

ANÁLISIS DE LAS PINTURAS MURALES DE LA CAPILLA DE LOS SANTOS CORPORALES DE DAROCA (ZARAGOZA)

*J.L. Ferrero⁽¹⁾, C. Roldán⁽¹⁾, D. Juanes⁽¹⁾, M. Álvarez⁽¹⁾, E. Rollano⁽¹⁾, A. Tato⁽²⁾,
E. Ripollés⁽³⁾ y M. Núñez⁽³⁾*

Resumen

La capilla de los Santos Corporales, ubicada en la Iglesia Colegial de Santa María de Daroca (Zaragoza), alberga una muestra importante de pintura mural medieval de los siglos XIV y XVI. Durante su reciente proceso de restauración, la Unidad de Arqueometría del I.C.M.U.V. ha analizado los pigmentos que integran sus pinturas murales.

Se han efectuado análisis *in situ* de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF) de una pintura mural que forma parte de un ábside románico del s. XIV, de un relieve que forma parte del retablo relicario cuya policromía data del XVI y de la decoración que se le dio a las bóvedas de las capillas del s. XVI. Adicionalmente se tomaron muestras de pigmentos procedentes de la bóveda del s. XIV que han sido analizadas mediante EDXRF, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras clave: fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido.

1. INTRODUCCIÓN

La capilla de los Santos Corporales ubicada en la Iglesia Colegial de Santa María de Daroca fue un importante centro de peregrinación, sobre todo en el s. XVI, ya que en ella se albergan las reliquias del Santísimo Misterio de los Corporales. La Capilla posee unas pinturas murales situadas en su ábside que fueron encargadas a Enrique de Bruselas en el 1372 siendo un exponente de la pintura gótica en Daroca [1]. A ambos

⁽¹⁾ Unidad de Arqueometría – I.C.M.U.V., Universitat de València, Aptdo de correos 2085, 46071 Valencia.

⁽²⁾ SCSIE. C/ Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot, Valencia.

⁽³⁾ ALBARIUM. C/ La Paz, 10, 50008 Zaragoza.

lados del Retablo-relicario, existen 16 relieves del s. XV, de gran calidad y de sentido narrativo atribuidos a Pere Johan que narran el Misterio de los Corporales. Su policromía actual junto con la pintura y dorado de las capillas central y diestra, fue encargada a Juan de Bruselas y Domingo Gascón en 1504 [2].

2. MATERIAL Y METODOLOGÍA

La técnica analítica *in situ* empleada ha sido la fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF) mediante un equipo portátil desarrollado por la Unidad de Arqueometría del I.C.M.U.V. y que permite el análisis *in situ* de las muestras de forma no destructiva y no agresiva [3 y 4]. El equipo está constituido por un tubo de rayos X (Oxford Instruments) con ánodo de rodio, potencial variable entre 0 y 50 kV e intensidad variable entre 0 y 1 mA, que proporciona un flujo continuo y sin filtrar de rayos X. El sistema de detección consta de un detector Si-PIN Mod. XR-100CR (Amptek Inc.) con un área efectiva de 7 mm², con una ventana de Be de 25 µm y una resolución de 220 eV para 5,9 keV. El detector está refrigerado mediante un sistema por efecto Peltier. La señal procedente del detector es codificada y amplificada mediante un analizador multicanal AMPTEK MCA 8000A conectado a un ordenador portátil. Durante los análisis, las condiciones de operación del equipo fueron prefijadas con un potencial de excitación de 35 kV, intensidad de corriente de 0,02 mA y tiempo de adquisición de 100 s. De esta manera conseguimos excitar líneas de fluorescencia de una amplia banda energética y obtenemos espectros de fluorescencia con una estadística aceptable. En algunos casos, también se obtuvieron muestras de las capas más externas del pigmento mediante un leve frotis de la capa pictórica mediante el uso de papel de filtro o algodón, a las cuales se les realizó un análisis por EDXRF. De esta forma eliminamos del espectro de fluorescencia la contribución del sustrato sobre el que se aplica la capa pictórica.

