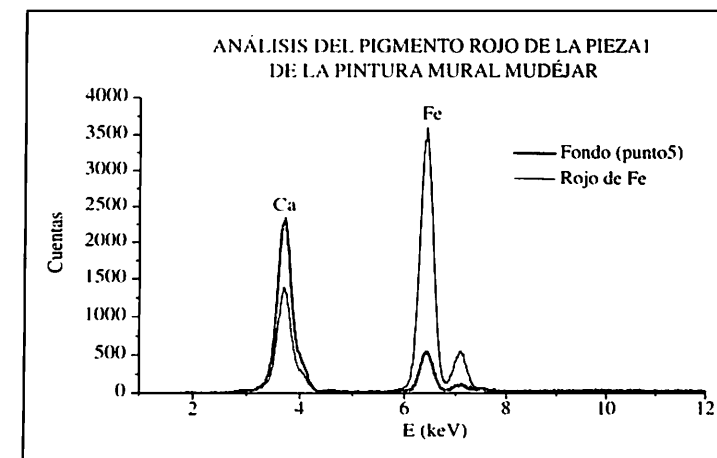


Figura 1. Pigmento rojo.

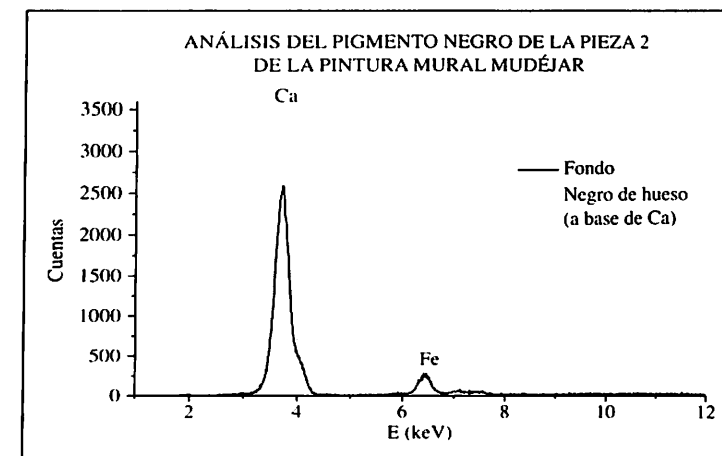


Figura 2. Espectro del pigmento negro de hueso.

indica que el pigmento se ha obtenido mediante un negro de hueso, a base de calcio, que atenúa el hierro procedente de la preparación.

Negro vegetal (figura 3)

En el espectro adquirido aparecen los picos asociados al Ca, Fe y Sr. Al comparar este espectro con el del fondo se observa una gran similitud. La relación de áreas Ca/Fe diverge en menos del 5% de la del fondo, lo que nos obliga a considerar la situación de que se trate de un negro vegetal, cuya composición no se puede detectar en el rango de energías en el que aquí se trabaja. El hierro procedería de la preparación y el estroncio por asociación con el calcio.

Ocre (figura 4)

En el espectro adquirido aparecen los picos asociados al Ca, Fe y Sr. La similitud de este espectro con el del fondo nos conduce a la hipótesis de que se trate de un pigmento orgánico, pero para poder identificar su composición tendríamos que basarnos en otros métodos o realizar las medidas de fluorescencia con un detector más sensible a la radiación de baja energía.

Línea (pigmento marrón) (figura 5)

En el espectro adquirido aparecen los picos asociados al Ca, Fe y Sr. Siendo un espectro bastante similar al del fondo, la proporción de hierro frente a calcio es en éste un poco mayor, esto podría indicar la utilización de un pigmento obtenido mediante algún óxido de hierro que, al degradarse con el tiempo, apenas conserva el color.

2.2. CONCLUSIONES DE LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X APLICADA AL ANÁLISIS DE PIGMENTOS

- Esta técnica de análisis proporciona una valiosa información de los pigmentos al tiempo que presenta algunas ventajas respecto a otras técnicas de análisis:

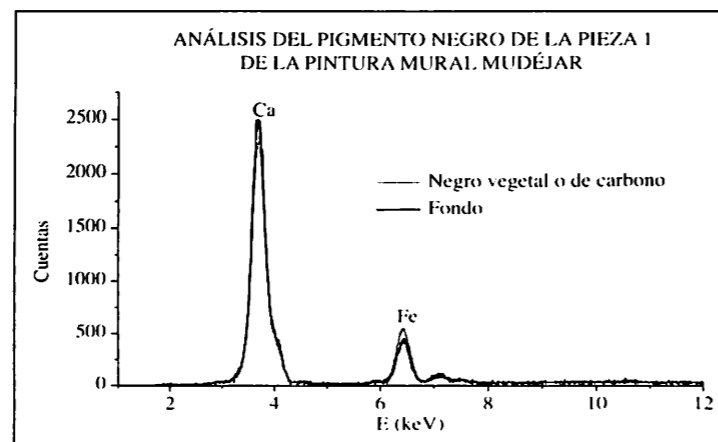


Figura 3. Espectro del pigmento negro vegetal.

