



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

**Departamento de Física de la Materia Condensada,
Cristalografía y Mineralogía**

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**Aplicación de las técnicas espectroscópicas y
difractométricas en la conservación del patrimonio
histórico de Castilla y León.**

Autor: Álvaro Diez Sanz

Tutor: Jesús Medina García

Tabla de contenidos

	Pág.
1. - Resumen/Abstract	3
2.- Objetivos.....	4
3.- Introducción histórica.....	5
4.-Técnicas de caracterización.....	9
4.1.- Introducción.....	9
4.2.- Técnicas espectroscópicas y difractométricas.....	9
4.2.1.- Introducción.....	9
4.2.2.- Espectroscopía Raman.....	11
4.2.2.1.- Espectroscopía FT-Raman.....	14
4.2.2.2.- Espectroscopía Micro-Raman.....	14
4.2.3.- Espectroscopía IR.....	16
4.2.4.- Difracción de rayos X.....	20
5.- Recogida, preparación, situación y descripción de las muestras.....	23
5.1.- Recogida de las muestras.....	23
5.2.- Preparación de las muestras.....	23
5.3.- Situación y descripción de las muestras.....	23
5.3.1.- Pigmentos y sustratos.....	23
5.3.1.1.- Fresco.....	23
5.3.1.2.- Muestra 4.....	24
5.3.1.3.- Muestra 5.....	25
5.3.1.4.- Muestra 6.....	25
5.3.1.5.- Muestra 7.....	26
5.3.1.6.- Muestra 8.....	26
5.3.1.7.- Muestra 9.....	27
5.3.1.8.- Muestra 10.....	28
5.3.2.- Composición de la roca de la Iglesia y productos de alteración..	28
5.3.2.1.- Muestra 11.....	28
5.3.2.2.- Muestra 12.....	29
5.3.2.3.- Muestra 13.....	29
6.- Resultados y discusión.....	30
6.1.- Fresco.	30
6.1.1.- Muestra 1.	30
6.1.2.- Muestra 2.	34
6.1.3.- Muestra 3.	39
6.2.- Muestra 4.	43
6.3.- Muestra 5.	50
6.4.- Muestra 6.	52
6.5.- Muestra 7.	56
6.6.- Muestra 8.	59
6.7.- Muestra 9.	59
6.8.- Muestra 10.....	60
6.9.- Muestra 11.....	62
6.10.- Muestra 12.....	64
6.11.- Muestra 13.....	67
7. - Conclusiones.	68
8. - Bibliografía.	69

1. Resumen/Abstract

El presente trabajo tiene como objeto la aplicación de las técnicas espectroscópicas (Raman y FTIR-ATR) y difractométricas (DRX) en la conservación del patrimonio histórico de Castilla y León. Como bien de interés patrimonial se ha elegido la Iglesia de la Santísima Trinidad de Segovia, actualmente en fase de restauración exterior. Para ello, se han caracterizado y analizado las pigmentaciones utilizadas en las pinturas de frescos y murales así como el estudio del deterioro producido en la roca constitutiva del mencionado monumento.

Como pigmentaciones, se han detectado cinabrio, minio, hematites, goethita, litargirio, carbón, ftalocianina azul, goma laca y azurita. Los sustratos de las pinturas murales están formados por carbonato cálcico sobre un mortero de arena y carbonato cálcico y como productos de alteración de la dolomita, roca en la que está construida la Iglesia, se han encontrado nitratos (nitratina y nitro), sulfatos magnésicos hidratados (epsomita y hexahidrita) y sulfato cálcico (yeso), sales producidas como consecuencia del ascenso capilar del agua con alto contenido salino, posiblemente, procedente del subsuelo y a la evaporación como mecanismos precursores de la precipitación de minerales sobre la superficie de las paredes de la Iglesia. Estas aguas cargadas de iones disueltos probablemente provengan de la contaminación de las aguas freáticas del acuífero sobre el que se encuentra la Iglesia debido a fertilizantes orgánicos y a vertidos y filtraciones de la red de alcantarillado.

The main objective of the present work is the application of spectroscopic techniques (Raman and FTIR-ATR) and the X-Ray Diffraction technique (DRX) in the preservation of historical heritage of Castile and Leon. As heritage of interest it has been chosen the church of "La Santísima Trinidad" of Segovia, currently under restoration. For this purpose, it has been characterized and analyzed the pigmentations used in frescos and wall paintings. Likewise, it has been carried out the study of the deterioration in the constituent rock of that monument.

The main objective of the present work is the application of spectroscopic techniques (Raman and FTIR-ATR) and the X-Ray Diffraction technique (DRX) in the preservation of historical heritage of Castile and Leon. As heritage of interest it has been chosen the church of "La Santísima Trinidad" of Segovia, currently under restoration. For this purpose, it has been characterized and analyzed the pigmentations used in frescos and wall paintings. Likewise, it has been carried out the study of the deterioration in the constituent rock of that monument.

As pigmentations, it has been detected cinnabar, minium, hematite, goethite, litarge, coal, phthalocyanine blue, shellac and azurite. The substrates of the wall paintings are composed of calcium carbonate on a mortar sand and calcium carbonate. As alteration products of dolomite, rock on which the Church is built, it was found nitrates (nitratine and nitro), hydrated magnesium sulfate (epsomite and hexahydrite) and calcium sulfate (gypsum). These salts are produced as a consequence of the capillary rise of water with high salt content (probably from the subsoil), and due to evaporation. These two mechanisms are the precursors of the precipitation of these minerals on the surface of the walls of the church. These waters charged with dissolved ions probably come from the contamination of groundwater from the aquifer on which the Church is due to organic fertilizers and spills and leaks of sewers.

2. Objetivos del trabajo

El objetivo fundamental de este trabajo se centra en la aplicación de las técnicas espectroscópicas (Raman y FTIR-ATR) y difractométricas (Difracción de rayos X) en la conservación del patrimonio histórico de Castilla y León. Como ejemplo representativo se ha elegido la Iglesia de la Santísima Trinidad de Segovia actualmente en fase de restauración. Para ello se abordará el estudio de los recubrimientos murales, la decoración pictórica y escultórica del interior de la mencionada Iglesia así como su estado de conservación actual desarrollándose los siguientes aspectos:

- 1) Análisis y caracterización de los materiales empleados en la decoración, y en particular, en la pintura de frescos, murales e imágenes monumentales.
- 2) Caracterización de las fases minerales constitutivas de la roca de la Iglesia.
- 3) Caracterización de las fases minerales que constituyen las eflorescencias que aparecen tanto en el interior como en el exterior de la Iglesia.
- 4) Determinar el papel que juegan estas sales en los procesos de degradación de la roca en función de su naturaleza y teniendo en cuenta la composición de la roca original de la Iglesia.
- 5) Detectar el origen de las sales y su posible relación con los mecanismos de ascenso capilar del agua subterránea.
- 6) Identificar los materiales aplicados en trabajos de restauración previos, como pudieran ser adhesivos, morteros y consolidantes.

3. Introducción histórica

La iglesia de la Santísima Trinidad en Segovia (España) es un templo de una sola nave cubierta con bóveda de medio cañón y cabecera con ábside curvo precedida de tramo recto. Al sur se abre el atrio, como es común en el románico segoviano. Al norte, una capilla gótica y dos sacristías barrocas.

Al exterior, el ábside aparece semioculto en un estrecho callejón, se divide mediante dos medias columnas en tres paños, en los que se abren sendas ventanas con columnas acodadas con capiteles decorados y en sentido horizontal por tres líneas de imposta una a la altura del alféizar, otra como prolongación del cimacio de los capiteles y otra por encima del arco. Una cornisa volada sobre canes representando figuras fantásticas o reales, remata el conjunto. En su interior sorprende sus dos pisos de arquerías superpuestas, con capiteles historiados, vegetales, bichas fantásticas, de gran valor escultórico e iconográfico, con algunos restos de su antigua policromía.

Al Sur como es usual en el románico segoviano se abre una galería porticada, mediante arcos de medio punto sobre dobles columnas que soportan capitales muy sobrios, con una sencilla y elegante decoración vegetal, muy plana.

El templo tiene dos portadas, la occidental de sencilla factura, presenta arquivoltas aboceladas que descansan en bellos capiteles con bichas y flora. Sobre la portada se abre una ventana que sirve de iluminación a la nave principal y la portada lateral con acceso desde el atrio, de gran belleza en la decoración de sus capiteles.

En su interior el templo presenta una sola nave cubierta con bóveda de cañón sobre tres arcos fajones, que apoyan en medias columnas adosadas a los muros laterales. A continuación de la nave se encuentra la torre, que forma interiormente una especie de cimborrio de forma rectangular cubierto con bóveda de aristas.

La iglesia de la Santísima Trinidad de Segovia ha sido objeto de importantes reformas con incidencia en su decoración interior a lo largo de la historia y también en el siglo XX. Para hacerse una idea de estas modificaciones basta observar la evolución de su aspecto exterior en el transcurso de este último siglo. En la figura 3.1 se observa el exterior de La Trinidad antes de 1936, en la figura 3.2-1.3 su aspecto después de 1950 y finalmente en la figura 3.2-1.4 su imagen actual desde 1.990. También la imagen del interior ha sufrido parecidas transformaciones, como se observa comparando las fotos 1.5 y 1.7, anteriores a 1940, con el estado actual de las mismas zonas (ft. 1.6y 1.8)



Figura 3.1.- 1.1 y 1.2) Imágenes de la iglesia en 1936



Figura 3.2.- 1.3) Imagen de 1950. 1.4) Imagen actual



Figura 3.3.- 1.5) Interior en 1940. 1.6) interior actual



Figura 3.4.- 1.7) Interior en 1940. 1.8) Interior actual

Con anterioridad a la reforma barroca sólo tenemos constancia documental de la fundación de la Capilla de los Campo en 1513. Tras hundirse su bóveda en 1944 sufrió una importante modificación, por lo que en esta capilla apenas se conservan unos escasos restos de decoración.

En las reformas anteriores a 1671, y en lo que afecta únicamente al objeto de este estudio, hay que destacar las siguientes intervenciones:

- Recubrimiento con mortero de todos los tramos de la bóveda de la nave. En la actualidad se conservan dos capas diferentes de mortero aplicado sobre el acabado románico, con anterioridad a la reforma barroca.
- Recubrimiento de toda la ornamentación tallada en piedra con un enlucido de yeso aplicado de manera muy tosca y que embota los relieves originales. Ese enlucido se conserva en la mayoría de los capiteles, impostas, cimacios, chambranas, etc.
- Pintura de los relieves tallados en las impostas, y puntualmente en otros elementos labrados, empleando mayoritariamente los colores rojo y verde.
- Decoración pictórica de muros y columnas con motivos geométricos, de los que sólo se conservan restos junto a la columna norte del arco triunfal.
- Construcción de sepulcros en arcosolios del muro Sur.
- Una pequeña pintura renacentista en el lado sur del presbiterio y restos de pintura de difícil datación en la segunda sacristía.

Reforma barroca

Dos reformas marcan un antes y un después en la conservación material de la decoración de la Trinidad: la de 1671 y la realizada entre 1945-50. De la reforma barroca en la actualidad se conservan pocos vestigios y muchas secuelas

Reformas de 1898.

Con motivo de la celebración en esta parroquia de la catorcena de 1898, se acometió una reforma en la iglesia que, en lo que nos compete, consistió en eliminar hasta la altura del arranque de las bóvedas de la cabecera y la nave, los revestimientos de yeso barrocos.

En el exterior de la iglesia únicamente se eliminó parte del revestimiento ocre aplicado en las portadas, concretamente el que recubría la decoración de los capiteles e impostas. Esta intervención causó un gran daño a la superficie labrada y complica la comprensión de los escasos restos de decoración aplicada sobre la piedra.

Intervenciones en la década de 1940

En estos años se suceden diferentes intervenciones para alcanzar el objetivo de *conjunto románico completo y puro*. Se procedió a una reconstrucción total de la decoración perdida en la iglesia. En lo que afecta a la decoración pictórica, revestimientos y relieves del interior de La Trinidad, las obras realizadas en la década de los 40 que se deben tomar en consideración fueron:

- Desmontaje y reconstrucción de la mitad central de cada uno de los tramos de la bóveda de cañón de la nave.
- Reconstrucción de la decoración románica perdida.
- Picado de los revestimientos existentes sobre la obra románica en las bóvedas de la cabecera, dejando a la vista la fábrica de sillería.

- Eliminación de molduras que ocultaban la imposta románica que apareció bien conservada.
- Se abren los arcos del nivel inferior del ábside, que estaban cegados.

Intervenciones posteriores a 1950

Las intervenciones realizadas en los años 1986 y 1990 no tuvieron incidencia directa destacable en la ornamentación interior de la Iglesia o al menos no hay constancia de ello.

Esa Iglesia fue declarada Bien de Interés Cultural con la categoría de Monumento el 3 de marzo de 2005.

4.- Técnicas de caracterización

4.1.- Introducción

Las técnicas espectroscópicas (IR y Raman) y difractométricas (Difracción de rayos X) son, actualmente, herramientas de análisis en auge porque ofrecen una serie de características muy adecuadas para situaciones concretas y complejas. Las técnicas espectroscópicas están basadas en el análisis vibracional y son no destructivas: basta con iluminar la muestra con una radiación IR o un láser, para obtener su correspondiente espectro. La espectroscopía Raman ni siquiera necesita contactar físicamente con la muestra ya que puede analizarla a cierta distancia (desde milímetros a cientos de metros, según el tipo de equipo Raman utilizado). Puede efectuarse *in situ*, gracias a la aparición de equipos Raman portátiles de última generación. Por tanto, ya no está restringida a su uso en laboratorio, como ocurría hasta hace pocos años. Tampoco es una técnica exclusiva de técnicos y analistas profesionales; ahora puede ser utilizada por personal no cualificado, que dispone de equipos Raman de manejo sencillo y muy automatizados. El análisis puede realizarse en poco tiempo, incluso en unos segundos cuando las circunstancias son favorables. La interpretación de los espectros, necesaria para la identificación de las muestras, también se ha automatizado gracias a las bases de datos incorporadas a la memoria electrónica de los equipos actuales. La Difracción de rayos X es, así mismo, una herramienta estructural y analítica muy utilizada para la caracterización e identificación de fases cristalinas y sirve de complementariedad a las técnicas espectroscópicas.

Por todas estas ventajas, tanto las técnicas espectroscópicas como difractométricas se utilizan como herramienta de análisis en campos muy diversos, como industria farmacéutica, industria química, arqueología, patrimonio histórico, mineralogía, estudios forenses, identificación de drogas, joyas, polímeros, y un largo etc.

4.2.- Técnicas espectroscópicas y difractométricas

4.2.1.- Introducción

La espectroscopía vibracional es una técnica que permite poner de manifiesto la estructura dinámica de la materia mientras que la Difracción de rayos X expresa la estructura estática de la misma. La clave para comprender este fenómeno radica en el proceso de interacción radiación-materia que queda reflejado en la figura adjunta.

Esquema general del proceso de interacción materia-radiación

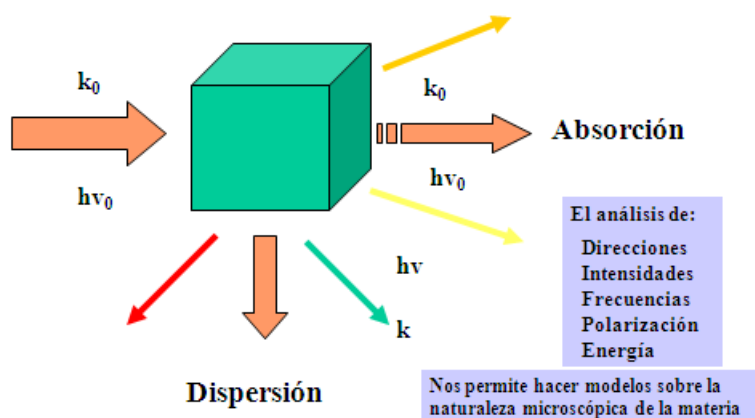


Figura 4.1.- Esquema general del proceso de interacción radiación-materia

Los fenómenos observados y por tanto la información obtenida no depende de la materia, solo de la radiación, como se puede observar a continuación:

Tipo	λ	E	Mecanismo
R-X	1 Å	10E4 eV	Difracción, no espectroscopía
Neutrones	1 Å	0.1 eV	Difracción, espectroscopía
Electrones	0.05 Å	10E5 eV	Difracción, no espectroscopía
Fotón Optico	10E4 Å	0.1 eV	No difracc., espectroscopía
Fotón IR	10E5 Å	0.1 eV	No difracc., espectroscopía

En función de la energía y longitud de onda asociadas al proceso podemos hablar de diferentes mecanismos de interacción radiación-materia teniendo en cuenta que las distancias interatómicas son del orden de 1 Å y el valor de las excitaciones vibracionales del orden de 0.1 eV.

Una radiación que incide sobre la materia atraviesa en parte la materia y en parte se puede dispersar en todas las direcciones. Analizando la relación que existe entre la radiación que incide sobre el material y la radiación emitida por ese mismo material se puede obtener información sobre la composición química y la estructura de la materia que ha sido irradiada. Este es el fundamento de las técnicas espectroscópicas como técnicas de análisis.

