

Estudio de las pátinas de color ocre-rojizo del retablo de alabastro del altar mayor del monasterio de Santa María de Poblet (Tarragona)

Fruto de un proyecto multidisciplinar que aborda estudios de los materiales del retablo del altar mayor del monasterio de Santa María de Poblet desde las vertientes histórica, de conservación-restauración y geológica, en este trabajo se presenta una parte de los resultados de este proyecto. El análisis petrológico, físico y químico de las manchas ocre-rojizas que cubren parte de la superficie del alabastro ha permitido caracterizarlas y determinar sus posibles orígenes.

Meritxell Beltran Varea. Licenciada en Geología por la Universidad de Barcelona.
mbv103@hotmail.com

Elisabet Playà Pous. Profesora Titular del Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Universidad de Barcelona.
eplaya@ub.edu

Montserrat Artigau Miralles. Profesora de Conservación y Restauración de Escultura de la ESCRBC.
martigau@xtec.cat

Palabras clave: pátinas de alteración, alabastro, Santa María de Poblet, reconocimiento, caracterización.
Fecha de recepción: 22-6-2012.

¹ Este artículo ha sido traducido del original en catalán al castellano por Roser Bonfill i Beneit, alumna de tercer curso de Conservación y Restauración de Escultura de la ESCRBC.

² Ver MORTE, C. *Damián Forment y el renacimiento en Aragón*. En: col. "Cuadernos de Arte Español", Historia 16 (Madrid), 28 (1992); MORTE, C. *Damián Forment escultor del Renacimiento*, Caja Immaculada, Zaragoza, 2009; YEGUAS I GASSÓ, J. "L'escultor Damià Forment a Catalunya". En: col. *Espai/Temps*, Universitat de Lleida (Lleida), 36, (1999) y YEGUAS I GASSÓ, J. *L'escultura a Catalunya entre 1490 i 1575: de la tradició medieval a la difusió i consolidació de les formes "a la romana"*, Publicacions Universitat de Barcelona, Barcelona, 2001.

³ Ver la nota 12 de la página 198 de LIAÑO, E. *Poblet. El retablo de Damián Forment*, Monasterio de Poblet, 2007.

⁴ Ver ARTIGAU, M. *Escultura de San Sebastián, procedente del altar mayor del monasterio de Poblet. Intervención de conservación y restauración*, 2005 (inédito, ejemplar original: Sociedad Estatal para la Acción Cultural Exterior, Madrid); ARTIGAU, M. "Renacimiento y barroco en el monasterio de Poblet: conservación y restauración de dos obras capitales", *Unicum* (Barcelona), 6 (2007), p. 77-79 y ARTIGAU, M. "La reconstrucción del retablo mayor de Poblet a cargo del escultor Modest Gené", *Unicum* (Barcelona), 8 (2009), p.133-135.

⁵ Ver ARTIGAU, M., PORTA, E. "Diagnóstico de lesiones y propuesta de intervención del retablo del altar mayor de la iglesia del monasterio de Poblet", *Unicum* (Barcelona), 1 (2002), p. 17-19 y ARTIGAU, M., PORTA, E. "Conservació del retaule d'alabastre de l'església del monestir de Poblet", *Rescat. Butlletí del Servei de Restauració de Béns Mobles de la Generalitat de Catalunya* (Barcelona), 13 (2003), p. 2-3.

⁶ Ver ARTIGAU, M., PLAYÀ, E. "El alabastro de Sarrià como soporte escultórico. Descripción e introducción geológica", *Unicum*, (Barcelona), 10 (2011), p. 183-189 y PLAYÀ, E.; ARTIGAU, M.; TAULER, E. "Caracterización y estudio de procedencia del alabastro del retablo del altar mayor de Poblet". *Unicum* (Barcelona), 10 (2011), p. 190-194.

INTRODUCCIÓN¹

Son muy numerosas las investigaciones realizadas en el retablo del altar mayor del monasterio de Santa María de Poblet, desde diferentes perspectivas, siendo algunas de las más relevantes los trabajos publicados por Morte y Yeguas en los que se analiza la vertiente histórica-social de la pieza escultórica y de su autor, el maestro renacentista (siglo XVI) Damià Forment.² Ahora bien, el análisis específico y profundo del soporte pétreo del retablo (alabastro de yeso) no se había realizado anteriormente. El inicio de una línea de investigación en esta dirección permitirá resolver (o avanzar un paso en su resolución) algunas de las cuestiones que se plantean en torno de esta obra: ¿cuál es la procedencia del material pétreo usado en su realización? ¿Todas las piezas de rocas se extrajeron de la misma área? ¿Cómo ha respondido este material al paso de los siglos? ¿Qué acciones posteriores se han llevado a cabo? ¿Cómo se espera que la pieza responda en un futuro? ¿Qué acciones se pueden llevar a cabo para preservarla en buen estado?

Liaño presentó unos primeros resultados en los que se caracterizan algunos de los componentes químicos de



Aspecto visual de las pátinas de oxidación. Pátina de oxidación 7 situada en el primer piso. Escala: lápiz, 14.5 cm. (Fotografía: Elisabet Playà).

este material, pero sin llegar a profundizar en las implicaciones que estas pruebas analíticas ofrecían y presentando conclusiones poco argumentadas.³ En esta línea, la Dra. Elisabet Playà (profesora titular del Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica –GPPG– de la Universidad de Barcelona) y la Sra. MMontserrat Artigau (profesora de la ESCRBC) pusieron en marcha un proyecto de investigación multidisciplinar, que abarca aspectos relacionados con la historia, la conservación-restauración y la petrología-geoquímica del material del retablo del altar mayor del monasterio de Santa María de Poblet. Artigau⁴ y Artigau y Porta⁵ presentan los primeros trabajos específicos sobre la conservación y restauración del retablo. Posteriormente,

Artigau y Playà y Playà et. al.⁶ presentaron algunos de los resultados obtenidos del estudio del propio alabastro, ofrecidos desde la perspectiva geológica; por tanto, se trató el soporte pétreo como una roca, y se aplicaron las técnicas habituales en este tipo de materiales. Se puso de manifiesto la procedencia del alabastro de las canteras de la zona de Sarral y, por lo tanto, se corroboró la información disponible previamente, basada en la documentación histórica preservada.