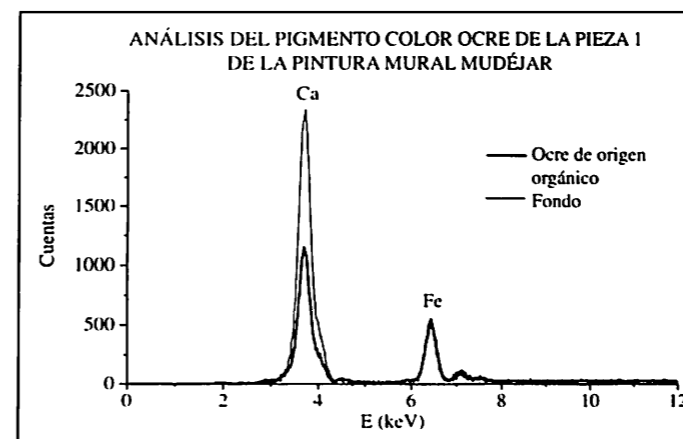


Figura 4. Espectro del pigmento color ocre.

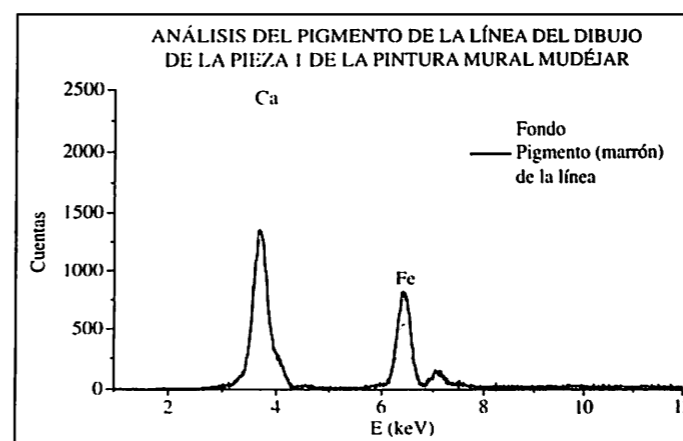


Figura 5. Espectro del pigmento marrón.

- Posibilidad de realizar el análisis *in situ*. El equipo puede ser transportado al lugar donde se encuentra la pieza de interés.
- Obtención inmediata de la información sobre la composición de los pigmentos.
- Análisis no destructivos.
- No es necesaria la toma de muestra.

- En el caso de pigmentos compuestos por elementos de Z menor al potasio resulta necesario utilizar otras técnicas o equipos más sensibles al intervalo de bajas energías.

3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LADRILLOS Y MORTEROS

3.1. MORTEROS

En ninguno de los espectros de los morteros, figuras 6 y 7, aparecen los picos del yeso, lo cual indica que se trata de morteros de cal aérea. Se descarta la posibilidad