Es interesante describir las diferentes radiaciones que se pueden emplear ya que el proceso de análisis se fundamenta en la relación existente entre la radiación incidente y la radiación

reemitida. En la Figura 4.2 se aborda el espectro de radiaciones electromagnéticas en el rango del infrarrojo a los rayos X donde se observan las longitudes de onda correspondientes a cada región así como su número de onda asociado que nos suministra información sobre la posición en el espectro. En función de la longitud de onda utilizada en el proceso de interacción con la materia hablaremos de movimientos rotacionales, movimientos vibracionales o movimientos electrónicos de las moléculas o grupos atómicos que componen la materia irradiada.

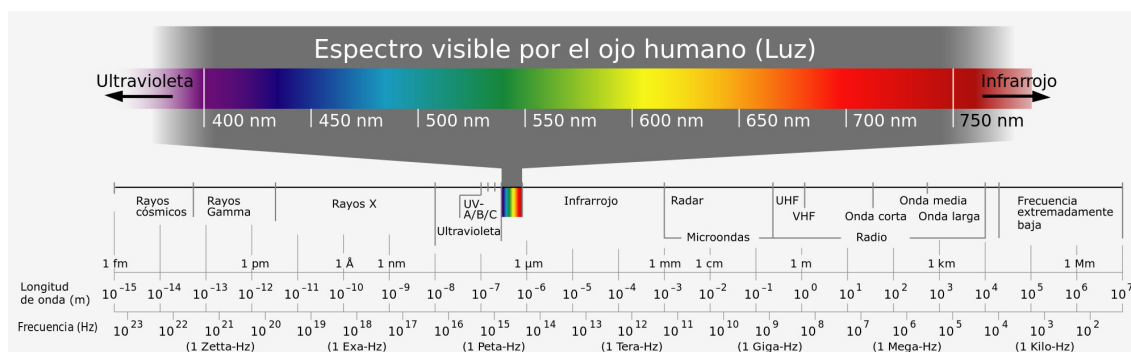


Figura 4.2.- Espectro de radiaciones electromagnéticas

4.2.2.- Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica utilizada en Física de la Materia Condensada y también en Química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Es una técnica no destructiva de alta resolución que proporciona en poco tiempo información química y estructural de cualquier tipo de material. Se basa en el estudio de la luz dispersada por el material a analizar al incidir sobre el mismo un haz de luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. Una pequeña proporción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando cambios en su frecuencia que son característicos del material e independientes de la luz incidente. Estas variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales que originan oscilaciones a distintas frecuencias en función de la masa y el comportamiento dinámico de las partículas que intervienen. A cada uno de estos movimientos le corresponde un valor determinado de energía molecular.

El dispositivo experimental para realizar una medida del espectro Raman necesita una fuente de iluminación a una longitud de onda fija y muy potente. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador hasta un espectrómetro que descompone la radiación dispersada en sus diferentes componentes y un detector (CCD) que recoge la señal óptica para transformarla en eléctrica (Figura 4.3).

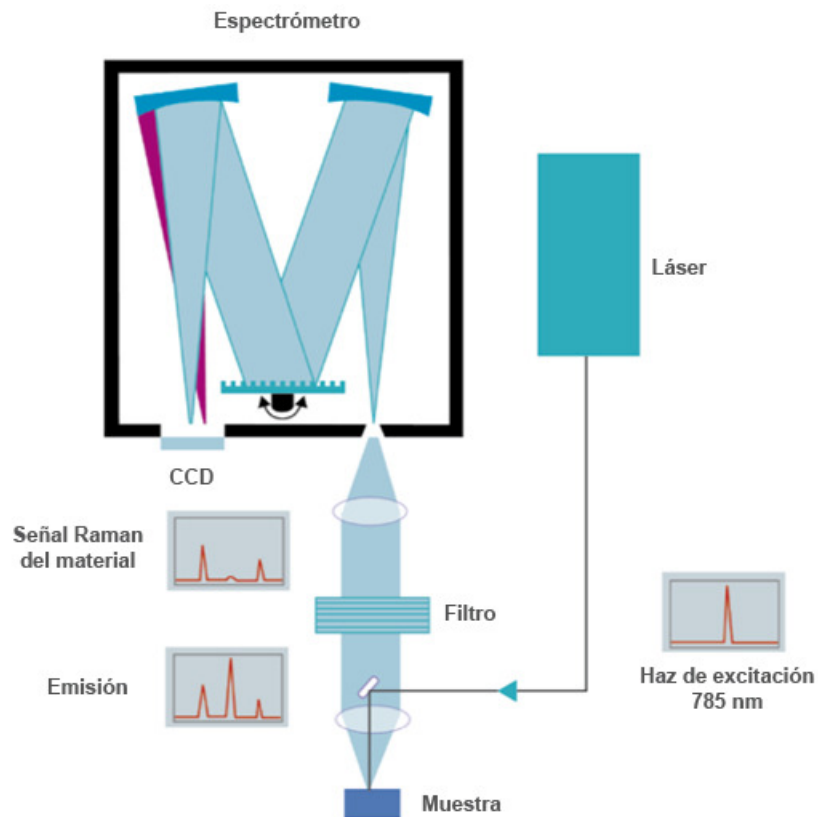


Figura 4.3.- Dispositivo experimental de un equipo Raman

La mayor parte de la radiación dispersada tiene la misma longitud de onda que la radiación incidente pero una pequeñísima fracción tiene longitudes de onda diferentes. Esta última es la dispersión Raman o dispersión inelástica de la radiación. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser constituyen la dispersión elástica conocida también como dispersión Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

En resumen, cuando el haz láser incide sobre el material pueden suceder tres situaciones que se recogen en la Figura 4.4:

- 1) Dispersión Rayleigh: la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la radiación incidente.
- 2) Dispersión Raman Stokes: la radiación dispersada tiene una frecuencia menor que la radiación incidente.
- 3) Dispersión Raman Anti-Stokes: la radiación dispersada tiene una frecuencia mayor que la radiación incidente.

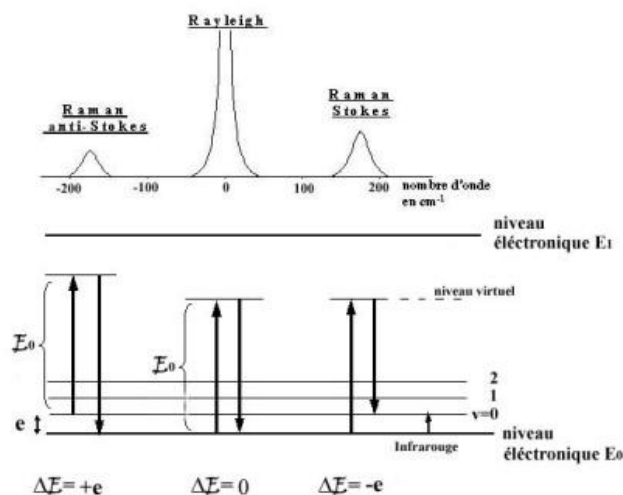


Figura 4.4.- Dispersiones Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes

Estas variaciones se recogen en un espectro Raman donde se representa la intensidad óptica dispersada en función del desplazamiento Raman. Es decir, la información obtenida a partir de la espectroscopía Raman es un espectro vibracional de la materia iluminada por el haz de radiación láser. Esto es de una enorme importancia a la hora de identificar compuestos ya que un compuesto que posee una composición química y estructura determinada presenta un espectro único. En este sentido, las técnicas espectroscópicas aventajan a las analíticas convencionales que solamente proporcionan información química del material pero no estructural.

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía y, por tanto, la probabilidad de que ocurra la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces mayor de que se produzca la dispersión Raman Anti-Stokes. Por esta razón se trabaja generalmente con la dispersión Raman Stokes.

La dispersión inelástica o dispersión Raman contiene información sobre la naturaleza fisicoquímica de la materia que es iluminada. Esta dispersión fue descubierta en 1928 por C. V. Raman y K. S. Krishnan. En 1930 C. V. Raman recibió el premio Nobel de Física por su descubrimiento.

La espectroscopía Raman se utiliza comúnmente en Química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de 500-2000 cm⁻¹.

La espectrometría Raman se puede utilizar también para investigar la composición química de documentos históricos, como el Libro de Kells, y contribuir al conocimiento de las condiciones sociales y económicas en el momento en que los documentos fueron producidos. Esto es especialmente útil porque la espectrometría Raman es una forma no invasiva que permite preservar este tipo de materiales.

4.2.2.1.- Espectroscopía FT-Raman

El equipo utilizado en el presente trabajo tanto para la caracterización y análisis de las pigmentaciones de murales y frescos así como los materiales resultantes de la alteración de la roca de la Iglesia de la Santísima Trinidad ha sido un FT-Raman Bruker, modelo RFS 100/S (número de serie RFS898) (Figura 4.5.) perteneciente a la Unidad Asociada UVA-CSIC a través del Centro de Astrobiología, ubicada en el Parque Tecnológico de Boecillo. La energía de excitación para la emisión Raman se produjo con un láser Klastech (serie Senza) utilizando un único modo de operación de 1064 nm con una potencia de 500 mW. CCD Bruker D418-T. Los espectros fueron medidos en el rango de energía comprendido entre 97 y 4000 cm^{-1} , con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . El haz incidente del láser se focalizó en la muestra con un diámetro spot sobre la muestra nominal de 100 micras. Apertura de rendija: 10 mm. Velocidad escáner: 5 KHz. Nº de acumulaciones 2048. Tiempo total de adquisición del espectro: 60 minutos aproximadamente.



Figura 4.5.- Equipo FT-Raman Bruker RFS100/S.

4.2.2.2.- Espectroscopía Micro-Raman

La espectroscopía Micro-Raman es muy importante en el estudio de los objetos del patrimonio histórico, sobre todo en el caso de objetos muy valiosos donde no pueda obtenerse muestra o

donde haya que evitar el contacto físico entre el objeto a analizar y el equipo de análisis o bien donde el objeto sea difícilmente desplazable del museo en el que se encuentra.

La espectrometría micro-Raman ofrece varias ventajas para el análisis microscópico. Dado que se trata de una técnica de dispersión, las muestras no necesitan ser fijadas o seccionadas. Los espectros microRaman pueden ser obtenidos a partir de un volumen muy bajo (<1 μm de diámetro); estos espectros permiten la identificación de especies presentes en ese volumen. El agua no interfiere de manera apreciable. Por lo tanto, la espectroscopía Micro-Raman es adecuada para el examen microscópico de minerales, materiales cerámicos y poliméricos y células y proteínas. Un microscopio Micro-Raman consiste en un microscopio óptico estándar con motorización x-y-z, un láser de excitación, un monocromador, un cabezal Raman, un espectrómetro y un detector sensible (como un dispositivo de carga acoplada (CCD) o un tubo fotomultiplicador (PMT)).

La microscopía Raman dispone de una resolución espacial muy alta. Dado que las lentes objetivo de los microscopios enfocan el rayo láser a varios micrómetros de diámetro, el resultado del flujo de fotones es mucho mayor que los que se logran en las configuraciones Raman convencionales. Esto tiene el beneficio añadido de una mayor desactivación de la fluorescencia. Sin embargo, el alto flujo de fotones también puede causar la degradación de la muestra, y por esta razón algunas configuraciones requieren un sustrato que conduzca térmicamente (lo que actúa como un disipador de calor) a fin de mitigar este proceso.

El equipo utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 4.6. y pertenece a la Unidad Asociada UVa-CSIC a través del Centro de Astrobiología, ubicada en el Parque Tecnológico de Boecillo. La energía de excitación para la emisión Raman se obtuvo con un láser Research Electro-Optics LSRP-3501 utilizando un único modo de operación de He-Ne 632.8 nm con una potencia de 9 mW. Cabezal Raman Kaiser OSI MKII, HFPH-FC-S-632.8. Microscopio Nikon Eclipse E600. Espectrómetro Kaiser OSI HoloSpec f/1.8i. Red de difracción fija para Rayleigh 633 nm. CCD Andor DV420A-OE-130, funcionando a -40°C . Los espectros fueron medidos en el rango espectral de desplazamiento Raman comprendido entre 0 - 3800 cm^{-1} , rendija de 50 micras con una resolución espectral de 5 cm^{-1} . Según el caso, se utilizó uno de los siguientes objetivos para enfocar sobre la muestra: objetivo Nikon 50x larga focal (diámetro spot láser sobre muestra: 37 micras) u objetivo Nikon 100x larga focal (diámetro spot láser sobre muestra: 15 micras).

Para corregir las medidas, los espectros de este equipo se corrigieron dividiendo entre el espectro normalizado del borato de zinc amorfo.

Además, se ilustran los puntos analizados de cada muestra con fotografías, tomadas con la cámara JVC del microscopio.

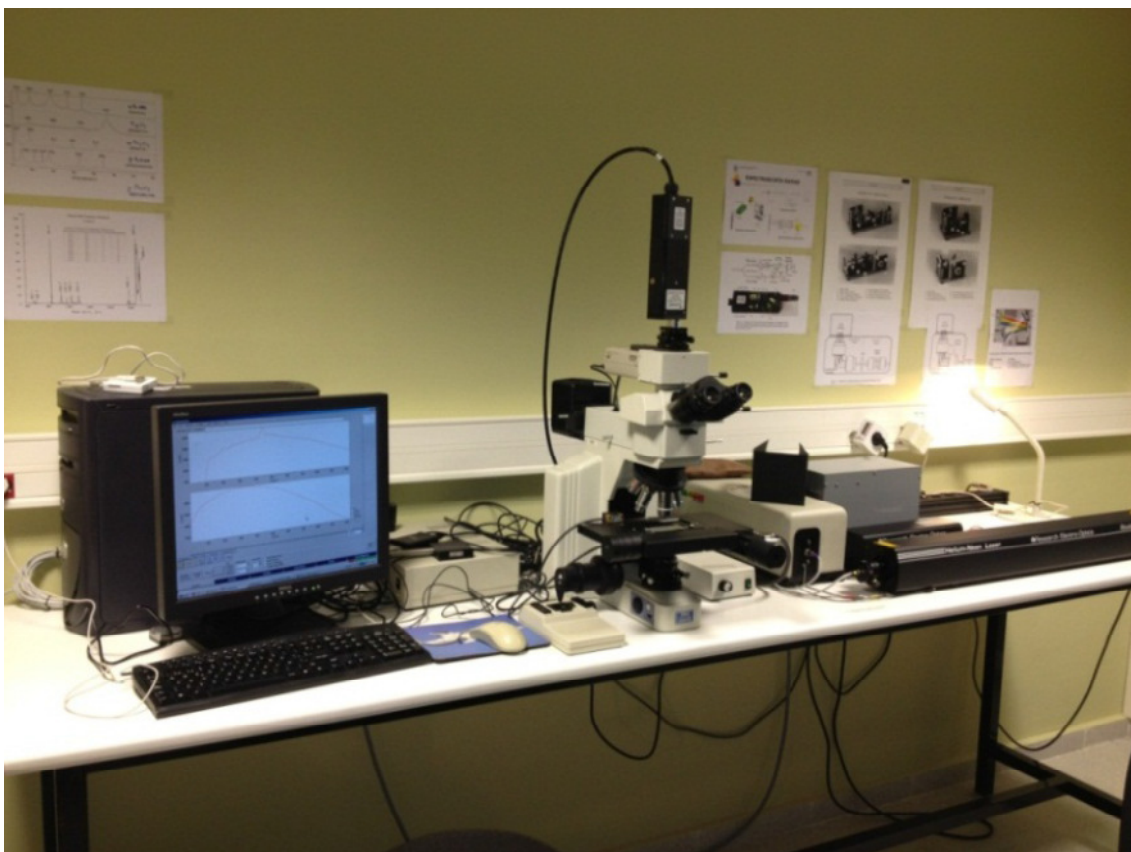


Figura 4.6.- Equipo Micro-Raman utilizado

4.2.3- Espectroscopía IR

La espectroscopía de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera

aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y wag.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en Química, en especial en Química Orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

En el caso concreto de la absorción de radiación infrarroja, es posible adoptar un modelo clásico, visual e intuitivo, que matizado desde el punto de vista de la mecánica cuántica ilustra la aparición de los espectros en función de los movimientos vibratorios en la molécula. Una simple molécula diatómica como el monóxido de carbono (C=O) mantiene unidos sus átomos mediante el solapamiento de varios orbitales. A una cierta distancia internuclear hay un balance entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que tienen lugar entre los electrones internos de los dos átomos. Esta distancia de equilibrio se puede modificar suministrando energía, y en este sentido podemos pensar en la molécula como dos masas conectadas por un resorte: un enlace químico actuaría como un muelle que conecta dos átomos con masas M1 y M2. Las masas vibran con unas frecuencias características que dependen de ellas y de la fortaleza del muelle (k) según la expresión de la física clásica:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Donde ν es la frecuencia natural de vibración de las masas; k es la constante de fuerza del muelle (enlace químico) que es una medida de su rigidez; y μ es la masa reducida.

Las tendencias que marca esta expresión se observan experimentalmente y por tanto permiten su aplicación con cierto éxito:

- Cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.
- Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias mayores.

Los cambios en la frecuencia debidos a las masas se aprecian bien cuando el hidrógeno se sustituye por deuterio. Así, es frecuente conseguir asignaciones de las vibraciones de diferentes partes de una molécula observando los cambios de los espectros vibracionales al realizar sustituciones isotópicas.