La globalidad del proyecto ha incorporado también el estudio de otros materiales, a parte del alabastro. En la presente publicación, siguiendo la línea de investigación multidisciplinar, se presenta el estudio de las manchas ocre-rojizas visibles en la superficie del alabastro del retablo. El análisis de estas manchas ha permitido su caracterización y el establecimiento de una teoría sobre su origen de formación. La respuesta a estas preguntas ha dado luz al planteamiento de un futuro protocolo a seguir para conservar en buen estado el retablo en las zonas afectadas por estas manchas.

Otros materiales que se están estudiando en la actualidad son los yesos y escayolas de restauración añadidos al retablo a lo largo de su historia. La caracterización petrológica y química de estos materiales debe servir para entender mejor las diferentes acciones de restauración y conservación que ha sufrido el retablo hasta la actualidad, dado que cada autor ha usado yesos y escayolas con características propias.

En definitiva, en el presente trabajo se publica una parte de una investigación global y multidisciplinar que tiene la ambición de profundizar en el conocimiento integral de la gran obra clave en la historia del Renacimiento catalán: el retablo del altar mayor del monasterio de Santa María de Poblet.

METODOLOGÍA

El día 28 de octubre de 2010 se llevó a cabo la toma de las muestras procedentes del retablo del altar mayor del monasterio de Santa María de Poblet. (Tabla 1). El muestreo se pudo realizar gracias a la disponibilidad del andamio colocado en el retablo mayor del monasterio. Este andamio fue montado con motivo de los trabajos preliminares de limpieza y conservación realizados por la empresa Lesena Servei Integral del Patrimoni, supervisados por el Sr. Pau Arroyo. Durante este proceso se pudieron obtener dos tipos de muestras: fragmentos milimétricos-centimétricos (extraídos con la ayuda de un micromartillo y una microescarpa) y muestras en polvo (rascadas con una microespátula). Las muestras fueron clasificadas y se realizó una selección de las que permitían un estudio geoquímico, ya que se disponía de muchas muestras pero en cantidades muy pequeñas. Posteriormente, se procedió a la realización de cuatro láminas finas sin cubrir a partir de algunos fragmentos de muestra, correspondientes a las secciones transversales de las pátinas, a fin de efectuar el estudio petrológico con microscopía óptica de luz transmitida, de fluorescencia y de catodoluminiscencia. Algunos fragmentos, concretamente cinco de ellos, fueron estudiados mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM, ESEM Quanta 200 y microanálisis EDAX acoplado) de los Servicios Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona. También se realizaron cinco análisis de difracción de rayos X (DRX) de las muestras en polvo y de los fragmentos de muestra, con el fin de caracterizar la mineralogía que constituye las distintas pátinas. Aunque el montaje de las muestras, dependió de su tipología, las condiciones de medición (6 h de lectura) fueron iguales para todas ellas (polvo y fragmentos). Estos análisis se efectuaron por medio de un difractómetro de los Servicios Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona. Los datos obtenidos sobre la composición mine-

rológica fueron interpretados a partir del programa informático X'Pert Highscore Plus.

EL TÉRMINO PÁTINA

El término "pátina" dispone de un amplio abanico de definiciones y es uno de los conceptos más controvertidos en el campo de la conservación-restauración de bienes culturales. "Pátina" se puede definir como "toda huella dejada por los materiales con legitimidad histórica a lo largo del tiempo"⁷ o bien "una capa o película superficial de poco grosor (inferior a un milímetro) formada sobre la roca por diversas causas",⁸ o también como "un estrato que se forma en el exterior del material pétreo, a lo largo del tiempo, con una composición química y unas propiedades físicas distintas del material subyacente, proceso que se inicia desde el momento de la extracción de la cantera y su talla para su puesta en obra, fenómeno conocido en diversos tratados antiguos",⁹ entre otras definiciones. Frecuentemente, el término pátina tiende a confundirse con el de "costra", que se define como "una lámina compacta de material situado en la parte externa de la roca, producto de una transformación superficial, y donde su naturaleza química-mineralógica y sus características físicas, son parcial o totalmente distintas de las del sustrato pétreo sobre el que se asientan, y al que puede afectar en diferentes grados dependiendo del grado de penetración en la roca".¹⁰

Las pátinas son muy diversas en función de su origen y pueden hallarse en todo tipo de materiales escultóricos. Las más características son las pátinas "cromáticas" (modificaciones naturales de la superficie no relacionadas con los fenómenos de degradación, donde se percibe una variación de color), las pátinas "naturales" (las adquieren las rocas de forma espontánea con el transcurso del tiempo) y, finalmente, las pátinas "artificiales" (aplicaciones de forma intencionada de un patinado o policromía) dentro de las cuales también se engloban las de sociedad y las biogénicas o biológicas.¹¹

Las alteraciones cromáticas se manifiestan mediante una variación del color y del lustre de la piedra. Como resultado del proceso se obtienen los productos resultantes: "constructivos" (favorecen el crecimiento de una pátina o costra superficial sobre el material pétreo) o "destructivos" (producen una disgregación y/o disolución de la superficie del material).