Para el análisis de las muestras obtenidas de la cúpula, además del EDXRF, se realizaron un estudio por XRD y SEM. Para el análisis por XRD las muestras fueron trituradas y el polvo resultante colocado en un difractómetro Siemens D-500 con un generador de rayos X de cobre y un detector de Si(Li) con monocromador. Las condiciones de medida se prefijaron a una corriente de 30 mA y a un potencial de 40 kV, barriendo un intervalo angular 2θ entre 2 y 85 grados a intervalos de 0,08 grados. El tiempo de medida en cada intervalo fue de 3 s. El análisis mediante SEM se realizó utilizando un equipo Philips SEM 515 funcionando a un voltaje de 20 kV. El sistema incorpora un detector de Si con una ventana de Be de 8 µm y una resolución de 154 eV para la línea K_α del Mn.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la discusión de los resultados mostramos en primer lugar una perspectiva general de los pigmentos utilizados en las dos épocas estudiadas y a continuación presentamos los aspectos particulares de cada uno de las zonas analizadas.

3.1. POLICROMÍA DEL ÁBSIDE ROMÁNICO Y BÓVEDA (S. XIV)

Del análisis de los espectros obtenido se desprende que en los tonos rojos se ha utilizado el bermellón, mientras que los tonos verdes fueron obtenidos a partir de un compuesto basado en cobre (malaquita, verdigrís o verde de cobre). Los tonos ocres y marrones se obtuvieron mediante óxidos de hierro. Los tonos blancos se obtuvieron con un compuesto de plomo, como el blanco de plomo. Las tonalidades negras se obtuvieron mediante el uso de negro de hueso. Por último, se utilizaron dos pigmentos distintos para obtener la tonalidad azul, uno basado en cobre, como puede ser la azurita, y otro de origen orgánico como el azul de índigo.

3.1.1. Policromía del ábside románico (s. XIV)

En la tabla 1 presentamos, las zonas de análisis con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios y dispuestos en orden de intensidad decreciente.

Tabla 1. Zonas de análisis de ábside románico del s. XIV con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios, y dispuestos en orden de intensidad creciente.

Zona de análisis	Elementos químicos identificados	
	Mayoritarios	Minoritarios
1. Túnica azul	Pb, Hg	Fe, Ca
2. Fondo rojo de la pared	Hg, Pb	Fe, Ca
3. Oro corona	Fe, Pb, Hg, Au	Ca
4. Túnica violeta	Pb, Fe	Ca, Cu
5. Verde de la túnica	Pb, Cu	Fe, Ca
6. Flor de lis	Hg, Pb	Fe, Ca, Ag

La presencia de mercurio con mayor o menor intensidad en todos los espectros excepto en los puntos 4 y 5 sugieren que se aplicó una capa de bermellón sobre gran parte de la pared sobre la cual se aplicó la capa pictórica.

Siempre aparece en los espectros adquiridos el pico del calcio de forma atenuada. Este hecho sugiere una preparación basada en sulfato o carbonato cálcico sobre la cual, se aplica la capa pictórica. La presencia de plomo en el fondo rojo analizado, sugiere la utilización de un compuesto de plomo también en la preparación de la pared. Este hecho se ve corroborado con un informe encargado por los responsables de la restauración en el que aparece una capa de minio de plomo con el fin de aislar la capa pictórica de humedades [5].

Otro elemento que aparece en todas las zonas de análisis es el hierro. La relación entre las áreas de Fe y Pb sugieren la posibilidad de que el hierro sea una traza presente en la preparación. En los puntos 1, 2, 5 y 6 esta relación se mantiene entre 0,02

y 0,07. En el punto 3 esta relación aumenta un factor 100 debido al hol de hierro. En cuanto a la relación obtenida en el punto 4, parece indicar que el hierro si que es un elemento constituyente del pigmento.