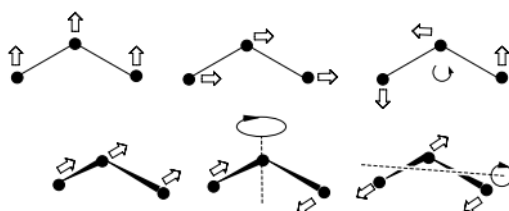
A pesar del éxito de esta analogía, encontramos limitaciones en algunos aspectos, sobre todo en los extremos de la vibración donde esta expresión debería contemplar por un lado la repulsión interelectrónica y por otro la posible disociación de la molécula. Además, a escala atómica la teoría cuántica requiere que sólo sean posibles ciertos niveles de energía, en otras palabras, el “muelle molecular” sólo podría ser estirado en porciones de magnitud determinada. Así, una vez realizada esta transición entre la mecánica clásica y la cuántica, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico de masa μ muestran que las energías permitidas son: $E = h\nu(v+1/2)$ con $v = 0, 1, 2, \dots$

Hay dos aspectos interesantes de los niveles de energía en un oscilador armónico que conviene resaltar: el estado energético más bajo no tiene energía vibracional cero sino $E = 1/2h\nu$, mientras que la separación entre dos niveles contiguos cualesquiera es de $h\nu$. En ambos casos estas cantidades son mayores si el enlace es rígido y las masas de los átomos implicados en la vibración son pequeñas.

Por último, comentar que considerando un oscilador no-armónico como modelo se afinan los resultados, sobre todo en los comportamientos extremos. Las principales diferencias son que la separación entre niveles se hace más pequeña conforme aumenta el número cuántico y que la regla de selección es ahora $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$. Esto implica que además de la transición fundamental son posibles otras a niveles más altos, aunque con probabilidad menor y decreciente. Son los ya mencionados sobretonos que aparecerán a valores de frecuencia múltiplos de la vibración fundamental.

Las vibraciones en moléculas poliatómicas son mucho más complejas que en la simple molécula diatómica que sólo puede vibrar en un modo (stretching).

El número de modos independientes de vibración en una molécula de N átomos se calcula asumiendo que el movimiento de cada átomo se puede describir en términos de desplazamientos a lo largo de tres direcciones espaciales, de modo que tendremos $3N$ desplazamientos a considerar (la molécula posee $3N$ grados de libertad). Tres combinaciones de esos desplazamientos resultan en el movimiento en el espacio de toda la molécula y por tanto se corresponden con traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no-lineal, otras tres combinaciones de desplazamientos especifican la rotación de toda la molécula alrededor de su centro de masas, por lo que quedan $3N-6$ combinaciones de desplazamientos en los átomos que dejan el centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son las distorsiones de la molécula que nos interesan.



(Figura 4.6)

Estos modos normales son por tanto movimientos particulares del colectivo de

átomos que conforman la molécula, independientes unos de otros y con su frecuencia de vibración característica. Aunque estos movimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificar la vibración como principalmente de tipo stretching o de tipo bending.

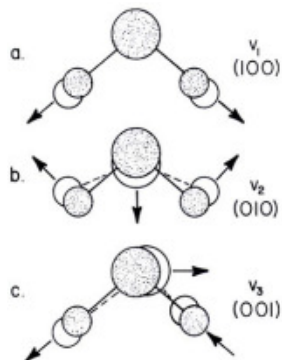


Figura 4.7.- Los tres modos normales del H₂O $v_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$, $v_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$.

En teoría se podría alterar cada enlace de la molécula, por lo que el número máximo de modos vibracionales stretching para un enlace dado vendría dado por el número de enlaces de ese tipo en la molécula. En el caso del H₂O tenemos dos enlaces O-H que darían lugar a dos modos stretching $\nu(\text{O-H})$. En realidad los dos enlaces no vibran de forma independiente, sino que sus movimientos se acoplan y vibran en fase o en oposición de fase, dando lugar a un modo simétrico y otro asimétrico de las vibraciones con frecuencias parecidas porque ambos modos suponen el estiramiento de los enlaces O-H.

No todos los modos normales de una molécula necesariamente aparecen en el espectro como picos de absorción, siendo determinante para la selección de los mismos la simetría de la molécula.

- El requerimiento general para absorber radiación infrarroja es que la vibración debe producir un cambio neto en el momento dipolar de la molécula.
- En moléculas altamente simétricas es frecuente que pares o triadas de modos sean idénticos. En este caso se llaman modos de vibración degenerados y dan lugar a una sola banda.
- Regla de exclusión: si una molécula tiene centro de inversión ninguno de sus modos normales puede ser activo a la vez en IR y Raman, pudiendo ser un modo inactivo en ambos.
- Las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen aparecer como una sola banda.
- Las vibraciones que tienen poca intensidad pueden no ser observadas.



Figura 4.8.- Equipo de FTIR-ATR Perkin Elmer Spectrum 100

El equipo utilizado en este trabajo ha sido un FT espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR. Universal ATR Sampling Accesory (Figura 4.8) perteneciente a la Unidad Asociada UVa-CSIC a través del Centro de Astrobiología, ubicada en el Parque Tecnológico de Boecillo. Las condiciones de adquisición utilizadas son resolución de 4 cm^{-1} y 16 acumulaciones.

La cantidad necesaria de muestra para análisis debe ser suficiente para cubrir el sensor del ATR, que tiene una superficie circular de varios mm^2 . Por ello, no se analizaron mediante esta técnica los pigmentos de varias muestras, al no disponer de cantidad suficiente.

4.2.4.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios

matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

La interacción de los r-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton con λ ligeramente mayor que la radiación incidente.
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra. Además la energía de un fotón de r-x puede arrancar un electrón de las capas internas de un átomo en la muestra. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón de r-X con una λ característica de ese elemento: fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

El dispositivo experimental utilizado en este trabajo ha sido un difractómetro de polvo Philips PW1720 perteneciente al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

Este equipo (Figura 4.9) está equipado con un ánodo de cobre, una rendija automática divergente y un monocromador de grafito. Las condiciones experimentales han sido las siguientes: radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154$ nm, filtro de Ni, portamuestras de Al, tensión del generador 40 KV, corriente del generador 30 mA, relación de intensidades (α_2/α_1) = 0.500 y bandas de ángulos (2θ) de 5 a 70°.



Figura 4.9.- Difractómetro de rayos X Philips PW 1720

5.- Recogida, preparación, situación y descripción de las muestras

5.1.- Recogida de las muestras

Las muestras coloreadas se han recogido raspando levemente la superficie con un bisturí de laboratorio al igual que las muestras correspondientes a sustratos y bases soporte de pigmentaciones así como los productos de alteración de la roca tanto del interior como exterior de la Iglesia. Como muestra representativa de la roca constitutiva de la Iglesia de la Santísima Trinidad se eligió un fragmento recogido del suelo.

Las muestras recogidas se introducen en bolsa de plástico y se referencian convenientemente para su posterior análisis. A veces, una misma muestra se ha utilizado para diferentes análisis.

5.2.- Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas para el análisis mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) necesitan una molienda previa para la obtención de granulometrías inferiores a las 50 micras. Las muestras para el análisis mediante dispersión Raman (Micro-Raman y FTRaman) no requieren preparativa alguna ya que se analizan tal cual son recogidas.

5.3.- Situación y descripción de las muestras

A continuación, se describe la situación de cada muestra recogida así como una pequeña descripción de la misma. Para ello, se consideran dos grupos de muestras, aquéllas correspondientes a pigmentaciones y sustratos y por otra parte el grupo de muestras relativas a los procesos degradativos de la roca constitutiva de la Iglesia.

5.3.1.- Pigmentos y sustratos

5.3.1.1.- Fresco

Este fresco (Figura 5.1) se encuentra localizado en la sacristía de la Iglesia. Se piensa que no ha sido restaurado anteriormente. Este fresco corresponde a una figura sumamente deteriorada que representa, probablemente a Cristo, apreciándose en la parte superior la cara y una aureola de color negruzco mientras que el resto parece ser el ropaje en el que destacan líneas de color rojizo. La figura está asentada sobre un sustrato de color blanquecino sucio. Se pretende analizar las mencionadas pigmentaciones así como el sustrato y mortero sobre el que está dibujada la citada figura.

Para ello, se tomaron tres muestras representativas, referenciadas como Muestra 1, Muestra 2 y Muestra 3 que corresponden a tres zonas distintas (1, 2 y 3 de la Figura 5.1). La Figura 5.2 muestra en detalle cada una de estas zonas.

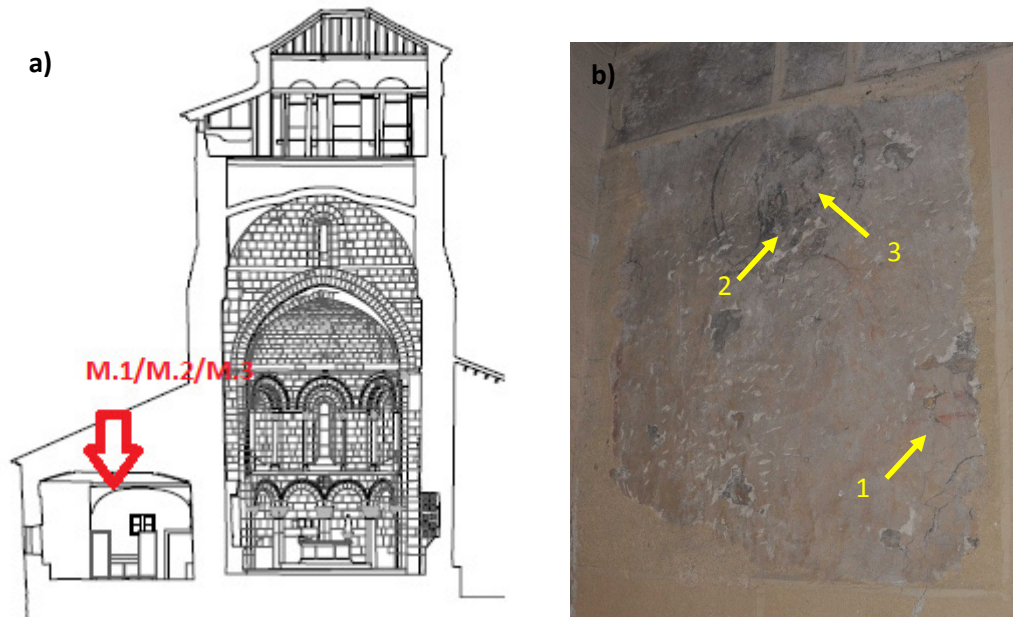


Figura 5.1.- a) Localización del fresco en el interior de la Iglesia. b) Fresco con las muestras 1,2 y 3.

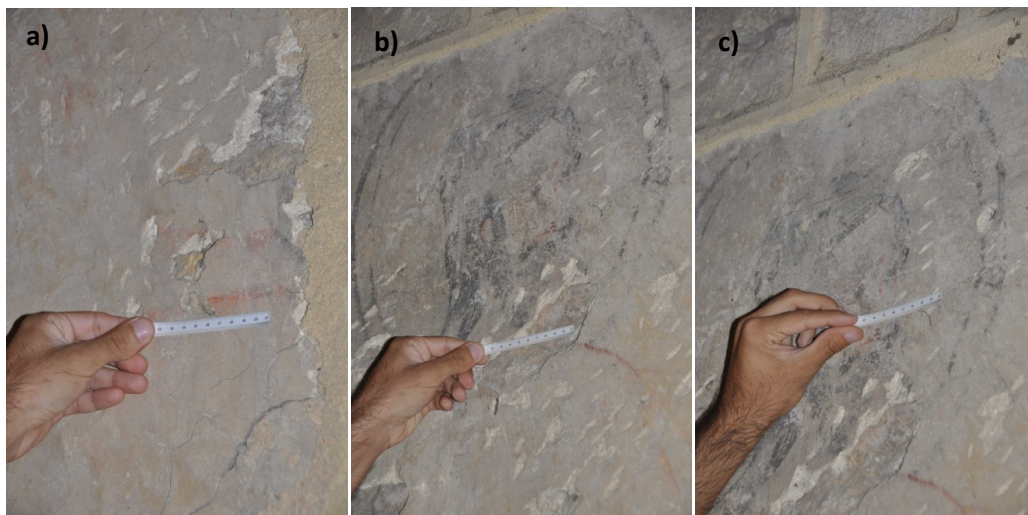


Figura 5.2.- a) Muestra 1: Pigmento rojo. b) Muestra 2: Pigmento negro. c) Muestra 3: Pigmento pardo.

5.3.1.2.- Muestra 4

La muestra 4 hace referencia a una cruz situada bajo los arcos del altar (Figura 5.3). Se cree que sí ha sido tratada en anteriores restauraciones ya que parece tener materiales plásticos utilizados para su adhesión a la pared. Tanto los brazos de la cruz como el bordeado de la misma presentan una cierta coloración violácea.

Se pretende estudiar la pigmentación observada así como el sustrato sobre el que está pintada la cruz.

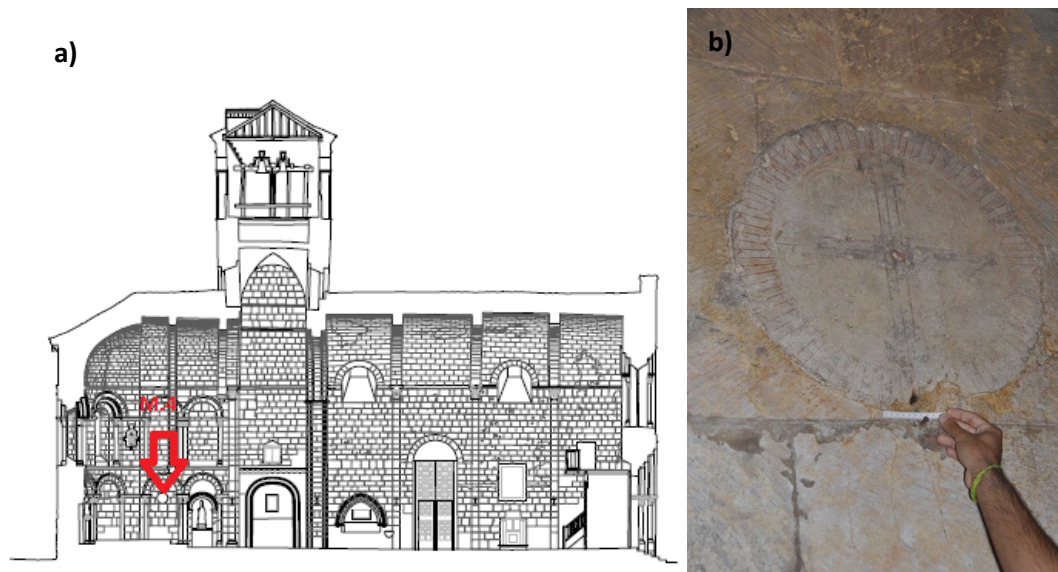


Figura 5.3.- a) Localización de la cruz en el interior de la iglesia. b) Cruz de la Muestra 4

5.3.1.3.- Muestra 5

Esta muestra forma parte del relleno de las letras correspondientes a una inscripción que aparece sobre un sepulcro (Figura 5.4). El relleno presenta una coloración marrón clara. La idea es el análisis y caracterización del relleno de las letras esculpidas en la roca del sepulcro.

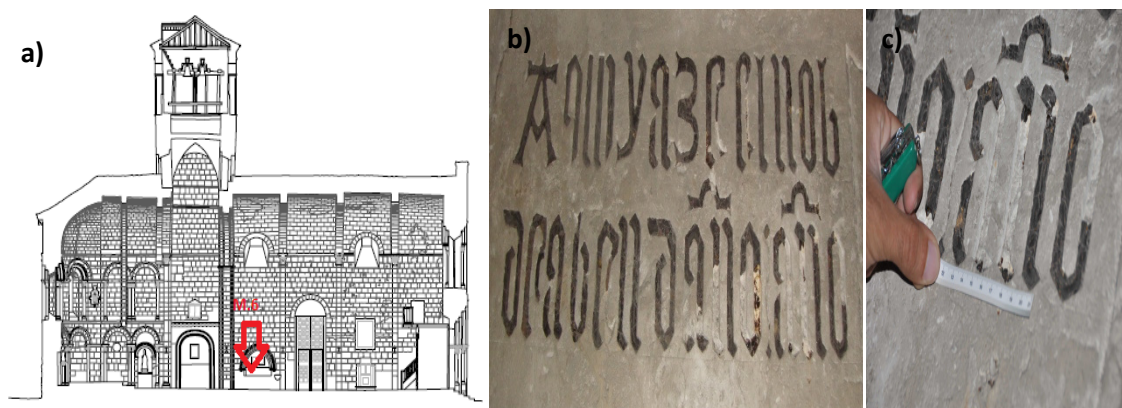


Figura 5.4.- a) Localización del sepulcro en el interior de la Iglesia. b) Material de relleno de las letras del sepulcro. c) Detalle de las letras.

5.3.1.4.- Muestra 6

Es una muestra tomada de un pigmento negruzco que destaca junto al lado de una columna y la puerta de la sacristía (Figura 5.5). Se desconoce si es una pintura original ya que en la parte alta de las columnas también aparecen estas coloraciones o forma parte de algún producto de alteración consecuencia del deterioro que sufre la Iglesia. Se pretende analizar la citada pigmentación.