En el proceso de conservación-restauración de las pátinas, la limpieza es una etapa esencial ya que consiste en la eliminación de toda huella que pueda causar un deterioro en el material pétreo. Por lo tanto, la limpieza es un tratamiento conservativo que mejora las condiciones del material y, a la vez, elimina las sustancias presentes en la superficie. En la limpieza del material alabastrino se aplican dos tipos de métodos: métodos de limpieza físicos (manual y mecánica) y métodos de limpieza químicos (disolventes, agentes quelantes en suspensión en un gel y resinas de intercambio iónico).

EL SUSTRATO DE ALABASTRO DEL RETABLO

El alabastro, que es una roca blanca de yeso microcristalino muy pura, es el elemento pétreo esencial y dominante en el retablo mayor de Santa María de Poblet. Los resultados sobre la composición isotópica del alabastro usado en la elaboración del retablo mayor de Santa María de Poblet son muy homogéneos y presentan valores entre +15.8‰ y +15.9‰ de oxígeno, y entre +15.0‰ y +15.6‰ de azufre, lo cual sugeriría que todas las muestras proceden de una misma unidad (o conjunto de unidades afines) geológica, es decir, que todas ellas tienen un origen común. Es probable que este alabastro proceda de alguna de las antiguas zonas extractivas de yeso (más impuro) y alabastro (yeso puro) de las unidades evaporíticas que afloran en la zona comprendida entre La Guàrdia dels Prats y Sarral;¹² estos alabastros se han denominado históricamente "alabas-

⁷ Ver CALVO, A. *Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z*. Barcelona: Edicions del Serbal, 1997.

⁸ Ver CEBRIÁN, E. "Métodos químicos de limpieza y restauración de la piedra". En: AGUILAR, J. (Ed.). *Caracterización y restauración de materiales pétreos en arquitectura, escultura y arqueología. Legislación y criterios técnicos e histórico-artísticos en restauración de materiales pétreos*. Tomo II. Zaragoza: Universidad de Zaragoza-Fundación Uncastillo, 2002.

⁹ Ver DOMASLOWSKI, W. *La conservation préventive de la Pierre*. París: Unesco, 1982.

¹⁰ Ver CEBRIÁN, E. "Métodos químicos...".

¹¹ Ver ARTIGAU, M. *Dossier Formes d'alteració. Material petri*. Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya (ESCRBCC). Inédito. 2001.

¹² Ver PLAYÀ, E.; ARTIGAU, M.; TAULER, E. "Caracterización...", p. 190-194.

¹³ Ver ORTÍ, M. "El alabastro en la edad media y la edad moderna. El caso de Sarral (Tarragona)". *De Re Metallica* (Vigo), 5 (2005), p. 45-61.

tros del Sarral". M. Ortí¹³ realizó un trabajo exhaustivo sobre las diversas unidades evaporíticas presentes en este sector de la Conca de Barberà (Tarragona), del que se deduce una gran complejidad estratigráfica y, contrariamente, una gran similitud petrológica entre las distintas capas de yeso. Por tanto, no es posible atribuir con exactitud la localización de las canteras originales a partir del estudio de la caracterización petrológica y geoquímica del sustrato pétreo del retablo.

El origen y la calidad del alabastro usado en la construcción del retablo del altar mayor de Poblet fue uno de los principales motivos por el que se enfrentaron el escultor del retablo Damià Forment y la comunidad del monasterio de Poblet.¹⁴ Según la comunidad del monasterio, el alabastro debía proceder de las canteras de Aragón y no de las canteras de Sarral, donde se creía que el alabastro era más yesoso y se deshacía con cierta facilidad. Pero el alabastro de Sarral no tenía una calidad inferior que el procedente de Aragón. No obstante, se ha llegado a la conclusión de que el escultor Damià Forment no supo seleccionar de forma correcta el alabastro que usaría en el retablo. De forma aleatoria, eligió las piezas de alabastro que presentaban más imperfecciones (vetas de hidratación e impurezas) que daban un aspecto poco atractivo al material. Por este motivo, no se puede considerar que el alabastro del retablo mayor de Poblet sea de mala calidad, aunque presente ciertas imperfecciones, las cuales no estarán relacionadas con su procedencia, sino con la elección de las piezas.¹⁵

CARACTERIZACIÓN DE LAS PÁTINAS OCRE-ROJIZAS

LOCALIZACIÓN DE LAS PÁTINAS DEL RETABLO

El retablo del altar mayor de Santa María de Poblet está dividido en seis pisos distintos (ático, tercer piso, segundo piso, primer piso, predela y base), en cada uno de los cuales, excepto en la base, se observa la presencia de las pátinas ocre-rojizas.¹ [pág. 62] Las pátinas de hierro presentan unas dimensiones que oscilan entre 2-10 cm de diámetro, aproximadamente. En general, se distribuyen de forma aleatoria, pero las pátinas de mayor tamaño se sitúan en la parte baja del retablo, concretamente en la zona que corresponde a la predela, mientras que en la parte superior, zona correspondiente al ático, su presencia es prácticamente nula o bien son de dimensiones más reducidas.

MINERALOGÍA Y MICROESTRUCTURA DE LAS PÁTINAS

Las pátinas adquieren una coloración más intensa hacia el interior (rojiza-marronosa), mientras que en las zonas más externas la tonalidad ocre es la predominante, hasta difuminarse con el soporte de alabastro.^{2a} y ^{2b} [pág. 63] Esta pigmentación se puede interpretar gracias a la presencia de una importante cantidad de hierro, que se acentúa hacia el centro y, prácticamente, se hace identificable en los bordes más externos de la misma pátina. Así, el hierro que constituye el elemento principal de las pátinas y, a su vez, da esta coloración tan característica, se detecta en cantidades abundantes a partir de los espectros de emisión de rayos X (microscopía electrónica de barrido), pero no se ha podido determinar su naturaleza en las difracciones de rayos X, debido a que presenta cantidades muy pequeñas. Se interpreta que, o bien se pueden encontrar en forma de nanopartículas de óxidos y/o de hidróxidos de hierro, o como fases amorfas.