3.1.2. Policromía del s. XIV de la bóveda románica

En la tabla 2 presentamos, las zonas de análisis con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios y dispuestos en orden de intensidad decreciente.

Del análisis de los espectros de EDXRF obtenidos se desprende que los fragmentos tienen una preparación de sulfato cálcico. Este hecho es corroborado a partir de los resultados obtenidos de los espectros de difracción de rayos X (tabla 3) en los que aparecen diferentes compuestos de calcio como el yeso, la calcita y la anhidrita. Además, la presencia de oxalatos de calcio sugiere un deterioro debido a actividad biológica lo que es compatible con el hecho de que las muestras se encontraban detrás de una falsa bóveda.

Tabla 2. Zonas de análisis de la bóveda del s. XIV con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios, y dispuestos en orden de intensidad creciente.

Zona de análisis	Elementos químicos identificados	
	Mayoritarios	Minoritarios
1. Pieza 1. Azul	Cu, Pb, Ca	Sr, Fe
2. Pieza 1. Azul más oscuro	Ca, Cu, Pb	Sr, Fe
3. Pieza 1. Yeso	Ca, Sr	S, Cu, Pb, Fe
4. Pieza 1. Otra zona de azul intenso	Ca, Cu, Pb, Sr	Fe
5. Pieza 2. Zona azul	Pb, Fe, Ca	Au, Zn
6. Pieza 2. Oro	Fe, Pb, Au	Ca, Zn, Sr, Ag
7. Pieza 2. Marrón	Fe, Pb, Ca	Sr, Zn, Hg, Au, Ag
8. Pieza 2. Rojo	Hg	Pb, Ca, Fe
9. Pieza 2. Negro	Hg	Pb, Fe, Ca
10. Pieza 3. Ocre	Ca, Pb	Sr, Fe
11. Pieza 3. Rojo	Hg, Ca	Fe, Pb
12. Pieza 4. Zona verde grisácea	Cu, Pb	Ca, Fe, Sr, Ag
13. Pieza 4. Granate	Hg, Ca, Fe, Pb	Sr, Cu,
14. Pieza 5. Negro sobre fondo ocre-verde	Cu, Pb, Ca	Fe, Sr
15. Pieza 5. Blanco sucio	Pb	Ca, Cu, Sr, Fe

El plomo que aparece en las zonas de análisis puede ser debido al uso de blanco de plomo en la preparación o en el propio pigmento.

Otro hecho destacable se observa en los espectros de fluorescencia obtenidos de pigmentos oscuros. En estos casos, la altura del pico asociado al calcio indica la presencia de este elemento en superficie, lo que es compatible con la utilización de negro de hueso como ingrediente del pigmento final con el fin de oscurecer el tono.

Tabla 3. Zonas de análisis de ábside románico del s. XIV con los compuestos químicos detectados por XRD.

Muestra analizada	Compuestos identificados
1. Pieza 1. Azul	Malaquita, azurita, hidroxicarbonato de plomo hidratado, yeso, oxalato cálcico, oxalato cálcico hidratado, sulfito de calcio hidratado
6. Pieza 2. Oro	Oro, gismandrine, yeso, anhidrita, calcita
7. Pieza 2. Marrón	Goetita, yeso, anhidrita, calcita
11. Pieza 3. Rojo	Cinabrio, yeso, oxalato de calcio hidratado, wedelita, goetita, magnetita, malantera.

3.2. POLICROMÍA DEL RELIEVE DEL RETABLO RELICARIO Y BÓVEDAS DE LAS CAPILLAS (S. XVI)

Del análisis de los espectros obtenido se desprende que en los tonos rojos se ha utilizado el bermellón, mientras que los tonos verdes fueron obtenidos a partir de un compuesto basado en cobre (malaquita, verdigrís o verde de cobre). Los tonos ocres y marrones se obtuvieron mediante óxidos de hierro. Los tonos blancos se obtuvieron con un compuesto de plomo, como el blanco de plomo. Las tonalidades negras se obtuvieron mediante el uso de negro de origen vegetal. La tonalidad azul se obtuvo mediante un pigmento basado en cobre, como puede ser la azurita. Para obtener la tonalidad amarilla se utilizó el oropimento o el rejalar. Las carnaciones se realizaron posiblemente añadiendo al blanco de plomo una cantidad de bermellón. Por último, los dorados se realizaron con pan de oro.