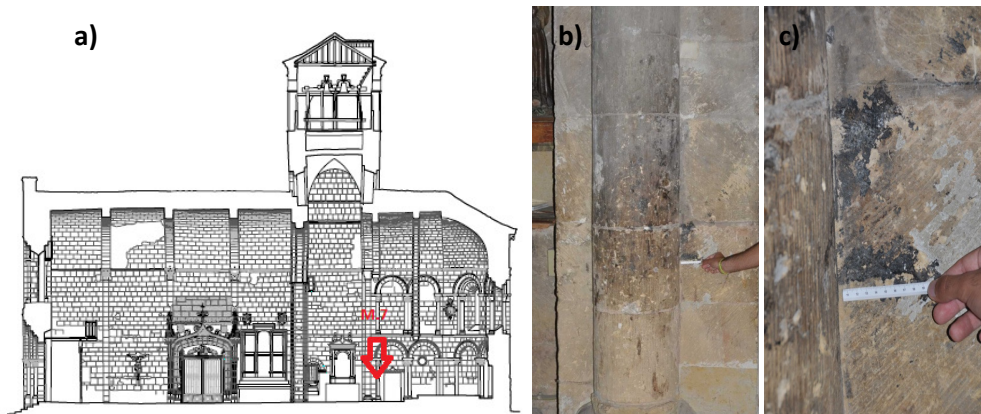


Figura 5.5.- a) Localización de la muestra en el interior de la Iglesia. b) Zona de la columna donde se toma la muestra 6. c) Detalle de la zona de la muestra recogida.

5.3.1.5.- Muestra 7

La muestra 7 corresponde a una cruz similar a la de la muestra 4 que se localiza junto a las escaleras de subida al órgano (Figura 5.6). Se piensa que no ha sido restaurada ya que su deterioro es muy significativo con respecto a la muestra 4. Se estudiará la composición de la pigmentación así como la del sustrato.

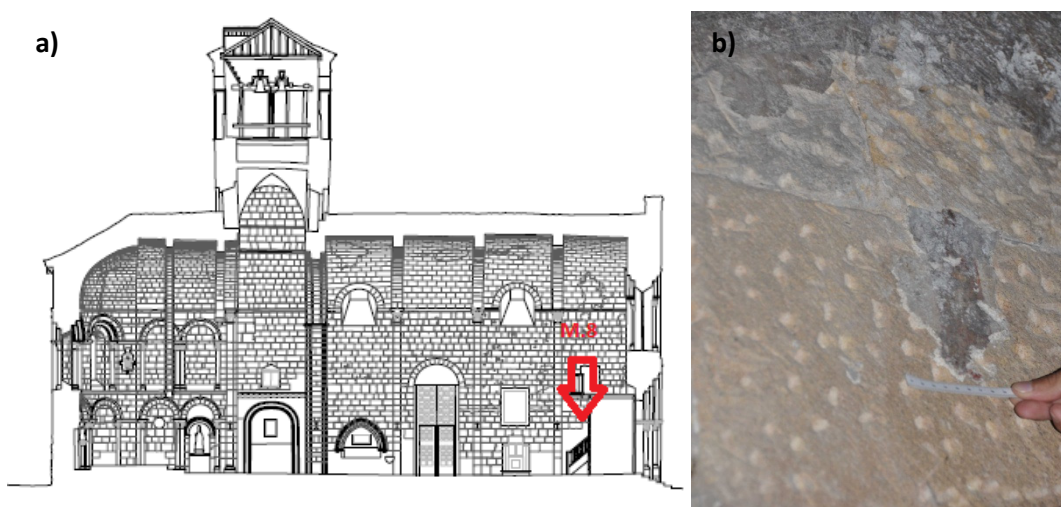


Figura 5.6.- a) Localización de la cruz en el interior de la Iglesia. b) Cruz de la Muestra 7

5.3.1.6.- Muestra 8

La muestra 8 está tomada del capitel de una columna próxima al altar. Corresponde a una pigmentación rojiza (Figura 5.7) que también se presenta en el resto de capiteles así como en las zonas situadas entre la línea de imposta y la cornisa. Se pretende estudiar la composición mineralógica de esta pigmentación rojiza.



Figura 5.7.- a) Localización del capitel en el interior de la Iglesia. b) Coloración rojiza del capitel.

5.3.1.7.- Muestra 9

La muestra 9 está tomada del capitel de una columna próxima al altar. Corresponde a una pigmentación verdosa (Figura 5.8) que también se presenta en el resto de capiteles así como en las zonas situadas entre la línea de imposta y la cornisa. Se pretende, también, como en el caso anterior, estudiar la composición mineralógica de esta pigmentación verdosa.



Figura 5.8.- a) Localización del capitel en el interior de la Iglesia. b) Coloración verdosa del capitel.

La muestra 8 está tomada del capitel de una columna próxima al altar. Corresponde a una pigmentación rojiza (Figura 5.7) que también se presenta en el resto de capiteles así como en las zonas situadas entre la línea de imposta y la cornisa. Se pretende estudiar la composición mineralógica de esta pigmentación rojiza.

5.3.1.8.- Muestra 10

Corresponde a una muestra recogida en la zona decorada de una columna junto a la figura de un personaje santo (Figura 5.9). Presenta una coloración azulada y se pretende determinar su composición.

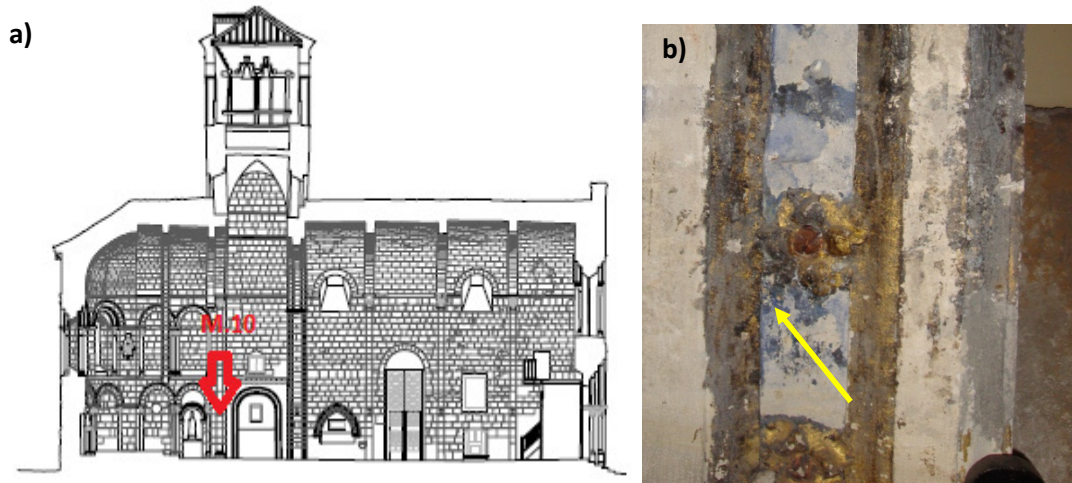


Figura 5.9.- a) Localización de la muestra en el interior de la iglesia. b) Zona muestreada.

5.3.2.- Composición de la roca de la Iglesia y productos de alteración

5.3.2.1.- Muestra 11

Corresponde a la roca de la que está formada la Iglesia de la Santísima Trinidad. Se recogió un pequeño fragmento de roca desprendida de la pared externa de la Iglesia. En la Figura 5.10 se aprecia el fragmento recogido. El objetivo es la determinación de la composición mineralógica de esta roca constitutiva de la Iglesia.



Figura 5.10.- Fragmento de roca no alterada de la Iglesia

5.3.2.2.- Muestra 12

Esta muestra corresponde a una serie de eflorescencias (Figura 5.11) recogidas debajo de la cruz de la muestra 4 (Figura 5.4). Estas eflorescencias están presentes en la mayor parte de las paredes de la Iglesia destacando mayoritariamente en las paredes próximas al altar y en la cara sur. Se quiere analizar la composición de estos materiales procedentes del deterioro de la roca que constituye la roca de la Iglesia.

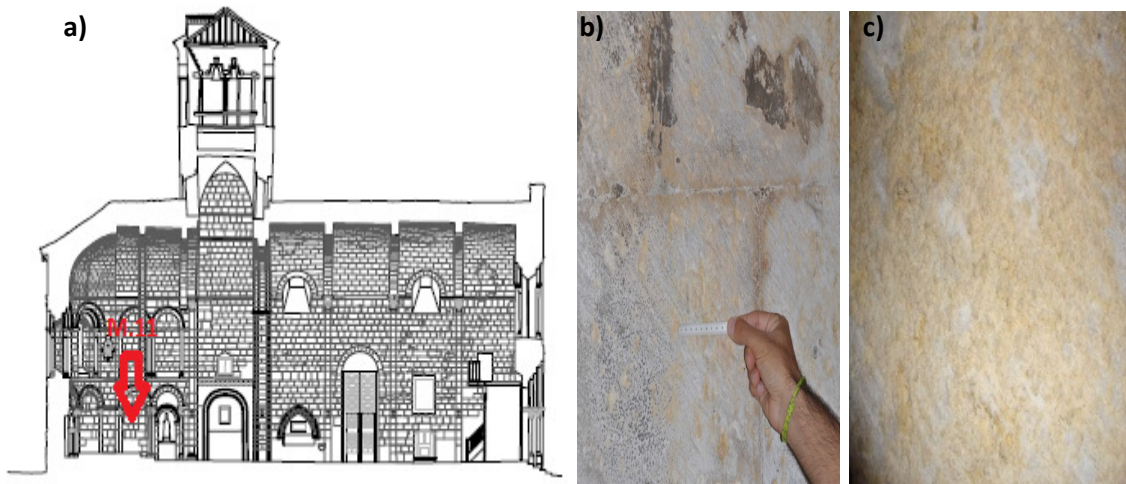


Figura 5.11.- a) Localización de las eflorescencias en el interior de la Iglesia. b) Eflorescencias recogidas. c) Detalle de las eflorescencias.

5.3.2.3.- Muestra 13

Esta muestra relativa también a eflorescencias se recogió en la pared exterior de la Iglesia (Figura 5.12) a la altura de la muestra 12 (Figura 5.11). Al igual que la muestra anterior se pretende analizar y estudiar la composición química de estos materiales producto de la alteración.



Figura 5.12.- Eflorescencias de la parte externa de la Iglesia.

6. Resultados y discusión

Las muestras seleccionadas en el apartado anterior se sometieron a las diferentes técnicas espectroscópicas y difractométricas explicadas en el apartado 4. Como norma general, para aquellas muestras en las que se recogió una ínfima cantidad de material se analizó su composición mediante espectroscopía micro-Raman y FT Raman. Para las muestras con mayor cantidad de material se procedió a su molienda para su posterior análisis mediante espectroscopía FTIR-ATR y difracción de rayos X.

6.1 Fresco

6.1.1 Muestra 1

Mediante espectroscopía micro-Raman se analizaron cinco zonas diferentes obteniéndose los espectros correspondientes. A continuación, se muestran los distintos espectros obtenidos, (Figuras 6.1 a 6.5) cada uno de ellos asociado a la imagen de la zona correspondiente.

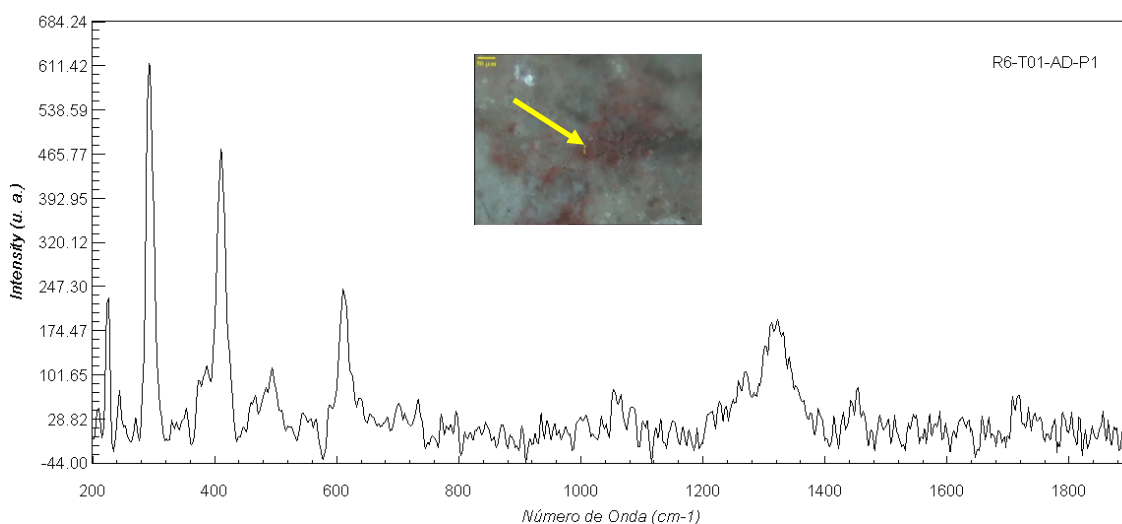


Figura 6.1.- Espectro micro-Raman de la muestra 1: estrato naranja, con zonas de color rojizo más intenso

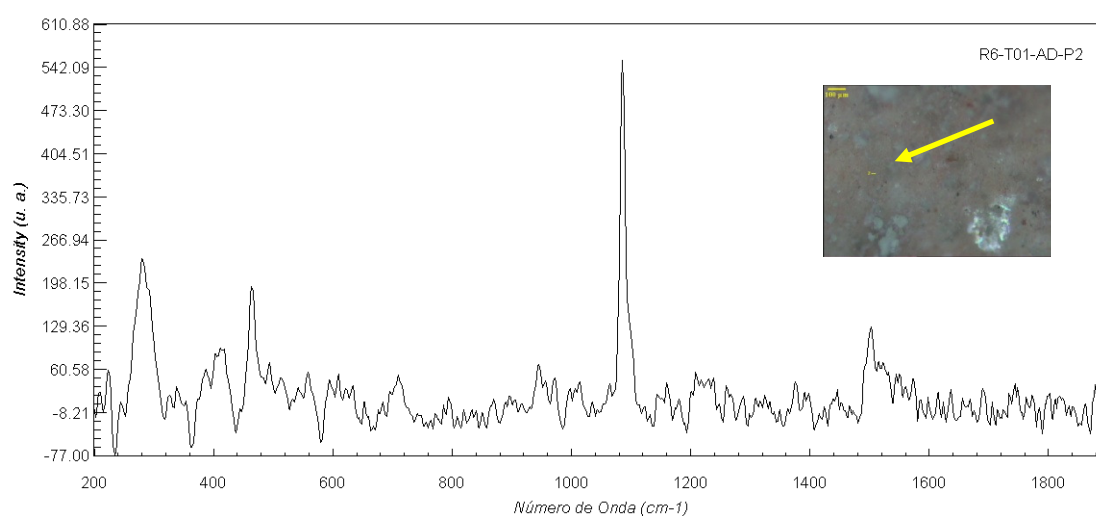


Figura 6.2.- Espectro micro-Raman de la Muestra 1: estrato naranja en el color mayoritario de la superficie.

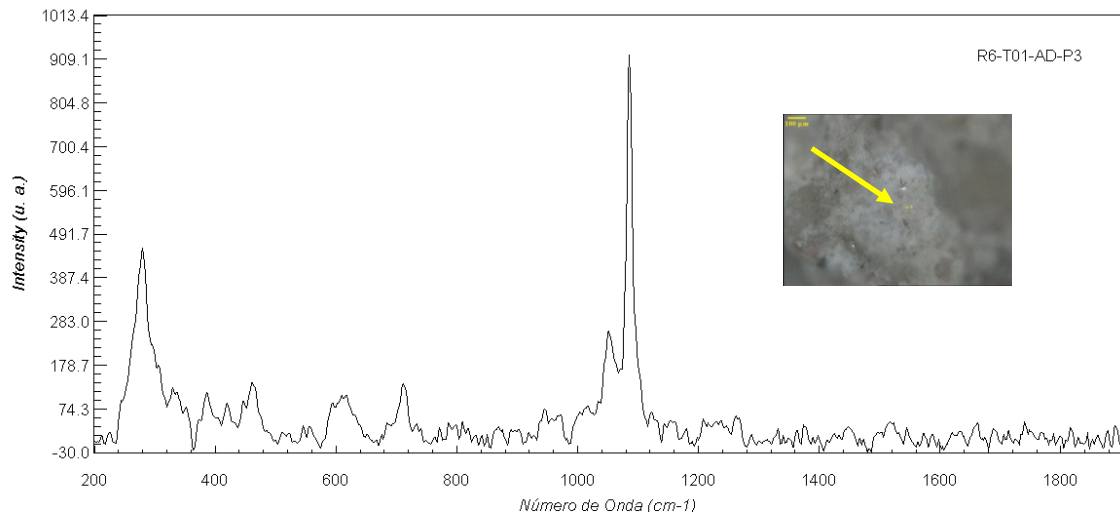


Figura 6.3.- Espectro micro-Raman de la Muestra 1: estrato blanco.