El grueso de las pátinas es de pocas micras (25-80 μm , pero pueden llegar a 300 μm). Son pátinas muy poco penetrantes (penetran poco a través de los contactos entre los cristales del sustrato de alabastro). Son, por lo tanto, pátinas muy superficiales y poco destructivas, a pesar de su intenso color.^{3a} y ^{3b} [pág. 63]

Las pátinas tienen dos microfacias bien diferenciadas, que se pueden presentar individualizadas, estratificadas o mezcladas. Éstas son:

a) Estrato inferior: La base de la pátina está constituida por una fina película de 2 μm -4 μm de grueso que envuelve y, posteriormente, penetra por los distintos contactos existentes entre los cristales de yeso a través del sustrato de alabastro.^{3b} y ^{3c} [pág. 63] En determinadas muestras, la pátina de hierro va adquiriendo posición y altera de forma progresiva los cristales de yeso, de tal manera que se forma una cavidad donde la pátina se asienta y se hace cada vez más gruesa (30-80 μm hasta 300 μm). Esta película de hierro puede presentarse como estrato único en las pátinas o estar asociada al estrato superior (descrito a continuación). Se trata de un proceso totalmente destructivo que produce la disgregación y/o disolución de la superficie del material, generando pequeñas cavidades. Su mineralogía no se ha podido determinar con exactitud, tal y como ya se ha comentado anteriormente.

b) Estrato superior: La parte superior de la pátina se presenta como una aglutinación de pequeños cristales (\leq 1-10 μm), los cuales pueden ser principalmente de yeso, carbonato (calcita), cuarzo, celestina, baritina, piritas y oxalatos (weddelita principalmente, y wellita), arcillas y jarosita; también se ha identificado portlandita.^{3d} [pág. 63]

Así, las pátinas estudiadas pueden o no presentar los dos estratos definidos anteriormente, en función de su grado de desarrollo; las más incipientes sólo muestran la película de componentes de hierro recubriendo los cristales del sustrato de alabastro y las más desarrolladas, ya han generado la pátina acrecional superior.

PIRITAS EN EL SUSTRATO DE ALABASTRO

Cabe mencionar la presencia de un mineral que tiene tendencia a asociarse con el yeso y, en este caso concreto, forma parte del material encajante que acompaña el sustrato de alabastro que constituye el retablo del altar mayor de Santa María de Poblet: la piritas.^{4a} [pág. 64] La piritas es un sulfuro de hierro (FeS_2) ampliamente presente en el alabastro del retablo (y muy común en los yesos en general); se presenta en el retablo con una morfología irregular y unas dimensiones suficientemente grandes para identificarla con facilidad incluso a viso (10 μm -3 mm).^{4b} y ^{4c} [pág. 64] Las piritas siguen una distribución totalmente aleatoria dentro del retablo y se pueden encontrar por todas partes en mayor o menor cantidad en función de la zona (en las pátinas 3, 7, 10, 11, 12 y 15). Normalmente, las de grandes dimensiones (2-3 mm) tienden a localizarse en la parte superior (tercer piso y ático); en cambio, las pátinas de oxidación más desarrolladas se sitúan en la parte más baja (predela), como ya se ha mencionado. Por lo tanto, no existe una clara relación entre la distribución de las piritas respecto a la pátina de hierro dentro del retablo del altar mayor de Santa María de Poblet, pero sí que se puede afirmar que las piritas, de grandes o pequeñas dimensiones, son abundantes y están presentes en todo el retablo.

FORMACIÓN DE LAS PÁTINAS OCRE-ROJIZAS

PROCESOS DE FORMACIÓN

La coloración que caracteriza las pátinas es debida a la presencia de una importante cantidad de hierro, que posiblemente se encuentra en forma de óxido o hidróxidos de hierro, o bien como fases amorfas. Se descarta que sean debidas a la presencia de oxalatos (que puedan dar tonalidades ocre-naranja-rojizas), ya que son muy escasos y únicamente se han podido identificar puntualmente. La formación de las pátinas sobre el sustrato de alabastro no es debida al proceso de oxidación de un cuerpo externo (clavos o tutores de hierro), hecho que se ha podido corroborar con exactitud a partir de:

a) la observación detallada de la superficie del retablo sobre la que no se hallan cuerpos metálicos sobresalientes;

¹⁴ Ver ORTÍ, M. "El alabastro en la edad media...", p. 45-61 y CAMPS, J. "Sobre las medidas del retablo mayor de Santa María de Poblet", *Unicum*, (Barcelona), 9 (2011), p. 178-183.

¹⁵ Ver ARTIGAU, M.; PLAYÀ, E. "El alabastro de Sarral...", p. 183-189.

b) la disposición superficial, poco penetrante de las pátinas (hasta <500 µm);

c) su formación desde la parte exterior hacia el interior;

d) el estudio de susceptibilidad magnética, el cual tenía como finalidad localizar los posibles elementos metálicos superficiales y minerales o rellenos con características ferromagnéticas,¹⁶ y en el cual se ha descartado la presencia de objetos metálicos interiores y/o exteriores próximos a las zonas con pátinas. Por lo tanto, son pátinas superficiales que únicamente afectan al sustrato de alabastro sin penetrar a gran profundidad.