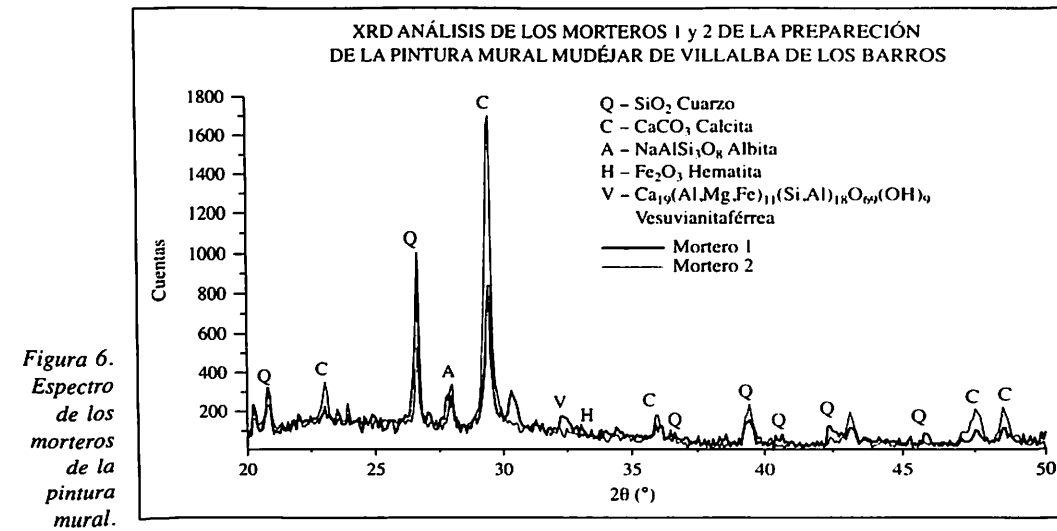


Figura 6.
Espectro de los morteros de la pintura mural.

de que sean de cal hidráulica debido al aspecto que muestran sus inclusiones observadas a través de la lupa binocular; son inclusiones (entre otras, cuarzo, feldespatos y micas) de cantos redondeados y, por lo tanto, no se trata de chamota ni de puzolanas. La proporción de calcio frente a cuarzo y feldespatos refleja (aunque debe tenerse en cuenta que también suele haber calcita en las inclusiones) la proporción entre ligante y áridos. Según esto, los morteros con mayor cantidad de cuarzo y feldespatos deben tener mayor cantidad de árido frente a ligante y, por tanto se trataría de morteros más bastos y un poco más oscuros, es el caso de uno de los morteros de unión de la muralla mudéjar (figura 7) y uno de los morteros de la pintura mural (figura 6). Resulta interesante la diferencia entre las proporciones de árido frente a cal en morteros de la pintura mural mudéjar. Se pudieron distinguir a simple vista, por la diferencia de tona-

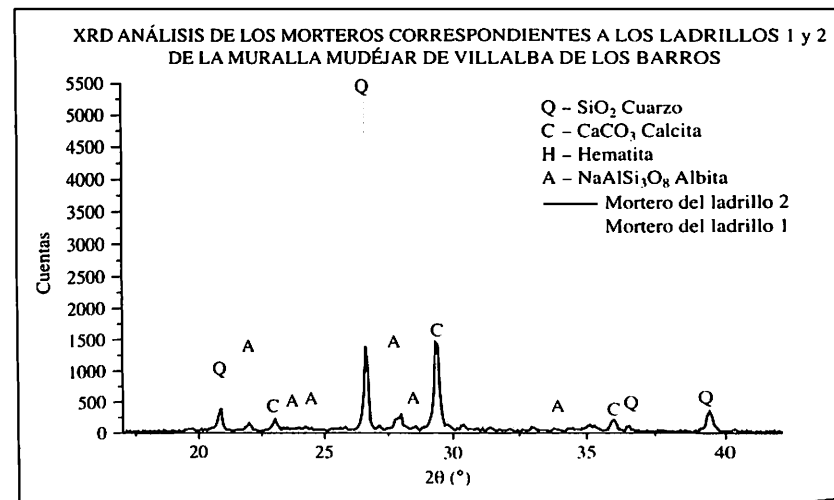


Figura 7.
Espectro de los morteros de los ladrillos.

lidad que presentaban, dos capas de morteros, de ~1,5 cm de grosor, en la preparación. El primero era un mortero más basto, más oscuro y con mayor número de inclusiones, mientras que el segundo (previo a la capa del pigmento) era más fino y casi blanco, con poca arena frente al ligante de cal (nos referimos al mortero 2 y 1, respectivamente).

3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS LADRILLOS

Ambos ladrillos pertenecen a la muralla mudéjar de Villalba de los Barros y ambos presentan el mismo aspecto; una masa arcillosa color rojo oscuro (el ladrillo 1 tiene una tonalidad más oscura que el 2) con mayor cantidad de inclusiones que de pasta, entre las cuales se distinguen micas, cuarzo y feldespatos —lo que indica que al menos parte del árido de la pasta es de origen granítico— y fragmentos de roca con granulometría heterogénea.

3.3. TEMPERATURA DE COCCIÓN

A partir de las fases minerales obtenidas en los espectros de la figura 8, se deduce que el ladrillo 1 debió alcanzar un grado mayor de reacción durante la cocción que el ladrillo 2. Esto no implica que en la hornada del primer ladrillo, si es que pertenecen a diferentes hornadas, se alcanzara una temperatura mayor que en la del segundo, ya que la ubicación en el horno y el origen superficial o interno de la muestra analizada en el ladrillo, determinan el grado de reacción de los minerales y, por tanto, los resultados del análisis por difracción.