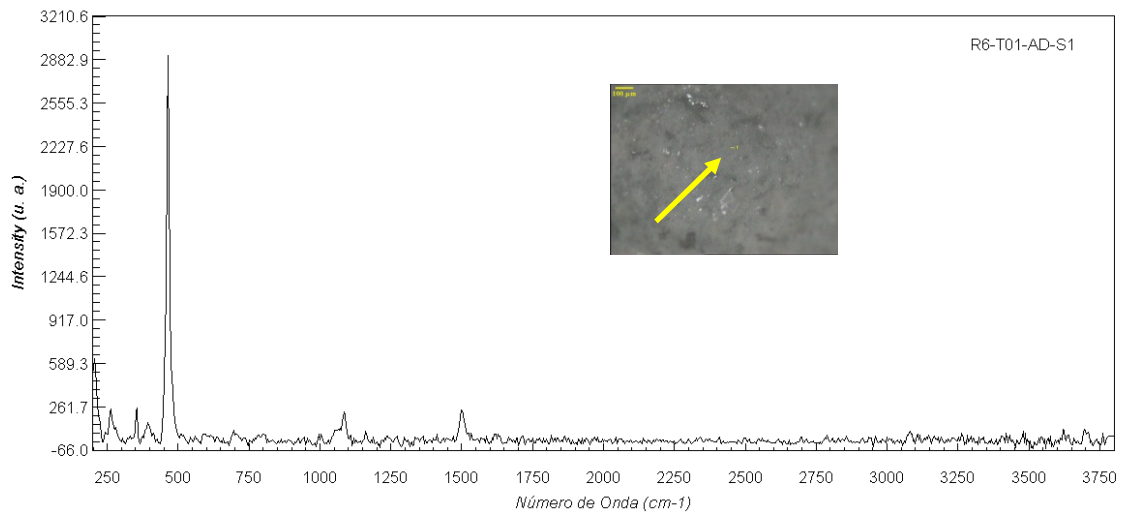


Figura 6.4.- Espectro micro-Raman de la Muestra 1: sustrato blanco

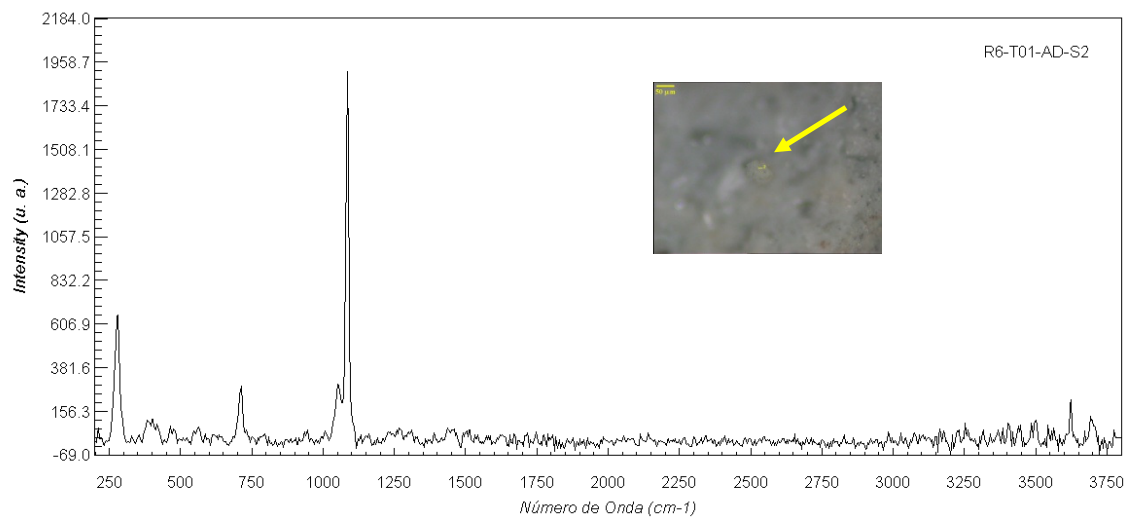


Figura 6.5.- Espectro micro-Raman de la Muestra 1: sustrato, grano blanco

Una vez obtenidos los espectros se procedió a la asignación e identificación de las bandas de cada uno de los espectros. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1. En ella se muestra el número de onda de la vibración y la especie mineralógica asignada.

A la vista de los resultados, se observa que la pigmentación rojiza corresponde a hematites (Fe_2O_3) mientras que cuarzo (SiO_2) y calcita (CaCO_3) forman parte del sustrato y mortero respectivo mientras que la especie Nitro forma parte del deterioro sufrido por el sustrato.

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.1	224, 294, 411, 495, 611	Hematite
Figura 6.2	465	Cuarzo
	281, 1086	Calcita
Figura 6.3	280, 1086	Calcita
	1052	Nitro
Figura 6.4	207, 355, 393, 464	Cuarzo
	1086	Calcita
Figura 6.5	278, 712, 1086	Calcita
	1054	Nitro

Tabla 1.- Asignación de cada una de las bandas obtenidas mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 1.

El análisis mediante espectroscopía FTRaman se muestra en la Figura 6.6.

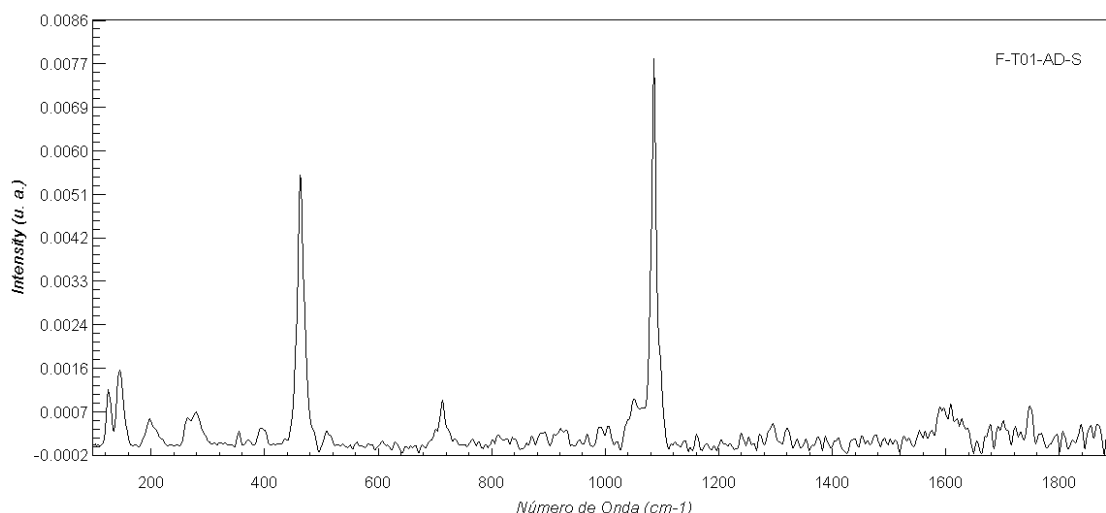


Figura 6.6.- Espectro FTRaman de la Muestra 1.

La asignación e identificación de las bandas de vibración muestra la detección de cuarzo, calcita y nitro, especies que concuerdan con los datos obtenidos por espectroscopía micro-Raman. Adicionalmente aparece una banda situada a 144 cm^{-1} , probablemente atribuida a litargirio (PbO) (Tabla 2).

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.6	125, 200, 464	Cuarzo
	281, 715, 1087	Calcita
	1052	Nitro
	144	Litargirio

Tabla 2.- Asignación de cada uno de las bandas obtenidas por espectroscopía FTRaman de la muestra 1.

El espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 1 se muestra en la Figura 6.7 en el que se aprecia la presencia de bandas de vibración correspondientes a cuarzo y calcita (Tabla 3).

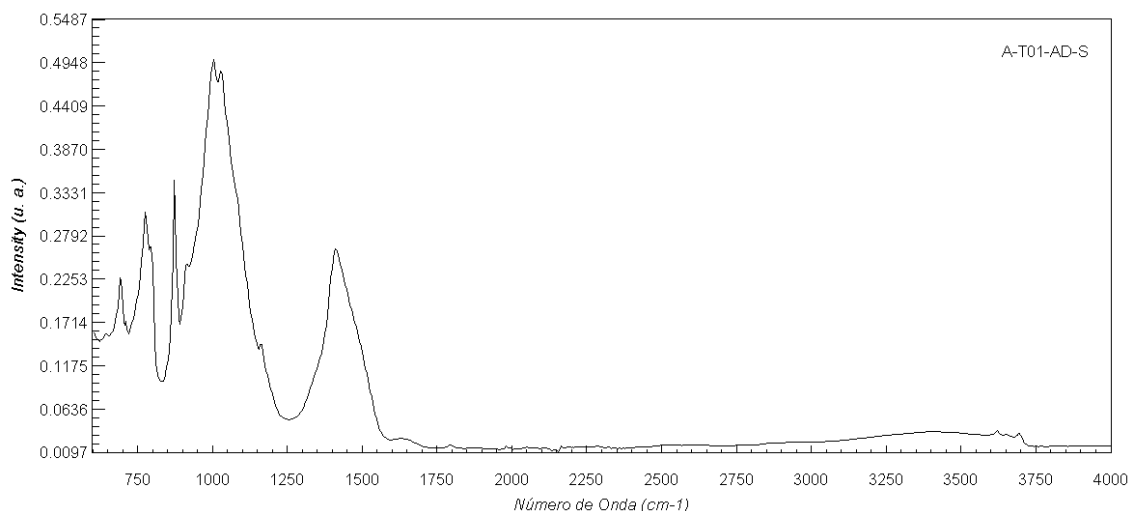


Figura 6.7: Espectro FTIR-ATR de la muestra 1.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.7	693, 776, 793, 1003, 1027	Cuarzo
	872, 1411	Calcita

Tabla 3.- Asignación de cada uno de las bandas obtenidas mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 1.

Finalmente, se estudió la muestra 1 mediante difracción de rayos X a través del método de polvo policristalino registrándose el correspondiente difractograma de rayos X (Figura 6.8) en el que se detecta la presencia mayoritaria de cuarzo y calcita y en cantidades minoritarias de moscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), feldespato potásico (posiblemente microclina, $KAlSi_3O_8$) y minerales arcillosos (probablemente caolinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

Resumiendo, la pigmentación rojiza presente en la muestra 1 corresponde a hematites, ocre rojo, mientras que el sustrato está formado por calcita sobre un mortero de arena y cal apagada.

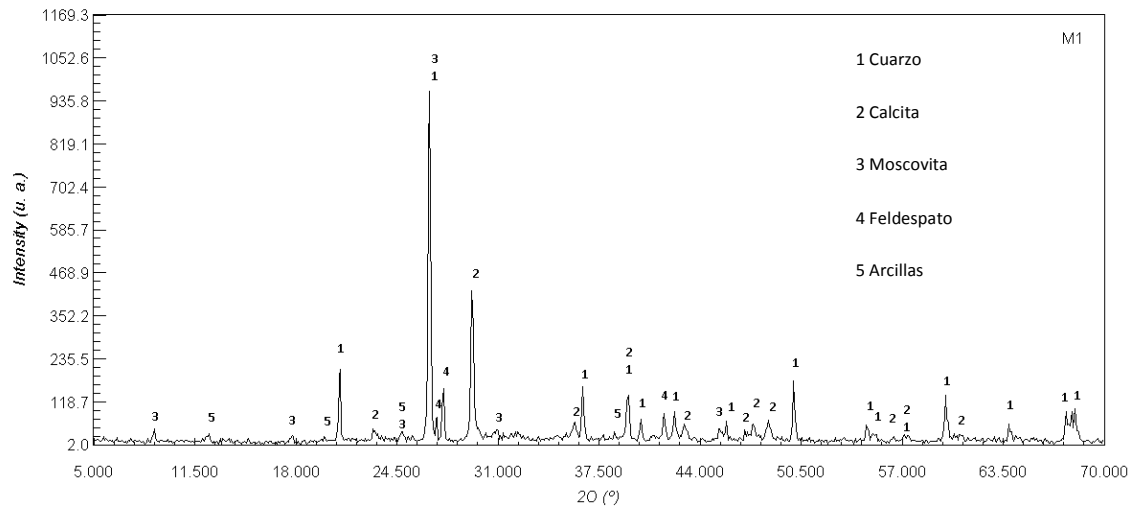


Figura 6.8.- Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra 1.

6.1.2.- Muestra2

Se analizaron a través de espectroscopía micro-Raman siete zonas diferentes de la muestra obteniéndose los espectros correspondientes recogidos en las Figuras 6.9 a 6.15.

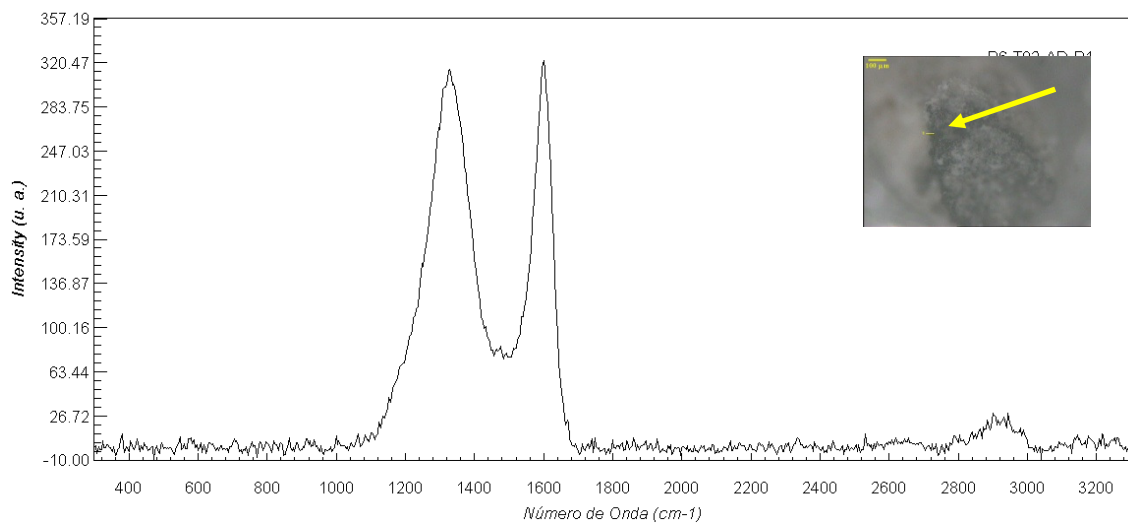


Figura 6.9.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: estrato negro, con muchas incrustaciones blancas.

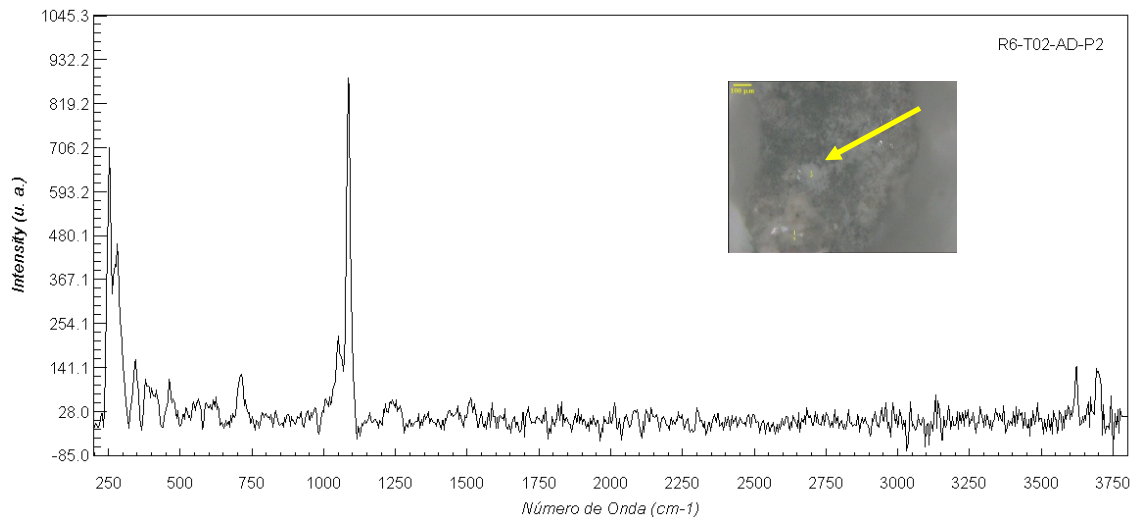


Figura 6.10.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: pigmento, zona blanca.

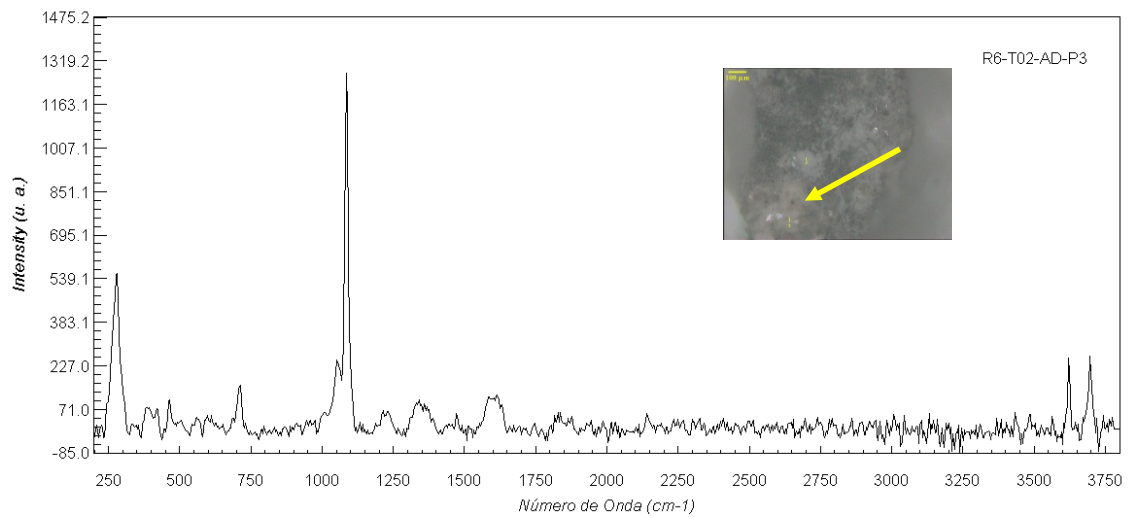


Figura 6.11.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: pigmento, zona amarillenta.