Otro posible origen del hierro es la pirita; aunque el origen de la pirita está en realidad relacionado con los procesos sedimentarios y/o diagenéticos propios de la formación geológica del yeso (es por tanto anterior a la formación de las pátinas), su presencia y distribución en las pátinas sí que puede condicionar su formación y evolución. Las piritas observadas en la superficie del alabastro del retablo están generalmente alteradas; se han detectado piritas en la mayoría de pátinas y, en diversos casos, constituyen la zona de la pátina con tonalidades rojizas (más ricas en hierro). En ambientes oxidantes y con presencia de agua, la pirita es muy inestable y tiende a oxidarse liberando protones (crea un ambiente ácido). Es decir, solo es necesaria la afectación de la superficie del alabastro por el agua, para que estas partículas minerales inicien el proceso de alteración por oxidación y la liberación del hierro. En definitiva, se interpreta que el hierro disponible para la formación inicial de las películas de hierro fue aportado con este proceso.

Como productos de esta reacción de oxidación se originan una serie de precipitados, los cuales son combinaciones del hierro con el oxígeno (limonita, hematites, goethita entre otras) o con el azufre (jarosita), de cristalinidad variable. A lo largo del proceso, los sulfatos pueden evolucionar a ferrihidrita o goethita, compuesto estable en la mayor parte de los espacios naturales, por medio del proceso de deshidratación y oxidación. La jarosita únicamente es estable en ambientes con pH muy ácido (menor a 4) y valores de Eh muy elevados,¹⁷ con altas concentraciones de sulfatos.¹⁸ En alguna de las muestras estudiadas, concretamente en la muestra PO-48 (pátina 10, predela), se ha observado su presencia; la precipitación de la jarosita (sulfato) está estrechamente relacionada con el proceso de postlixiviación de los sulfatos, es decir, que está en concordancia con el producto final y confirman el carácter ácido de las reacciones que se han producido. Durante el proceso de oxidación de la pirita, hay una continua producción de ácido que varía su cantidad en función del grado de oxidación del hierro, el mecanismo de oxidación y los productos resultantes de la reacción.¹⁹ Por este motivo, como en este proceso domina un ambiente ácido, los carbonatos y algunos aluminosilicatos (arcillas) presentes en el sustrato (el alabastro acostumbra a contener carbonatos y arcillas, entre otros componentes, a parte del yeso) pueden ser atacados con más o menos facilidad y se pueden liberar iones de carbonato y aluminio, junto con otros cationes.²⁰ Este hecho podría explicar la presencia generalizada de partículas de carbonato dentro de las pátinas (estrato superior), que podrían corresponder a partículas neoformadas después de la formación de las pátinas de oxidación (precipitación de los carbonatos disueltos cuando el ambiente disminuye su carácter ácido).

En definitiva, se pone de manifiesto que la pirita presente en el sustrato de alabastro ha sido alterada. Es indudable el hecho de que este proceso requiere la presencia de cierta cantidad de agua. Éste es, por lo tanto, el origen del hierro y de la película de hierro inicial que constituye el estrato inferior

de las pátinas ocre-rojizas estudiadas. El estrato superior, en cambio, está formado por una aglutinación de cristales de diversas mineralogías.

El origen de las fases minerales que forman parte del estrato superior de las pátinas es más diverso y complejo, incluyendo:

a) Productos residuales del alabastro: En las muestras recogidas se han podido identificar diversos productos residuales obtenidos a partir de la destrucción y/o desintegración del alabastro del retablo. Éstos son el yeso, el cuarzo, la calcita, la celestina, la baritina y la pirita que se encuentran en distintas proporciones y dimensiones dentro de la matriz alabastrina. Durante la formación de la pátina de oxidación, algunas partículas (sobre todo el yeso) han quedado englobadas en su interior, reduciendo en la mayoría de los casos su medida cristalina (posiblemente por disolución parcial, por reemplazo, por fractura, etc.); estas partículas residuales forman parte del estrato superior de la pátina. No obstante, existen algunas fases minerales como el yeso, el cuarzo y también la calcita que es posible que procedan de otros procesos totalmente diferentes.

b) Partículas atmosféricas: Algunas de las fases minerales (calcita y cuarzo) distinguidas en el sustrato alabastrino podrían proceder del polvo. Son partículas atmosféricas que viajan a través del medio en forma de polvo y que pueden haber quedado retenidas y/o incrustadas en la superficie del retablo. Las incrustaciones de partículas de arcillas, cuarzo y/o calcita, ya han sido descritas en otras pátinas de alteración.²¹

c) Productos de alteración del mortero: El retablo del altar mayor de Santa María de Poblet ha sufrido diversos procesos de reintegración. En estas intervenciones, muchas de las esculturas de alabastro fueron sujetadas con mortero (mezcla de cemento, agua y áridos). En algunos análisis realizados con DRX se ha podido identificar la presencia de portlandita (Ca(OH)₂), la cual procede de la hidratación del óxido de calcio presente en el cemento. Por lo tanto, su presencia no está relacionada con el proceso de formación de las pátinas de oxidación estudiadas.

d) Productos inorgánicos: En determinadas muestras se ha identificado la presencia de oxalatos, concretamente de weddellita, que se trata de un oxalato de calcio dihidratado y, en menor abundancia, de wellita (oxalato de calcio monohidratado). Generalmente, la presencia de oxalatos está estrechamente relacionada con la actividad biológica²² pero también se puede atribuir a la descomposición de la materia orgánica.²³ Otros autores postulan que el desarrollo de los oxalatos sobre la superficie de la roca está asociado con el proceso de oxidación de las diversas sustancias orgánicas (resinas, etc.) incorporadas durante los distintos procesos de restauración del

¹⁶ Ver GUINEA, A.; PLAYÀ, E.: *Susceptibilitat magnètica a Poblet*. Universitat de Barcelona, p. 1-6. Informe inédito. 2010.

¹⁷ Eh: potencial redox. El potencial redox es una medida de la actividad de los electrones. Está relacionado con el pH y con el contenido de oxígeno. Es análogo al pH ya que el pH mide la actividad de protones y el potencial redox mide la de los electrones. <http://www.cienciaybiologia.com/ecologia/redox.htm> [Consulta junio 2012].