El conjunto de fases minerales que se deducen a partir de los picos de los espectros de las figuras 8 y 9, así como la intensidad con las que estos aparecen, indican que la muestra del primer ladrillo alcanzó una temperatura, entre 950-1.000 °C, mayor que la del segundo, entre 800-850 °C. A continuación se presenta el razonamiento:

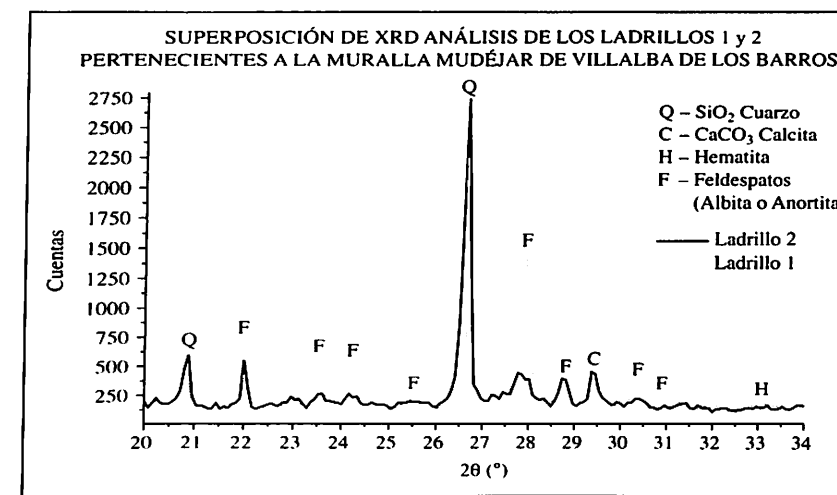


Figura 8.
Espectros de XRD de los ladrillos.

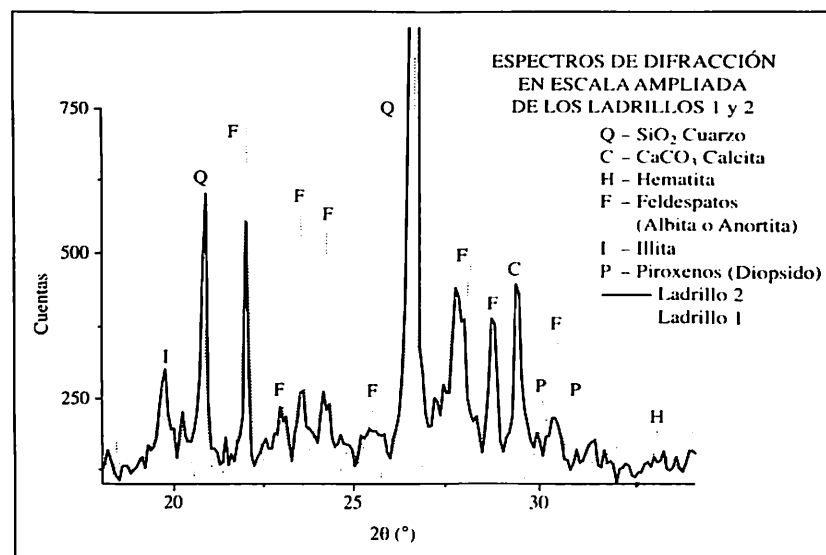


Figura 9. Espectros de XRD de los ladrillos (ampliación).

- El *cuarzo*, que empieza a disminuir a partir de ~ 800 °C, aparece en bastante mayor cantidad en el ladrillo 2 que en el 1, mientras que ocurre justo al contrario en el caso de la *albita* (plagioclasa), la cual empieza a crecer rápidamente por encima de los 850 °C.

- La *ilita*, que empieza a disminuir rápidamente desde los 750 °C hasta los 950 °C, aparece mucho más desarrollada en el ladrillo 2 que en el 1.

- El hecho de que en el ladrillo 2 tengamos todavía un pico bastante desarrollado de *calcita*, mientras que en el segundo tan sólo tenemos trazas, también corrobora la hipótesis de que la muestra del ladrillo 2 no alcanzara una temperatura tan elevada como el primero, ya que la cal no empieza a disminuir (al reaccionar con el resto de minerales para formar silicatos) hasta ~ 850 °C. Aquella cal que no desaparece durante la cocción, con el tiempo reacciona con el CO₂ de la atmósfera y vuelve a formar calcita. Sin embargo, en el ladrillo 1 no tenemos calcita, lo que indica que en este caso, durante la cocción, prácticamente reaccionaría toda la cal. Como esto ocurre ~ 950 °C, volvemos a situarnos en el mismo intervalo de temperaturas.