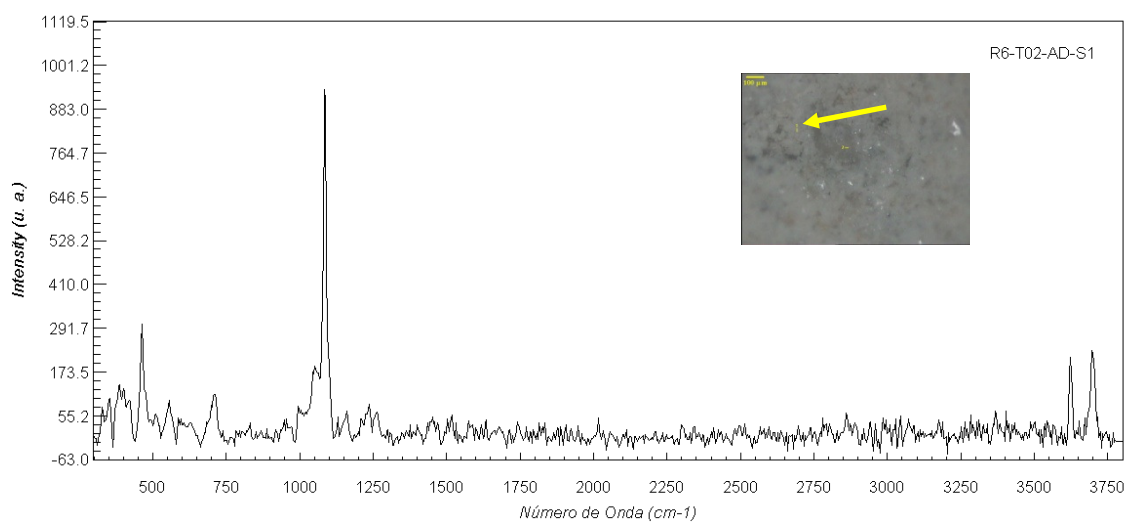


Figura 6.12.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: sustrato, matriz blanca mayoritaria.

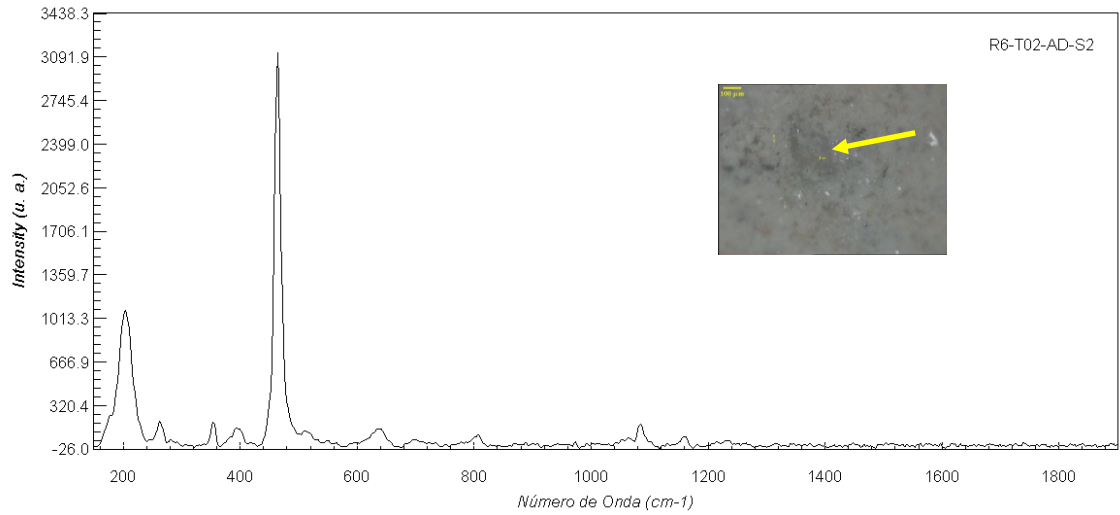


Figura 6.13.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: sustrato, grano gris.

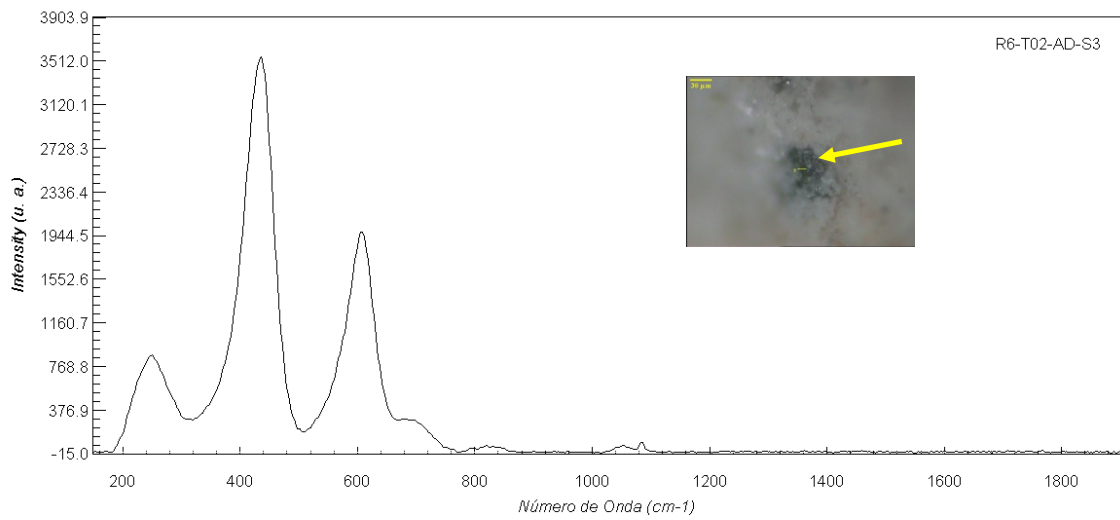


Figura 6.14.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: sustrato, cristal negro.

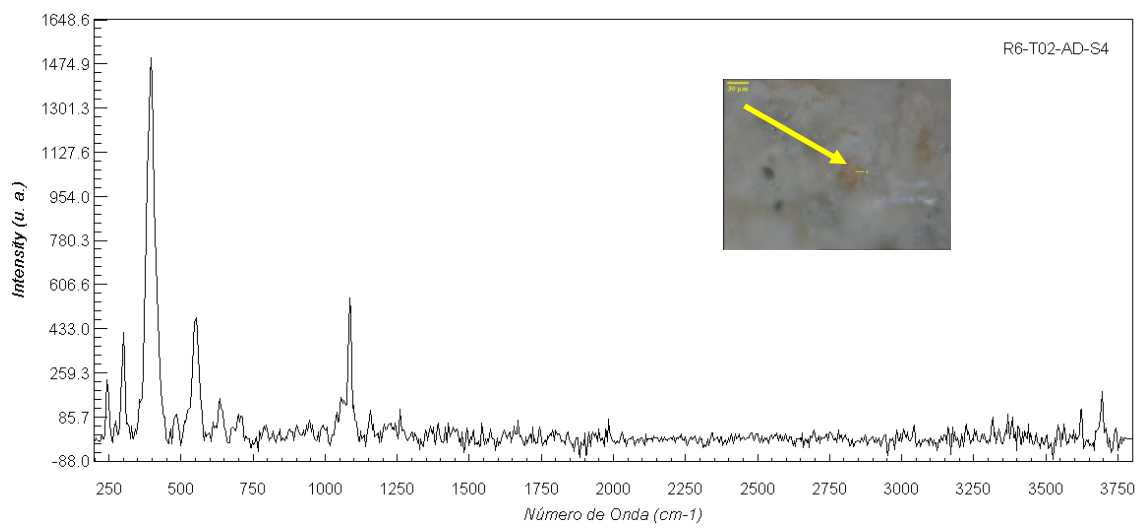


Figura 6.15.- Espectro micro-Raman de la muestra 2: sustrato, cristal naranja.

De nuevo, haciendo uso de la biblioteca mineralógica Rruff [1], se procedió a la identificación de las bandas de vibración de cada uno de los espectros obtenidos. Los resultados se recogen en la Tabla 4. En ella, se muestra el número de onda de la vibración y la especie mineral correspondiente.

El análisis de los espectros revela que la pigmentación negruzca pertenece a carbón (negro de humo) y goethita (α -FeO(OH)). También, se han detectado pigmentaciones rojizas atribuidas a cinabrio (HgS) así como rutilo (TiO_2). Así mismo, se ha encontrado cuarzo y calcita como componentes principales del sustrato y mortero y nitro como compuesto salino producto de la alteración de la roca de la Iglesia.

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.9	1330, 1599	Carbón
Figura 6.10	711, 1086	Calcita
	251, 282, 343	Cinabrio
	1052	Nitro
Figura 6.11	279, 711, 1086	Calcita
	1054	Nitro
Figura 6.12	710, 1086	Calcita
	464	Cuarzo
Figura 6.13	204, 464	Cuarzo
Figura 6.14	251, 436, 608	Rutilo
Figura 6.15	1086	Calcita
	241, 298, 396, 552	Goethita
	1052	Nitro

Tabla 4.- Asignación y atribución de las bandas obtenidas mediante espectroscopía Raman de la muestra 2.

El estudio mediante espectroscopía FTRaman se puede observar en la Figura 6.16.

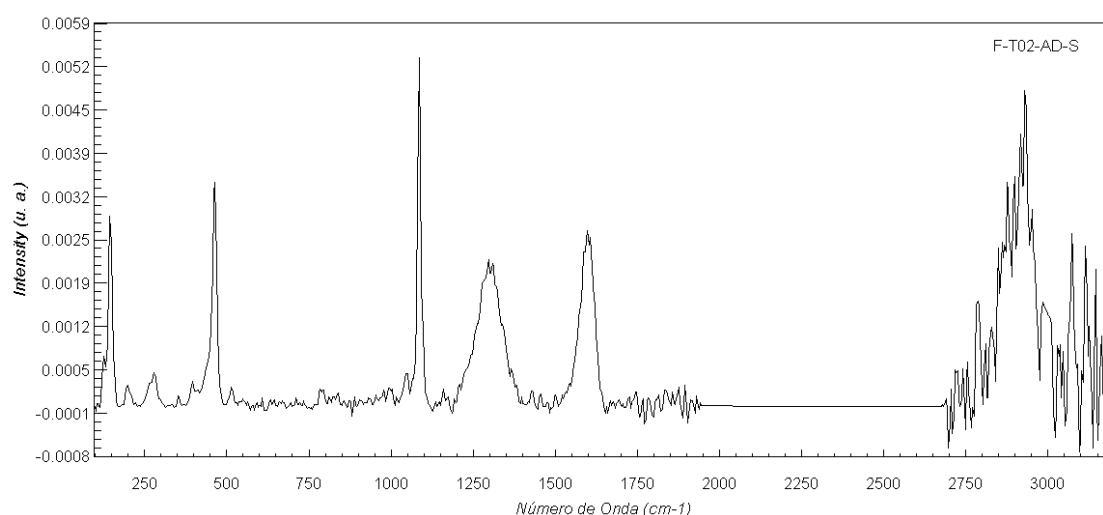


Figura 6.16.- Espectro FTRaman de la muestra 2.

La asignación e identificación de las bandas de vibración a través de espectroscopía FTRaman revela la presencia, al igual que la muestra 1, de cuarzo, calcita, especies que concuerdan con los datos obtenidos por espectroscopía micro-Raman que son los componentes fundamentales

del sustrato y mortero de la muestra. También, se detecta carbón y una banda situada a 145cm^{-1} , probablemente atribuida a litargirio (PbO) así como bandas localizadas a 2933cm^{-1} , banda correspondiente a un compuesto orgánico que actuaría como adhesivo o aglutinante (Tabla 5).

A la vista de los resultados, se observa que los minerales con más presencia son el cuarzo, la calcita y el carbón, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el microRaman.

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.16	464	Cuarzo
	1087	Calcita
	1313, 1590	Carbón
	145	Litargirio
	2933,	Compuesto orgánico

Tabla 5.- Asignación y atribución de las bandas analizadas a través de espectroscopía FTIRaman de la muestra 2.

Por lo que respecta al examen de la muestra 2 mediante espectroscopía FTIR-ATR el espectro obtenido se observa en la Figura 6.17 en el que se pone de manifiesto que las bandas de vibración registradas pertenecen al cuarzo y calcita (Tabla 6).

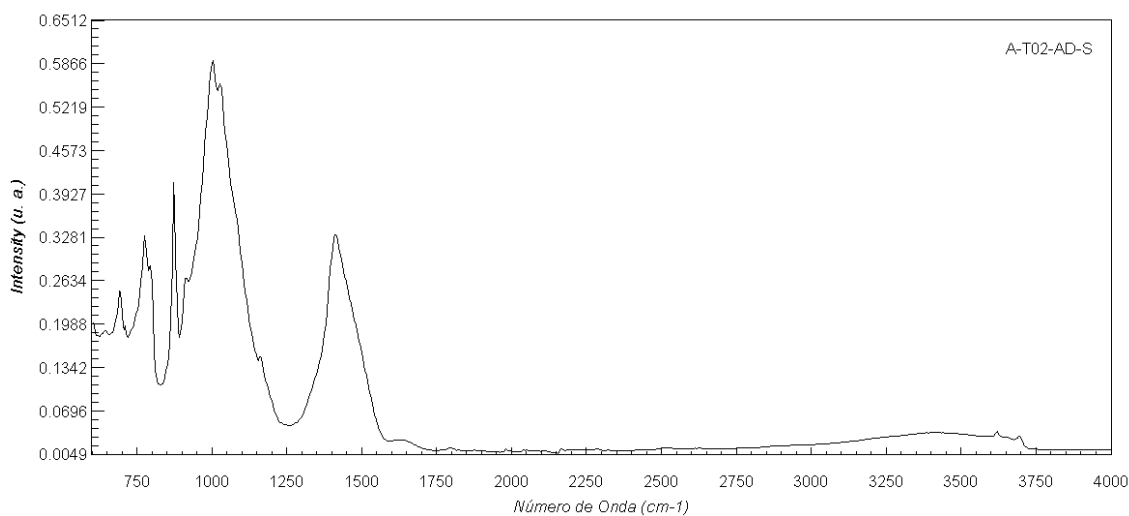


Figura 6.17.- Espectro FTIR-ATR de la Muestra 2

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.17	693, 776, 794, 1003, 1027	Cuarzo
	872, 1411	Calcita

Tabla 6.- Asignación y atribución de las bandas obtenidas mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 2.

6.1.3.- Muestra 3

Se inició el estudio de la muestra analizando cinco zonas diferentes correspondientes a la muestra 3 mediante espectroscopía micro-Raman obteniéndose los espectros correspondientes que se presentan en las Figuras 6.18 a 6.22.

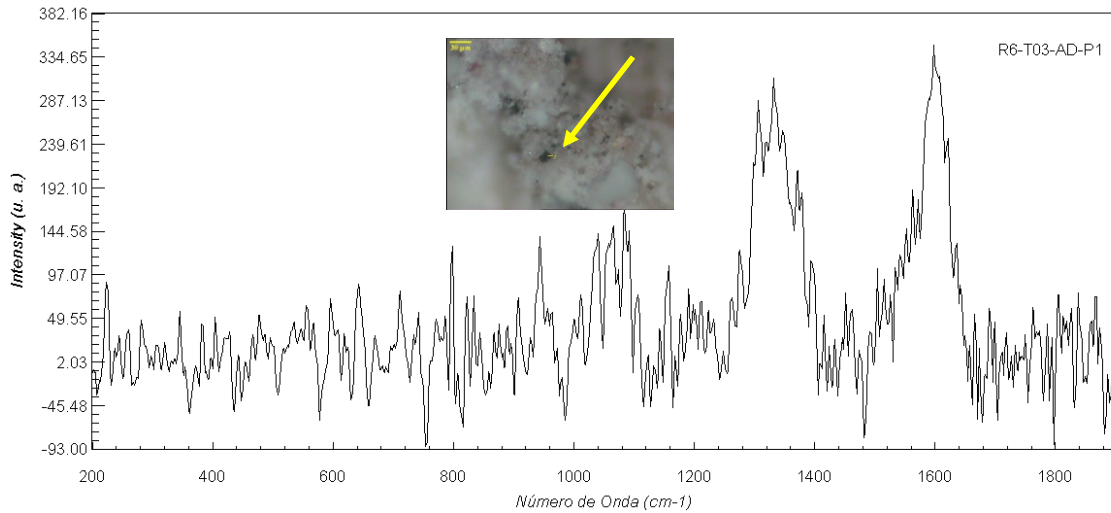


Figura 6.18.- Espectro micro-Raman de la muestra 3: pigmento. Partícula negra.