¹⁸ Ver URRUTIA, M.; GRAÑA, J.; GARCIA-RODEJA, R.; MACIAS, F.: "Procesos de oxidación de pirita en medios superficiales: potencial acidificante e interés para la recuperación de suelos de mina". *Cuaderno de Laboratorio Xeológico de Laxe (A Coruña)*, (1987) nº 11, p. 131-145.

¹⁹ Ver VAN BREEMEN, N.: "Soil Forming Processes in Acid Sulphate Soils". En *Acid Sulphate Soil, Proceedings International Symposium*, Volumen I (Wageningen, The Netherlands), H. Dost, 1973; BRUYNSTEYN, A., HACKL, R. P.: "Evaluation of Acid Production Potential of Mining Waste Materials", *Minerals and the Environment*, vol. 4, nº 1, marzo 1982.

²⁰ Ver TAYLOR, K. G.; KONHAUSER, K. O.: "Iron in Earth Surface Systems". *Elements: an International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and petrology* (Quebec), (2011) nº 7, p. 89-93.

²¹ Ver GARCIA-VALLES, M.; KRUMBEIN, W. E.; URZÌ, C.; VENDRELL-SAZ, M.: "Coloured coatings of monument surfaces: a result of biomineralisation controlled by global climate change or anthropogenic. The case of Tarragona cathedral", *Applied Geochemistry*, (1997) nº 12: p. 255-266 y AULINAS, M., GARCIA-VALLES, M., GIMENO, D., FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L., RUGGIERI, F., PUGÈS, M.: *Weathering patinas of the medieval (s. XIV) stained glass windows of the Pedrables Monastery (Barcelona, Spain)*. *Environ Sci Pollut Res.*, 16, 2009. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19104870> [Consulta junio 2012].

²² Ver GARCIA-VALLES, M.; KRUMBEIN, W. E.; URZÌ, C.; VENDRELL-SAZ, M.: "Coloured coatings of monument...". *Applied Geochemistry*, (1997) nº 12: p. 255-266 y AULINAS, M., GARCIA-VALLES, M., GIMENO, D., FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L., RUGGIERI, F., PUGÈS, M.: *Weathering patinas...*. *Environ Sci Pollut Res.*, 16, 2009. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19104870> [Consulta junio 2012].

²³ Ver CHIARI, G.; GABRIELLI, N.; TORRACA, G.: "Calcium oxalates on mural paintings in internal exposure. Sistine Chapel and others". En *II International Symposium The Oxalate Films in The*

material.²⁴ No ha sido posible atribuir un origen claramente orgánico a los oxalatos precipitados en las muestras estudiadas, ya que no se ha constatado la presencia clara de estructuras orgánicas asociadas (*biopitting*, presencia de colonias orgánicas directamente asociadas, etc.) ni otros compuestos claramente orgánicos (nitratos).

Por lo tanto, la generación de estas pátinas ocre-rojizas se interpreta como un proceso destructivo-constructivo. Es decir, la formación del estrato inferior de las pátinas, que es el que contiene los componentes de hierro y el que aporta el color característico, está conducida por la oxidación superficial de las piritas del sustrato de alabastro; la formación de esta película de hierro implica un proceso poco destructivo y penetrante, por la penetración del hierro a través de los contactos de los cristales de yeso del sustrato de alabastro. Al contrario, el estrato superior, formado por una aglutinación de cristales de composiciones diversas, se entiende como un proceso mixto constructivo-destructivo, que depende del origen de los componentes presentes.

PERÍODO DE FORMACIÓN DE LAS PÁTINAS

Su período de formación es incierto, aunque atendiendo a la necesidad de agua para desencadenar el proceso, es posible que apareciesen en el período de tiempo comprendido entre el año 1835, correspondiendo con la exclaustación del monasterio, y finales del siglo XIX-inicios del siglo XX, cuando se tiene constancia de las primeras fotografías del retablo.²⁵ Después de la exclaustación, el monasterio de Santa María de Poblet fue deshabitado, abandonado y expoliado; fue un lugar destinado al alojamiento para el ganado llegado la noche y también los días de lluvia. En su interior debía reinar un ambiente bastante húmedo pero, a la vez, relativamente templado por el calor emanado por el propio ganado. Además, en determinadas épocas del año (otoño-primavera) se debían producir intensas lluvias, produciendo una infiltración del agua a través de las paredes, del techo y del subsuelo hacia el interior del monasterio, ya muy deteriorado. Probablemente, las pátinas de oxidación empezaron a aparecer entonces, puesto que las condiciones óptimas para su formación se incrementaron considerablemente. Con el paso de los años, se empezó a obtener información histórica sobre el monasterio y el retablo que lo constituye, y también empezaron a aparecer las primeras fotografías (1894) en las que es difícil la identificación de las distintas pátinas de oxidación. No obstante, en fotografías más recientes (1908) ya se observa con mayor claridad su presencia.