- Los *piroxenos* empiezan a aparecer a una temperatura bastante elevada (a partir de los 900 °C) y se desarrollan conforme ésta va aumentando y con el tiempo de cocción, una vez alcanzados los ~ 1050 °C. Los picos correspondientes a lo piroxenos del espectro del ladrillo 1 aparecen bastante bien formados, mientras que los del ladrillo 2 casi ni se distinguen del fondo.

- Finalmente nos podemos apoyar en el pico de la *hematita* para reforzar la hipótesis. Ésta empieza a crecer a costa de los hidróxidos de hierro a partir de los ~ 500 °C en atmósfera de cocción reductora. Como la hematita es difícil de detectar, el hecho de tener en el espectro de ladrillo 1 un pico bastante más desarrollado, a pesar de

no ser muy intenso, comparado con el del ladrillo 2, indica que el primero ha alcanzado un grado de reacción mayor que el segundo.

3.4. TABLA DE RESULTADOS

Mineral	Ladrillo 1 (muralla)	Ladrillo 2 (muralla)	Mortero 1 (del ladrillo 1)	Mortero 2 (del ladrillo 2)	Mortero 2 (de la pintura mural)	Mortero 2 (de la pintura mural)
Cuarzo	No muy abundante	Bastante Abundante	Muy Abundante	No muy abundante	Bastante abundante	No muy abundante
Calcita	Trazas	No muy abundante	Bastante abundante	Muy abundante	Bastante abundante	Muy abundante
Feldespatopotásico y Plagioclasa	Muy abundante	No muy abundante	Bastante abundante	Poco abundante	Bastante abundante	Bastante abundante
Hematitas	Pico bastante bien formado	Pico poco formado	Inapreciable	Inapreciable	Trazas	Trazas
Ilita	Poco abundante	Todavía abundante	No Presente	No presente	Apreciable	Escasa
Piroxenos	Picos bastante formados	Picos menos formados	No Presentes	No presentes	No presente	No presente
Cal	Presente	No presente	No presente	No presente	No presente	No presente
Otros	Micas Cordierita	Micas	Micas silicato de magnesio	Micas silicatos de magnesio	Micas	Micas

3.5. CONCLUSIONES DE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X APLICADA AL ANÁLISIS DE LADRILLOS Y MORTEROS

- Se necesita muy poca cantidad de muestra para la obtención de los espectros.
- No es un método destructivo, por lo que la muestra no queda alterada y puede ser utilizada en posteriores análisis.
- Permite dar una hipótesis aproximada de la temperatura de cocción a la que fue sometida la muestra.
- Permite conocer la composición de la pasta o ligante y los minerales mayoritarios contenidos en los áridos. Así podemos distinguir entre mortero de cal, mortero de cal y yeso (tan utilizado en la arquitectura mudéjar) y portland (en el espectro del cual aparecerían los picos de la Alita y de la Belita -silicatos de calcio-).
- Manipulando un poco la muestra con el fin de separar el ligante de los áridos, permite estudiar la posible presencia de sales (sulfatos de magnesio o de sodio, halita, ...) que dañan los morteros, pudiendo acabar con su cohesión.

- Un análisis detallado del tipo de mineralogía que se encuentra en las inclusiones podría dar información, en algunos casos, de la procedencia de los materiales de construcción (si fueron o no fabricados en el lugar de destino).

4. AGRADECIMIENTOS

Al profesor Marius Vendrell, de la Universitat de Barcelona, por la inestimable ayuda prestada en este trabajo.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bomford, D., Dunkerton, J., Gordon, D. y Roy, A., 1989, *Art in the Making, Italian painting before 1400*, National Gallery Publications, London.
- [2] Peters, T. y Iberg, R., 1978, Mineralogical Changes During Firing of Calcium-Rich Brick Clays, *Ceramic Bulletin*, vol. 57, nº 5.
- [3] Rinaldi, Quartullo, Milaneschi, Pietropaoli, Occorsio, Scala, Minunno y Virno, 1986, *La fabbrica dei colore. Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria*, 273-466, Il Bagatto Soc. Coop. Editoriale e Libreria a r.l.