3.2.1. Policromía del relieve del retablo relicario

En la tabla 4 presentamos, las zonas de análisis con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios y dispuestos en orden de intensidad decreciente.

En todos los espectros obtenidos de las diferentes zonas de análisis aparecen los picos correspondientes al hierro y al calcio. El relieve, al estar realizado sobre piedra caliza, contribuye a la aparición de estos dos picos en el espectro. En el caso de que la contribución de calcio y hierro a los espectros sea únicamente la piedra caliza, la relación entre las áreas de estos dos picos se debe mantener más o menos constante en todos los casos (suponiendo una capa uniforme de pigmento). Al hallar estas relaciones obtenemos una proporción constante y comprendida entre los 0,13 y los 0,9 de las áreas de calcio y hierro en todos los puntos excepto en los puntos 1, 2 y 13 donde la relación de calcio es mucho mayor que la de hierro, y en el punto 12 en el cual no

Tabla 4. Zonas de análisis de la policromía del relieve del retablo relicario s. XVI con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios, y dispuestos en orden de intensidad creciente.

Zona de análisis	Elementos identificados	
	Mayoritarios	Minoritarios
1. Verde aperos del caballo	Cu, Pb	Hg, Ca, Fe
2. Rojo del paño que cubre la grupa del caballo	Hg	Cu, Pb, Ca, Fe
3. Amarillo de la cincha del caballo	As, Hg, Pb, Fe, Ti	Cu, Ca
4. Marrón de la cincha del caballo	Pb, Hg, Fe	Ca, Cu
5. Amarillo de la silla del caballo	As, Pb, Hg,	Ca, Fe, Cu
6. Otro amarillo de la cincha del caballo	As, Pb, Fe, Ti	Ca, Cu, Ba
7. Azul oscuro de los ramales del caballo	Cu, Pb	Fe, Hg, Ca
8. Dorado del paño que protege el cuello del caballo	Pb, Hg, Cu, Fe	Au, Ca
9. Dorado de la cabeza del caballo	Pb, Hg, Fe, Au	Ca, Cu
10. Casco del guerrero	Pb, Hg, Fe	Cu, Ca, Ag
11. Carnación. Cara del guerrero en parte superior	Pb	Hg, Ca, Fe
12. Escudo blanco	Pb	Hg
13. Cara del árabe.	Pb, Hg	Ca, Fe, Cu
14. Barba marrón del árabe	Pb, Fe, Hg, Fe	Cu, Ca

aparece calcio. En los puntos 1, 2 y 13 hemos supuesto que el calcio se deba encontrar cerca de la superficie por lo que hemos supuesto la utilización de un aglutinante basado en calcio. En el punto 12 (escudo blanco) la capa de pigmento es lo suficientemente espesa como para atenuar la radiación procedente de las capas inferiores.

Otro elemento que aparece en todas las zonas analizadas es el plomo. De igual forma, se han obtenido las relaciones entre las áreas de plomo y calcio de los diferentes espectros de los puntos analizados.

Hemos supuesto que si se aplicase una capa de albayalde como parte de la preparación, las relaciones entre las áreas de calcio y plomo debieran mantenerse más o menos constantes siempre que ambos elementos se encuentren debajo de la capa pictórica. Se ha observado un comportamiento más o menos constante y comprendido entre los 0,1 y 0,24 en casi todos los puntos excepto en los puntos 1, 11, 12, 13 y 14 donde esta relación es 10 veces menor, y el punto 2 (rojo de paño) donde apenas aparece plomo. En los puntos 1, 11, 12, 13 y 14 al ser la relación de áreas menor (más proporción de plomo) hemos supuesto que también se utilizase blanco de plomo en la preparación del pigmento.