EL ORIGEN DEL AGUA

Se certifica que las pátinas más desarrolladas se sitúan en la parte inferior (predela), hallándose en menor concentración respecto a la parte superior (ático) del retablo, mientras que la presencia de piritas se ha certificado en la totalidad del retablo. En esta parte superior (ático), solo se han detectado problemas de limonización del alabastro²⁶ o de disolución y microcarstificación producidos por el flujo del agua en el margen superior izquierdo de esta misma parte.²⁷ Una posible causa de esta distribución diferenciada de las pátinas podría estar relacionada con:

a) Las diversas filtraciones de agua procedentes de las lluvias desde la cubierta de la iglesia en el momento en que se produjo el abandono del monasterio con la exclaustación (1835). No obstante, sería de esperar que se provocara una distribución preferencial de las pátinas en la mitad superior. A mucho suponer, es posible que existiera la presencia de algún orificio, de dimensiones suficientemente grandes, situado en el tejado del monasterio, desde donde la lluvia tuviera un impacto más importante en la parte inferior respecto a la superior, es decir, que el orificio estuviera ligeramente desplazado hacia delante

y, entonces, el impacto de la lluvia sería oblicuo al retablo y no vertical, pudiendo incidir en su parte baja.

b) La humedad ambiental existente con el transcurso de los años. Ésta podría tratarse de una humedad ambiental humana y/o animal, en épocas en que residía el ganado en el monasterio, no obstante, no se han encontrado indicios de nitratos en las pátinas que sustenten esta hipótesis, si bien la presencia de oxalatos quizá pudiera presentar un origen orgánico.

c) La existencia de cuerpos fríos próximos a las zonas del retablo donde dominan las pátinas (clavos, tutores metálicos, etc.), que podrían haber actuado como núcleos de condensación de humedad (producida por la actividad humana y/o animal). Este hecho es indemostrable a partir de los conocimientos históricos de los que se dispone.

d) Con menos probabilidad, existe la posibilidad que se produjera un período de inundación durante los meses de primavera-otoño, época en que tienden a intensificarse las precipitaciones en el clima mediterráneo. Este hecho habría podido producir la inundación total con una exposición más elevada en la parte baja del retablo, si bien tampoco se tiene constancia histórica.

e) El proceso de ascensión capilar temporal desde el suelo también se plantea como posible origen de la humedad que ha inducido la bioxidación de las piritas. Es posible que se diera este fenómeno en el subsuelo del monasterio, pero con el paso de los años, el suelo fue tapado por nuevas losas que eliminaron la capilaridad existente. Los fenómenos de ascensión capilar suelen producir efectos muy dramáticos en los sustratos de alabastro (disoluciones y disgregaciones),²⁸ los cuales no son apreciables en el retablo, pero si se plantea un proceso temporal de poca continuidad, esta disolución del yeso puede no haberse hecho efectiva aunque, por el contrario, puede haber procurado la cantidad de agua necesaria para la catalización del proceso de bioxidación de las piritas.²⁹ Parece ser, aunque con muchas reservas, que éste podría haber sido el principal aportador de agua necesaria para la catalización del proceso de formación de las pátinas presentes en el retablo estudiado. Asimismo, la aportación de agua que inició el proceso de formación de las pátinas ya no parece vigente actualmente, de forma que las pátinas no han de continuar evolucionando, sino que están estabilizadas.

PROPUESTA DE CONSERVACIÓN DE LAS PÁTINAS

Se ha considerado que el mejor protocolo de conservación es el de no eliminar las pátinas presentes en el retablo del monasterio de Santa María de Poblet, ya que forman parte del proceso de envejecimiento natural del alabastro y, hasta el momento, no han provocado una degradación importante del soporte. Asimismo, la eliminación comportaría la aplicación de diversos métodos de limpieza química con una alta agresividad, lo cual podría dañar la superficie del material pétreo. En este proceso, lo más adecuado es incidir sobre el factor de alteración que favorece el desarrollo de las pátinas, para que finalmente no lleguen a dañar el alabastro, produciendo degradaciones tales como la disgregación y/o descohesión del soporte. Es decir, conviene mantener el recinto con el menor grado de humedad posible con el fin de que el proceso de formación de las pátinas continúe detenido (sin disponibilidad de agua, no se aporta más hierro para la degradación de las piritas).

CONCLUSIONES

- Las pátinas estudiadas, que se caracterizan por presentar una coloración ocre-rojiza, presentan un diámetro que oscila entre 2-10 cm, de morfología irregular y distribución preferencial en la parte baja del sustrato de alabastro del retablo del altar mayor de Santa María de Poblet.

Conservation Of Work Of Art,
Milán: Centro CNR Bozza,
1996.

²⁴ Ver CARIATI, F.; RAMPAZZI,
R.; TONIOLO, L.; POZZI, A.;
"Calcium oxalate films on
stone surfaces: experimental
assessment of the chemical
formation". *Studies in
Conservation*, 45, (2000),
(Londres), p. 180-188.

²⁵ Ver ARTIGAU, M.; PLAYÀ, E.
"El alabastro de Sarral...", p.
183-189.

²⁶ ARTIGAU, M. com. pers.,
2011.

²⁷ PLAYÀ, E. com. pers., 2011.

²⁸ ARROYO, P. com. pers.,
2011.

- Se distinguen dos estratos en las pátinas de oxidación:

1) Estrato inferior: formado por una fina película de 2-4 μm de grueso que envuelve y penetra por los contactos de los cristales de yeso del sustrato de alabastro del retablo, y que se forma por un proceso destructivo que produce la disgregación y/o disolución de la superficie del material. Este estrato es el responsable de la coloración de las pátinas, que es debida a la presencia de una importante cantidad de hierro.

2) Estrato superior: constituido por una aglutinación de pequeños cristales ($\leq 1-10 \mu\text{m}$) de yeso (principalmente), carbonato (calcita), cuarzo, celestina, baritina, pirita, oxalatos (weddellita principalmente y en menor cantidad, wellita), arcillas y jarosita; también se ha identificado portlandita.

- El origen del hierro presente en las distintas pátinas procede de los procesos de oxidación de las piritas. Éstas presentan una morfología irregular y dimensiones que oscilan entre 10 μm -30 mm; la pirita tiende a oxidarse y a liberar protones en presencia de agua y ambientes oxidantes. Como productos de esta oxidación, se originan una serie de precipitados, los cuales son combinaciones del hierro con el oxígeno o con el azufre (yeso, jarosita). El yeso, sin embargo, también puede proceder de cristales no disueltos del alabastro.