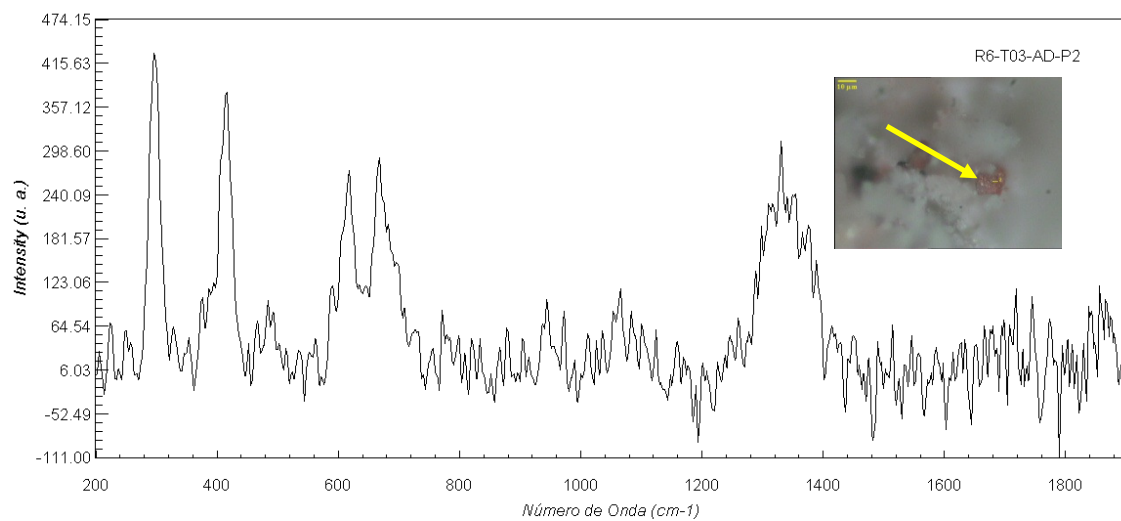


Figura 6.19.- Espectro micro-Raman de la muestra 3: pigmento, partícula negra brillante.

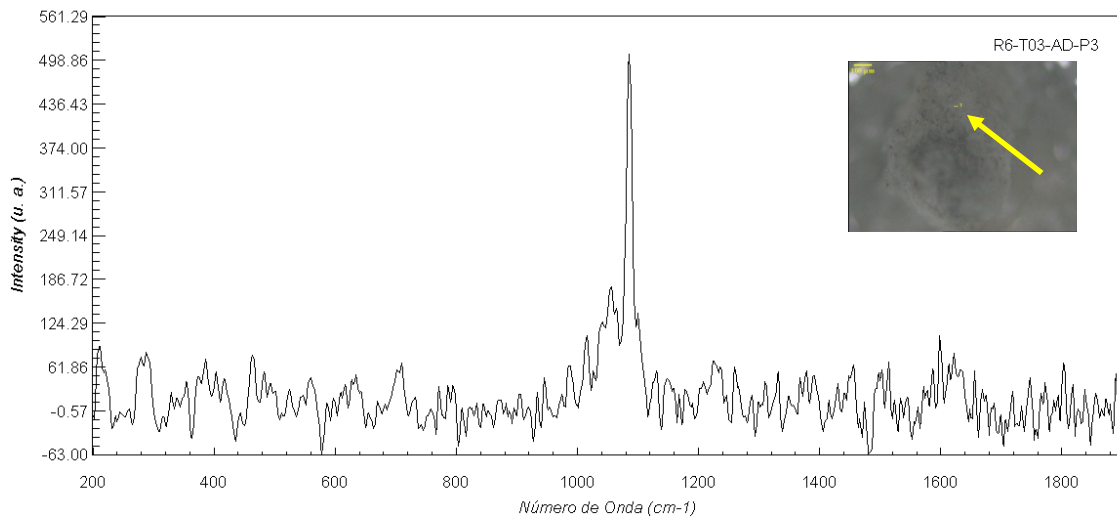


Figura 6.20.- Espectro micro-Raman de la muestra 3: pigmento, estrato blanco.

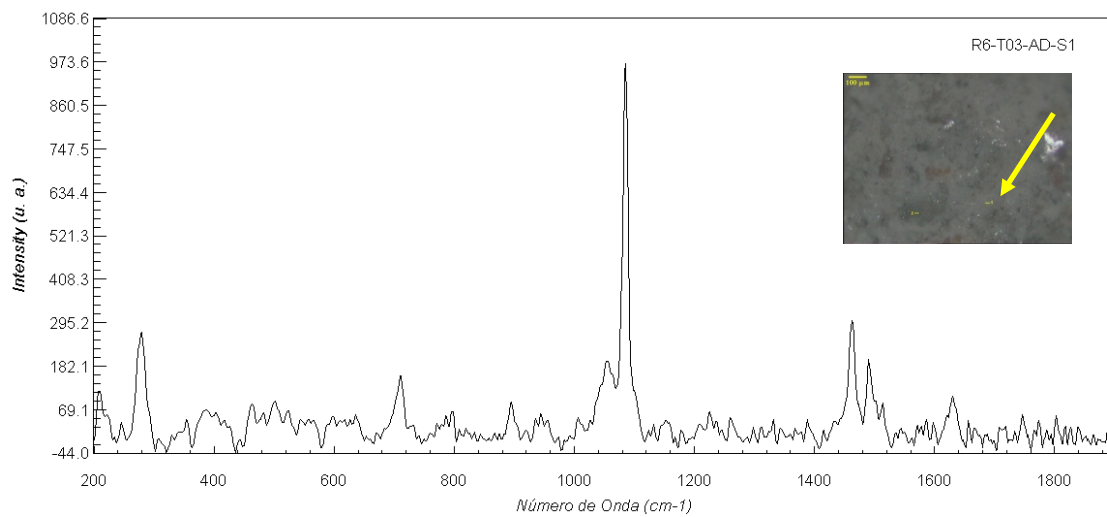


Figura 6.21.- Espectro micro-Raman de la muestra 3: sustrato, matriz blanca.

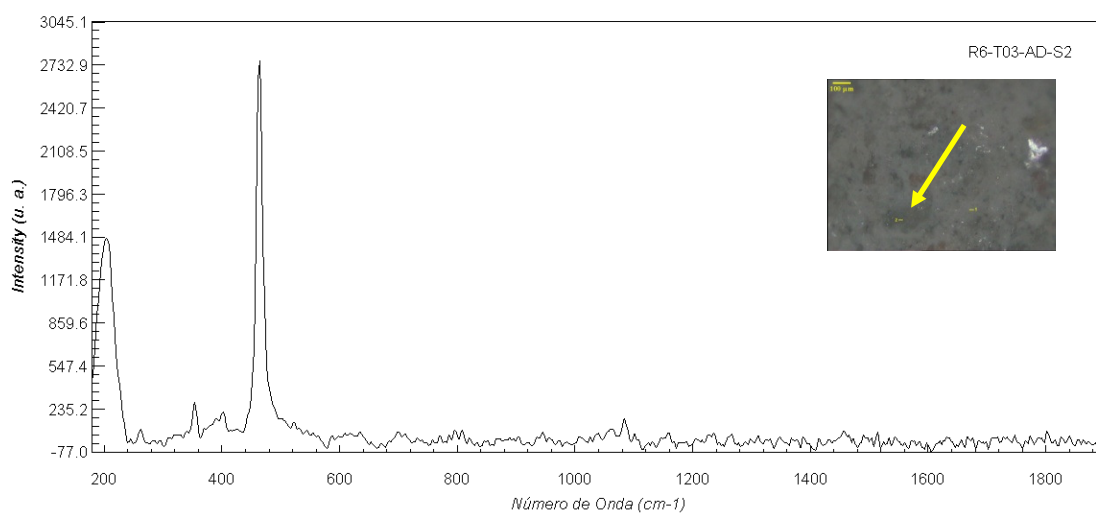


Figura 6.22.- Espectro micro-Raman de la muestra 3: sustrato, cristal gris.

Una vez obtenidos los espectros se procedió a la asignación y atribución de las bandas de cada uno de los mismos. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 7 deduciéndose que la

pigmentación parda negruzca corresponde a carbón, goethita y hematites. Además, se han detectado cuarzo y calcita como componentes esenciales del sustrato y mortero y nitro como compuesto salino producto de alteración de la roca de la Iglesia. En uno de los espectros (Figura 6.19) aparecen dos bandas de vibración situadas a 1464 y 1491 cm^{-1} correspondientes a algún compuesto orgánico utilizado como adhesivo o aglutinante.

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.18	1320, 1590	Carbón
Figura 6.19	298, 416	Goethita
	225, 298, 618	Hematite
	1331	Carbón
Figura 6.20	1086	Calcita
	1056	Nitro
Figura 6.21	280, 712, 1086	Calcita
	1056	Nitro
	1464, 1491	Compuesto orgánico
Figura 6.22	204, 464	Cuarzo

Tabla 7: Asignación y atribución de las bandas obtenidas mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 3.

El espectro FTRaman de la muestra 3 se presenta en la Figura 6.23 observándose la presencia mayoritaria en la muestra de cuarzo y calcita además de la existencia de nitro, carbón y posiblemente litargirio (Tabla 8).

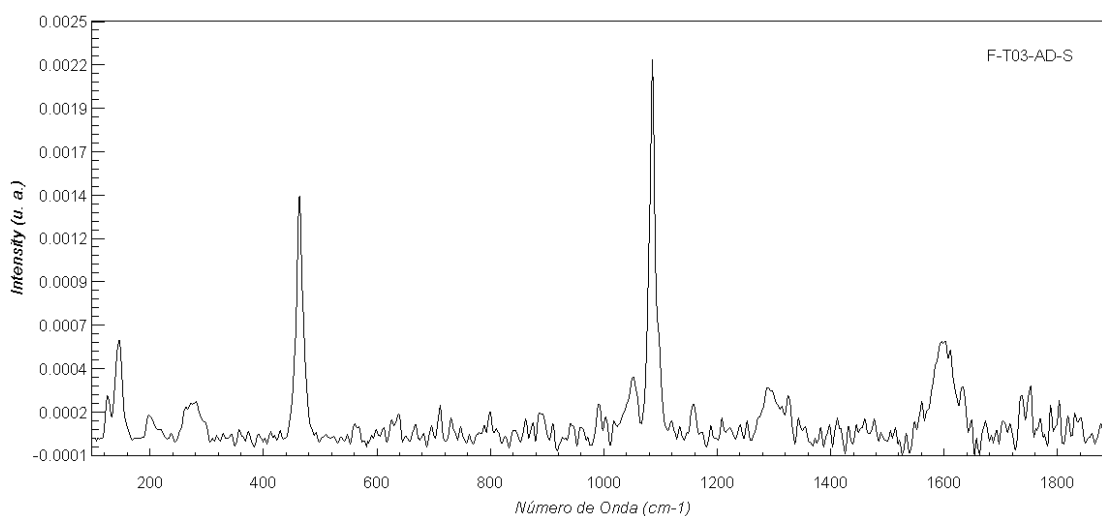


Figura 6.23.- Espectro FTRaman de la muestra 3.

Nombre	Número de Onda (cm^{-1})	Compuesto
Figura 6.23	200, 466	Cuarzo
	283, 1087	Calcita
	1300, 1600	Carbón
	1054	Nitro
	148	Litargirio

Tabla 8.- Asignación y atribución de las bandas de vibración obtenidas a través de espectroscopía FTRaman de la muestra 3.

La caracterización de la muestra 2 mediante espectroscopía FTIR-ATR da origen al espectro de la Figura 6.24 en el que se pone de relieve la presencia de bandas de vibración pertenecientes al cuarzo y calcita (Tabla 9).

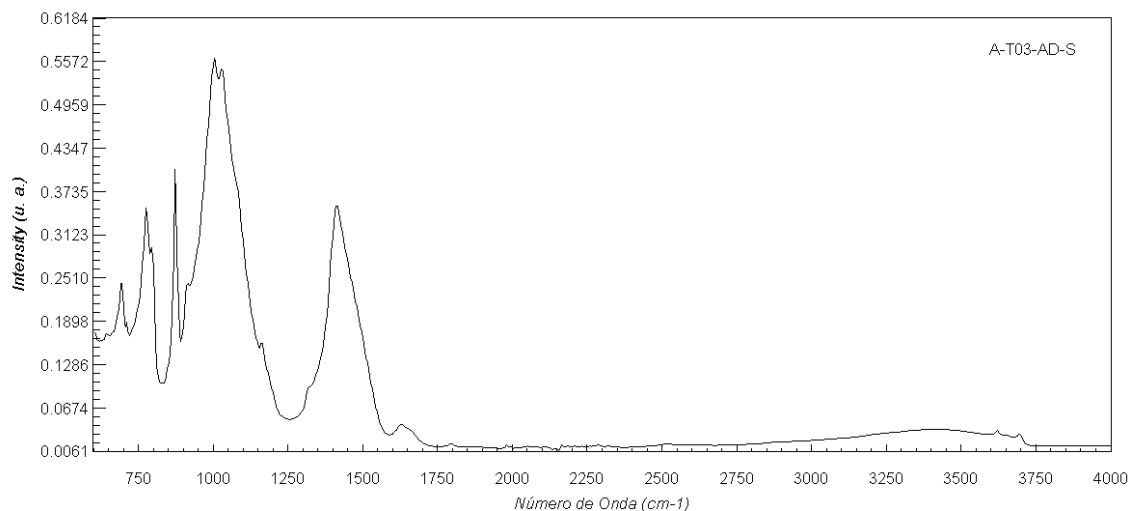


Figura 6.24.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 3.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.24	693, 776, 794, 1004, 1028	Cuarzo
	872, 1413	Calcita

Tabla 9.- Asignación y atribución de las bandas obtenidas mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 3.

Finalmente, con todos los resultados obtenidos del análisis de las muestras 1, 2 y 3 mediante las técnicas espectroscópicas y difractivas utilizadas se ha elaborado la Tabla 10 en la que se muestra la detección de los diferentes materiales usados en la formación del fresco existente en la sacristía de la Iglesia de la Santísima Trinidad en función de la técnica aplicada. En general, se observa que las pigmentaciones se analizan preferentemente con espectroscopía micro-Raman y FT-Raman mientras que los componentes mayoritarios del sustrato y morteros utilizados se detectan fundamentalmente mediante espectroscopía FTIR-ATR y difracción de rayos X.

Mineral	DRX	FTIR-ATR	FT-Raman	MicroRaman
Cuarzo	X	X	X	X
Calcita	X	X	X	X
Goethita	-	-	-	X
Carbón	-	-	X	X
Hematite	-	-	-	X
Litargirio	-	-	X	X
Nitro	-	-	X	X
Rutilo	-	-	-	X
Moscovita	X	-	-	-
Feldespato	X	-	-	-
Arcillas	X	-	-	-

Tabla 10: Comparación de los resultados obtenidos en la detección de los diferentes compuestos encontrados en función de la técnica utilizada.

6.2.- Muestra 4

Se realizaron espectros micro-Raman de 7 zonas diferentes. A continuación, se muestran los distintos espectros obtenidos, cada uno de ellos con la imagen de la zona a la que corresponden (Figuras 6.25 a 6.31).

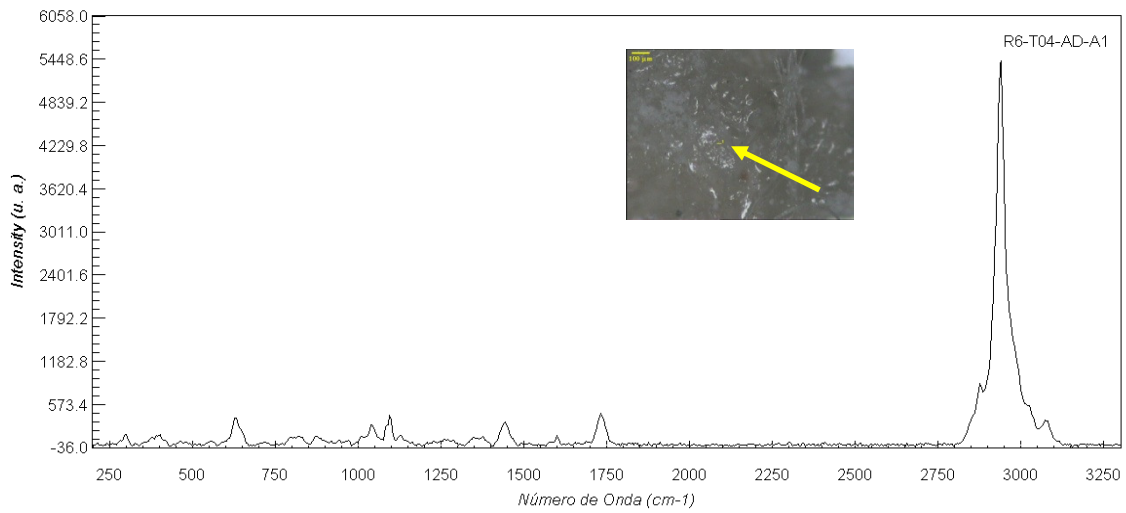


Figura 6.25.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: adhesivo.