Por último, destacar la presencia de titanio y bario en zonas del relieve lo que podría sugerir una restauración del relieve no documentada en este siglo. Para estudiar

este hecho, se obtuvieron muestras de pigmento amarillo mediante frotamiento con algodón, consiguiéndose muestras de las capas más externas del pigmento a las cuales se les realizó un análisis por EDXRF, obteniéndose los elementos químicos que aparecen en la tabla 5. La relación entre las áreas de los picos de calcio y hierro de los espectros obtenidos de las muestras de pigmento amarillo comparadas con la relación obtenida en el espectro del algodón, muestra una mayor presencia de calcio en los pigmentos lo que sugiere la presencia de algún aglutinante basado en sulfato o carbonato cálcico en el pigmento. En ninguno de los espectros obtenidos de los diferentes pigmentos amarillos se observan los picos correspondientes al plomo, lo que indica que el blanco de plomo que se deduce de los espectros obtenidos al irradiar directamente el relieve, se utilizó en la preparación de la piedra y no como constituyente del propio del pigmento.

Tabla 5. Elementos químicos detectados en las muestras obtenidas mediante frotamiento del relieve.

Zona de análisis	Elementos identificados	
	Mayoritarios	Minoritarios
Algodón	Fe	Ca, Cu
Cincha del caballo del moro muerto	As, Fe	Ti, Ca, Ba
Silla de montar del moro muerto	As	Fe, Ca
Turbante del moro atravesado por lanza	Fe, As, Ca	Ti, Ba

3.2.2. Policromía de las bóvedas de las capillas

En la tabla 6 presentamos, las zonas de análisis con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios y dispuestos en orden de intensidad decreciente.

En este caso, además del análisis por EDXRF realizado directamente en la capilla, se obtuvieron muestras mediante un leve frotis con papel de filtro de algunas zonas concretas, a las cuales también se les realizó un análisis por fluorescencia de rayos X. De esta manera podemos discriminar los elementos que proceden de las capas inferiores al pigmento.

En todos los espectros obtenidos en la Capilla de los Corporales aparecen los picos asociados al cobre y al hierro. La comparación de estos espectros con los obtenidos de las de pigmento sobre papel se deduce que estos elementos proceden de las capas inferiores al pigmento. Este hecho también se corrobora en el espectro de fluorescencia que se obtuvo de una zona de piedra caliza desnuda ya que en él, también aparecen los picos asociados al cobre y al hierro.

Se observó una preparación de tonalidad naranja que cubría la piedra caliza en la que estaban esculpidos los ángeles músicos de las capillas. El análisis de esta preparación muestra al calcio, hierro y plomo. La presencia de hierro es compatible con el

Tabla 6. Zonas de análisis de las bóvedas de las capillas (s. XVI) con los elementos químicos detectados en cada una de ellas clasificados como mayoritarios y minoritarios, y dispuestos en orden de intensidad creciente.

Zona de análisis	Elementos identificados en espectros EDXRF			
	obtenidos sobre la obra		en muestras sobre papel	
	Mayoritarios	Minoritarios	Mayoritarios	Minoritarios
Bóveda derecha:				
1. Fondo rojo de la cúpula	Hg, Pb	Cu, Fe, Ca	Hg, Pb	Ca
2. Borde de oro	Pb	Hg, Au, Fe, Ca		
3. Pie gris del ángel	Pb	Cu, Ca, Fe	Pb,	Ca, Fe
4. Azul	Cu, Pb	Cu, Fe, Ca	Cu,	Pb, Ca, Fe
5. Negro sobre fondo rojo	Pb, Hg	Fe, Ca		
6. Mejilla sonrosada del ángel de la parte superior del nervio	Pb	Hg		
7. Desconchado del dorado en el ángel inferior	Pb	Ca, Fe	Pb	Ca, Fe
8. Piedra del relieve	Ca	Pb, Fe, Cu		
9. Labios rojos del ángel	Pb	Hg		
10. Mejilla sonrosada	Pb	Hg, Ca		
11. Verde oscuro de la túnica	Cu, Pb	Fe, Ca		
Bóveda central:				
12. Rojo nervio interior.	Pb, Hg	Cu, Ca, Fe		
13. Azul nervio interior	Cu	Pb, Ca, Fe, Hg		