En presencia de estos ambientes ácidos, los carbonatos son atacados; esto explica la presencia de partículas de carbonatos dentro de las pátinas de oxidación, correspondientes a partículas residuales del encaje del alabastro (no disueltas) y/o neoformadas, aunque también pueden corresponder a partículas adheridas de polvo atmosférico.

- Además del yeso y los carbonatos, se han identificado otros productos residuales del sustrato alabastrino en el estrato superior de las pátinas: cuarzo, calcita, celestina, baritina y pirita. El cuarzo también puede proceder de partículas adheridas de polvo atmosférico.

- La presencia de portlandita no está relacionada con el proceso de formación de las pátinas de oxidación, ya que procede del mortero usado para sujetar las piezas escultóricas, mientras que los oxalatos son considerados productos inorgánicos.

- Las filtraciones de agua procedentes de la lluvia desde la cubierta de la iglesia durante la exlastración, la humedad ambiental existente en el transcurso de los años o un proceso temporalmente corto de ascensión capilar desde el subsuelo podrían ser las fuentes de agua necesaria para iniciar el proceso de oxidación de las piritas y aportar el hierro necesario para la generación de las pátinas ocre-rojizas estudiadas. No existen evidencias para proponer un origen concreto.

- El período de formación de las pátinas ocre-rojizas es incierta, ya que no se dispone de suficiente información histórica para determinar con exactitud su aparición. No obstante, es posible que apareciesen durante el período de tiempo comprendido entre el año 1835, correspondiendo a la exlastración del monasterio, y finales del siglo XIX-inicios del siglo XX.

- La formación de las pátinas ocre-rojizas que afectan al retablo de alabastro del altar mayor del monasterio de Poblet corresponden a un proceso antiguo no vigente actualmente. Por lo tanto, se puede considerar que, si se conservan las condiciones óptimas de humedad ambiental, estas pátinas no progresarán en su desarrollo ya que están estabilizadas y no comprometen la conservación del retablo.

AGRADECIMIENTOS

El presente escrito forma parte de la memoria presentada en 2011 por la autora, M. Beltran, como Trabajo de Final de Carrera (licenciatura de Geología, Universidad de Barcelona). Las pruebas analíticas han sido subvencionadas por el Grupo de investigación de Geología Sedimentaria de la Generalitat de Catalunya 2009 SGR1451, y por el proyecto de investigación CGL2009-11096. Se quiere hacer constar el agradecimiento al Sr. Pau Arroyo, por su ayuda en la interpretación definitiva de los posibles orígenes de la aparición de las pátinas y por todas las facilidades ofrecidas durante el desarrollo del presente trabajo, y al Dr. Xavier Alcobé y Sr. David González, de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona, por su ayuda en el montaje de las muestras y en la interpretación de los difractogramas obtenidos en el análisis de DRX. Asimismo, las autoras quieren agradecer a los Drs. Josep Girbal, José Luis Prada y Carles Ayora sus sugerencias y opiniones.

IMÁGENES

TABLA 1. Relación de muestras de las pátinas ocre-rojizas. SEM (B.B.A.B): microscopía electrónica de barrido en bajo vacío sin recubrimiento de carbono y alto vacío con recubrimiento de carbono. Fluoresc.: microscopía óptica de fluorescencia. Cátodo: microscopía óptica de catodoluminiscencia. DRX: difracción de rayos-X. *Muestreo inicial (septiembre 2009). (Autora: Montserrat Artigau).

1 Localización de las distintas pátinas de oxidación y muestras en el retablo del altar mayor de Santa María de Poblet (Fotografía: Ortofotografía realizada por Photoscan para Lesena, Servei Integral al Patrimoni, en el marco del trabajo "Documentación, estudio y conservación-restauración del retablo del altar mayor de la iglesia del Real Monasterio de Santa María de Poblet", 2011. Pau Arroyo i Casals, y supervisado por el CRBMC; Esquema del retablo: Montserrat Artigau).

2 Aspecto visual de las pátinas de oxidación. A) Pátina de oxidación 7 situada en el primer piso. Escala: lápiz, 14,5 cm., B) Pátina de oxidación 12 situada en la predela. Escala: bisturí, 18 cm. (Fotografía: Elisabet Playà).

3 Imágenes de microscopía óptica de luz transmitida con nicólos paralelos (A y B) y electrónica con electrones retrodifusos (C y D) de las pátinas de oxidación. A) Matriz alabastrina y estrato superior formado por una aglutinación de cristales de yeso (imagen de microscopía). B) Matriz alabastrina y estrato inferior formado por una fina película de compuestos de hierro. C) Estrato inferior formado por una fina película de compuestos de hierro. D) Estrato superior formado por una aglutinación de cristales de yeso y celestina. G: matriz alabastrina; ES: estrato superior; R: resina; Fe: película de compuestos de hierro; R: resina. (Fotografía: Elisabet Playà y Meritxell Beltran).

4 La pirita en las pátinas ocre-rojizas. A) Pátina de oxidación 10 situada en la predela; las flechas muestran las partículas de pirita (lápiz, 14,5 cm). B) Matriz alabastrina juntamente con piritas de morfología irregular de las cuales parte la película de Fe que envuelve los cristales de yeso (imagen microscopía óptica de luz transmitida, nicólos paralelos). C) Matriz alabastrina juntamente con piritas de morfología irregular (imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios). G: matriz alabastrina, Fe: película de compuestos de hierro, Pi: pirita, R: resina. (Fotografía: Elisabet Playà y Meritxell Beltran).

²⁹ Ver TAYLOR, K. G.; KONHAUSER, K. O. "Iron in Earth...", p. 89-93.