uso de algún compuesto basado en óxido de hierro junto blanco de plomo para obtener tono anaranjado. También es posible obtener este tono con el uso de minio (PbO) junto con blanco de plomo y alguna tierra. Los mismos elementos aparecen en el espectro de fluorescencia de la muestra de pigmento sobre papel, por lo que no podemos descartar ninguna de las hipótesis emitidas antes.

Para determinar el origen del pigmento negro utilizado, se calcularon la relación entre las áreas correspondientes a los picos de calcio y hierro. La relación Ca/Fe en el punto 1 correspondiente al fondo rojo es 1,26. En los puntos 3 y 5 correspondientes a un tono gris y negro esta relación es 1,21 y 1,11 respectivamente. Si el pigmento negro utilizado tuviera como elemento constituyente el calcio, esta relación en estos dos puntos sería mucho mayor. Por tanto, esto es compatible con el hecho de que el pigmento negro utilizado no posea calcio, y por lo tanto, que no se trate de negro de hueso. De ahí que hayamos sugerido la posibilidad de que se trate de un pigmento negro de origen vegetal.

En todos los espectros obtenidos de las muestras de pigmento sobre papel aparece en mayor o menor medida el calcio. No existe contribución por parte del papel a este

pico, sino que procede de la muestra de pigmento. Una posible explicación de esto es que el yeso sobre el que se aplica la capa pictórica haya migrado, saliendo, por tanto a la superficie. Por último, comentar que la presencia del pico correspondiente al níquel en estos casos es debido al propio tubo de rayos X, mientras que la presencia del pico asociado al argón es debida al aire ambiental y a los largos períodos de medida necesarios en estos casos.

4. CONCLUSIONES

Del análisis por EDXRF del ábside y la cúpula de la Capilla de los Santos Corporales de Daroca se deduce que no es una pintura realizada al fresco, sino que existe una preparación sobre la cual se aplica la capa pictórica. Además, la presencia de oxalatos cálcicos determinada por XRD en los fragmentos de la cúpula indica una degradación debida a actividad biológica, compatible con la situación en la que se encontraban las muestras. Por último destacar la utilidad de las muestras obtenidas mediante frotamiento de la capa pictórica. Estas muestras nos permiten discriminar del espectro EDXRF la contribución de la capa de preparación.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado con la financiación económica de los Fondos Europeos de Desarrollo Regional: Proyecto 1FD97-0392 y la Generalitat Valenciana: Proyecto GV-3185/95. Queremos mostrar nuestro agradecimiento a Mercedes Núñez, Encarna Ripollés y a su equipo de restauración por las facilidades prestadas para la realización de los análisis.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Angel Canellas, 1988, *Inventario de los fondos del Archivo de la Colegiata de los Corporales de Daroca*, I.F.C. Zaragoza.
- [2] Fabián Mañas, 1996, La escuela de pintura de Daroca: documentos para su estudio (1375-1537), *El Ruego, Revista de Estudios históricos y sociales* 2, 33-92.
- [3] Ferrero, J.L., Roldán, C., Juanes, D., Ramos, A. y Ramos, R., 1999, Analysis of pigments from Iberian polychrome sculptures, *ART'99. 6th International Conference on non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostic and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Proceedings, vol. II, 1463-1474, Rome.
- [4] Ferrero, J.L., Roldán, C., Ardid, M. y Navarro, E., 1999, X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by valencian artists of the XV and XVI century, *Nucl. Instr. And Meth. A* 442, 868-873.
- [5] Informe privado encargado por los responsables de la restauración.