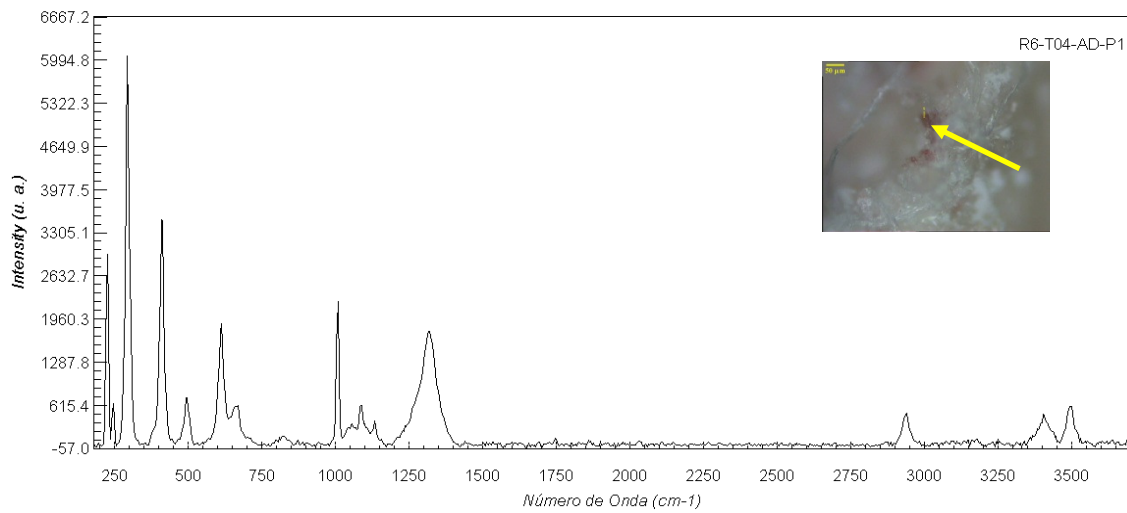


Figura 6.26.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: pigmento, partículas rojizas.

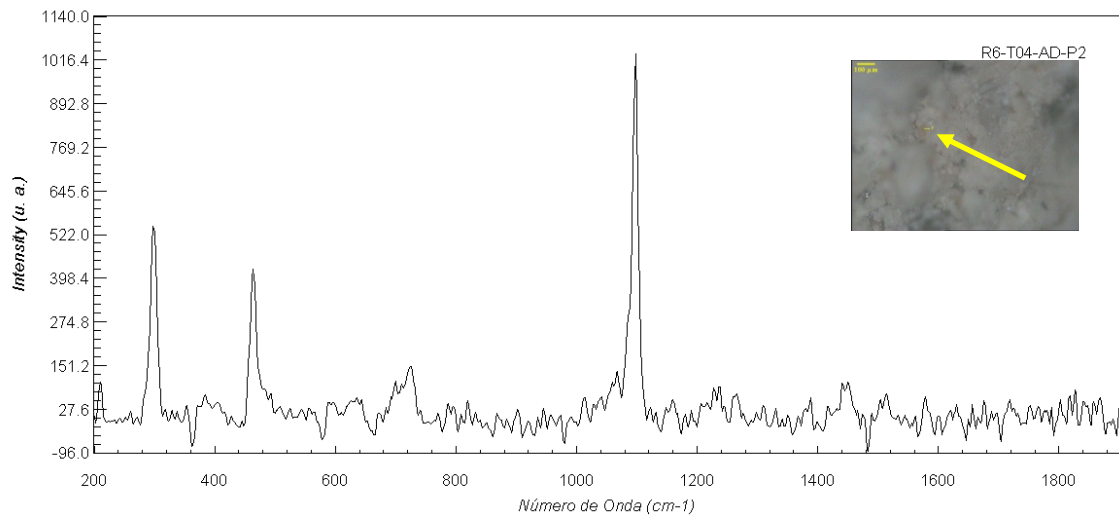


Figura 6.27.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: pigmento, grano dorado.

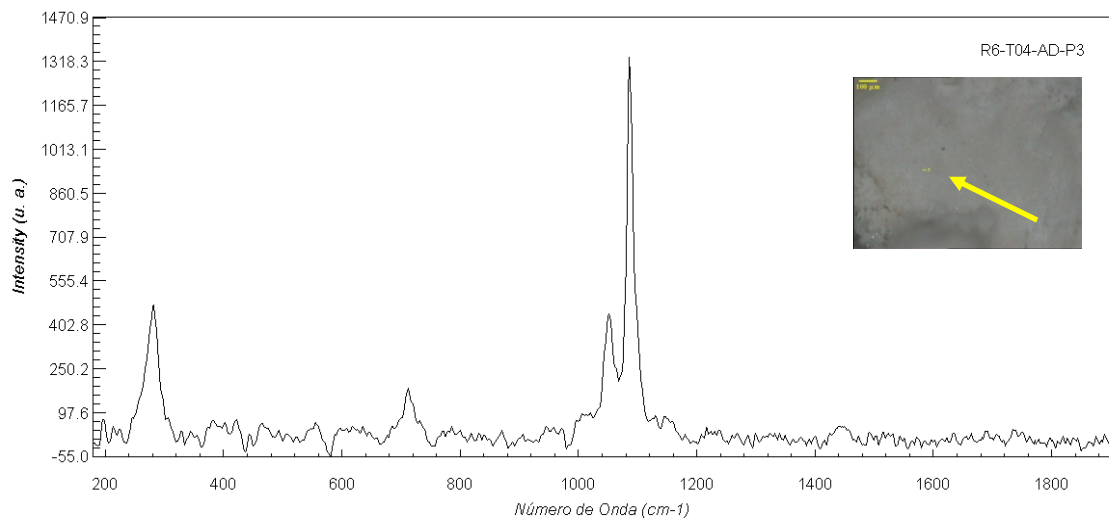


Figura 6.28.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: pigmento, estrato blanco.

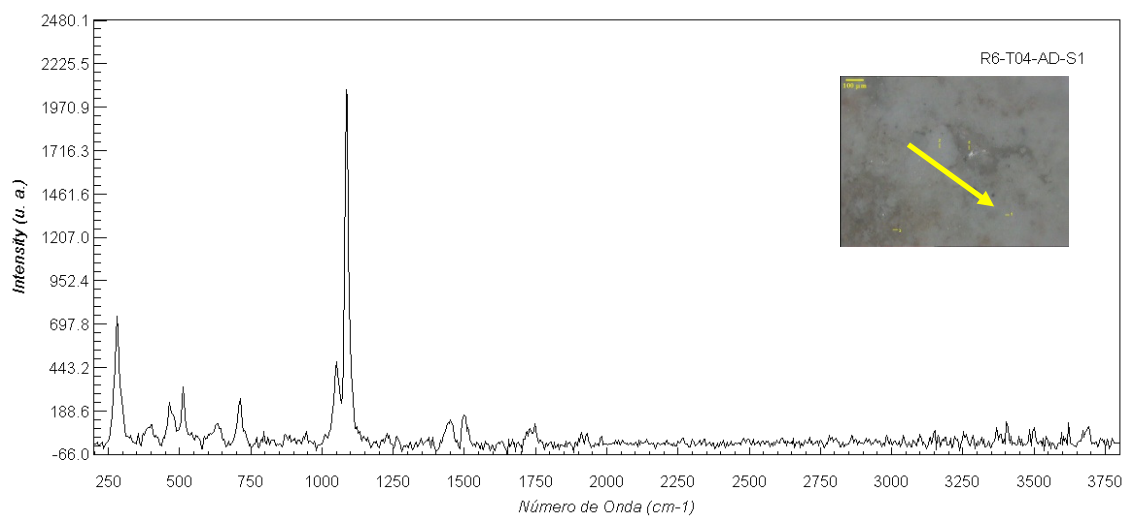


Figura 6.29.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: muestra T04: sustrato, matriz blanca.

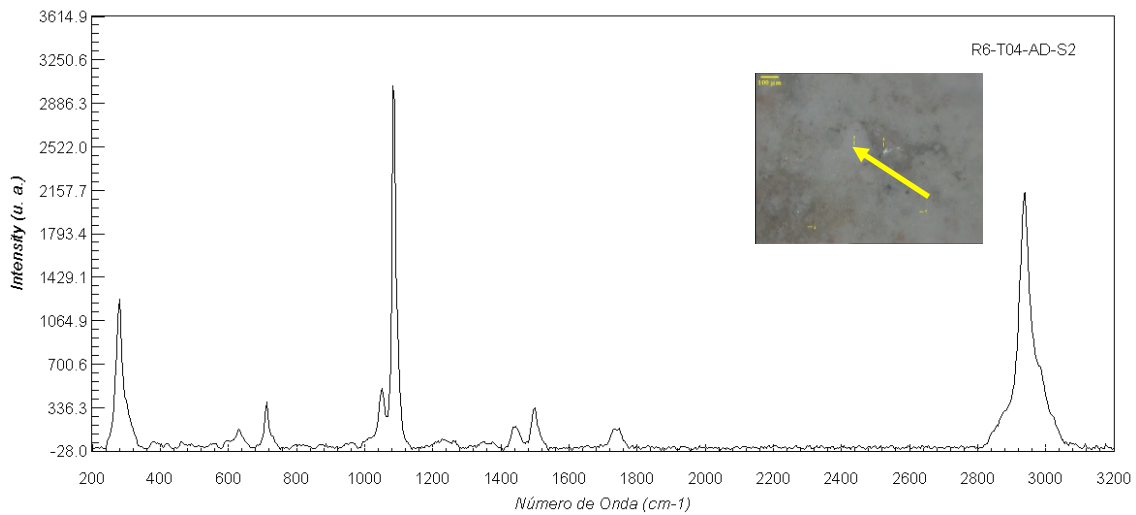


Figura 6.30.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: sustrato: zona más blanca (limpia).

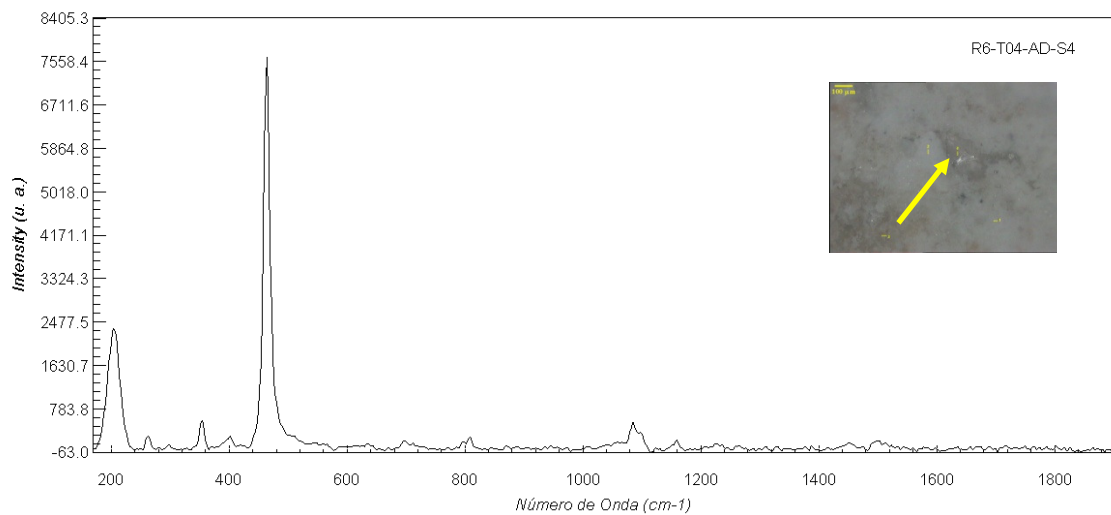


Figura 6.31.- Espectro micro-Raman de la muestra 4: sustrato, cristal gris.

El examen de las diferentes zonas estudiadas en la muestra 4 mediante espectroscopía micro-Raman pone de manifiesto que la pigmentación característica de la cruz analizada corresponde a hematites. El resto de especies observadas constituyen las fases típicas hasta ahora determinadas: calcita, dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), cuarzo, yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), microclina y nitro así como un compuesto orgánico, posiblemente polimérico que sirve de adhesivo y aglutinante de la muestra. (Tabla 11).

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.25	1098	Dolomita
	2876, 2939	Compuesto orgánico
Figura 6.26	410, 494, 612, 664, 1008, 1134, 3406, 3498	Yeso
	1086	Calcita
	223, 293, 410, 612, 1300	Hematites
	2939	Compuesto orgánico
Figura 6.27	299, 725, 1098	Dolomita
	464	Cuarzo
Figura 6.28	279, 712, 1086	Calcita
	1052	Nitro
Figura 6.29	712, 279, 1086	Calcita
	1052	Nitro
	464	Cuarzo
	512	Microclina
Figura 6.30	280, 712, 1086, 1440	Calcita
	1051	Nitro
	1499, 2938	Compuesto orgánico
Figura 6.31	204, 354, 464	Cuarzo
	1086	Calcita

Tabla 11.- Asignación y atribución de los modos de vibración obtenidos mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 4.

Mediante espectroscopía FTRaman se analizaron tanto el adhesivo como el sustrato obteniéndose los correspondientes espectros (Figuras 6.32 y 6.33) observándose que el adhesivo corresponde a un compuesto orgánico, tipo polímero que actúa como aglutinante de la muestra. Por otra parte, la composición del sustrato (calcita, dolomita, cuarzo, nitro) (Tabla 12) indica que la mencionada muestra está asentada sobre una base que es la misma roca constitutiva de la Iglesia con lo que se trata de una pintura mural.

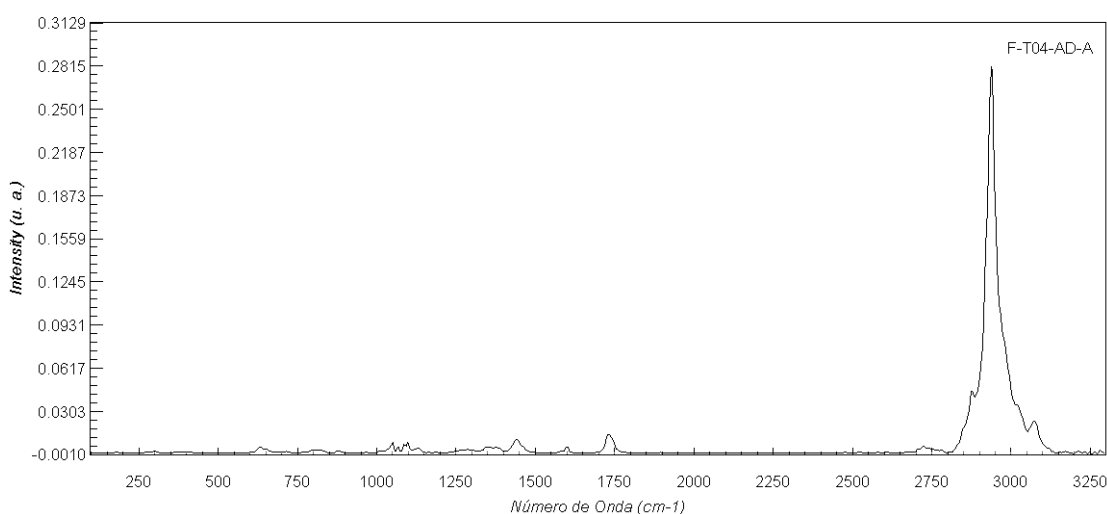


Figura 6.32.- Espectro FTRaman de la muestra 4: adhesivo.

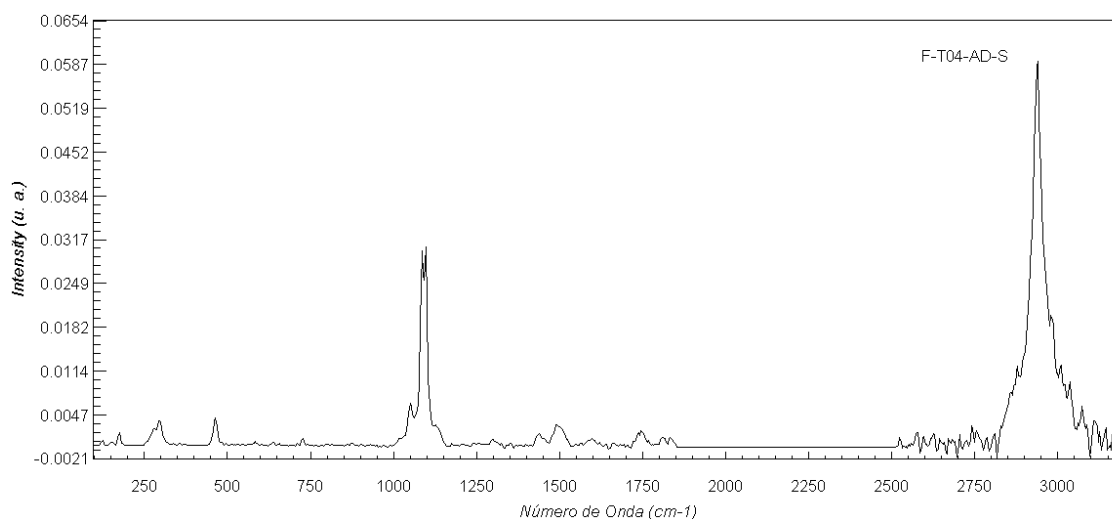


Figura 6.33.- Espectro FT-Raman de la muestra 4: sustrato.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.32	2940 ...	Compuesto orgánico
Figura 6.33	283, 1087	Calcita
	298, 1099	Dolomita
	464	Cuarzo
	1054	Nitro
	1499, 2940	Compuesto orgánico

Tabla 12.- Asignación y atribución de los modos de vibración obtenidos mediante espectroscopía FT-Raman de la muestra 4.

Respecto al análisis de la muestra mediante espectroscopía FTIR-ATR también, como en el caso anterior se registraron los espectros correspondientes al adhesivo y al sustrato (Figuras 6.34 y 6.35) detectándose un compuesto orgánico, polimérico que actúa como adhesivo y en el sustrato se detecta calcita, cuarzo y probablemente epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) como material de alteración de la roca constitutiva de la Iglesia (Tabla 13).

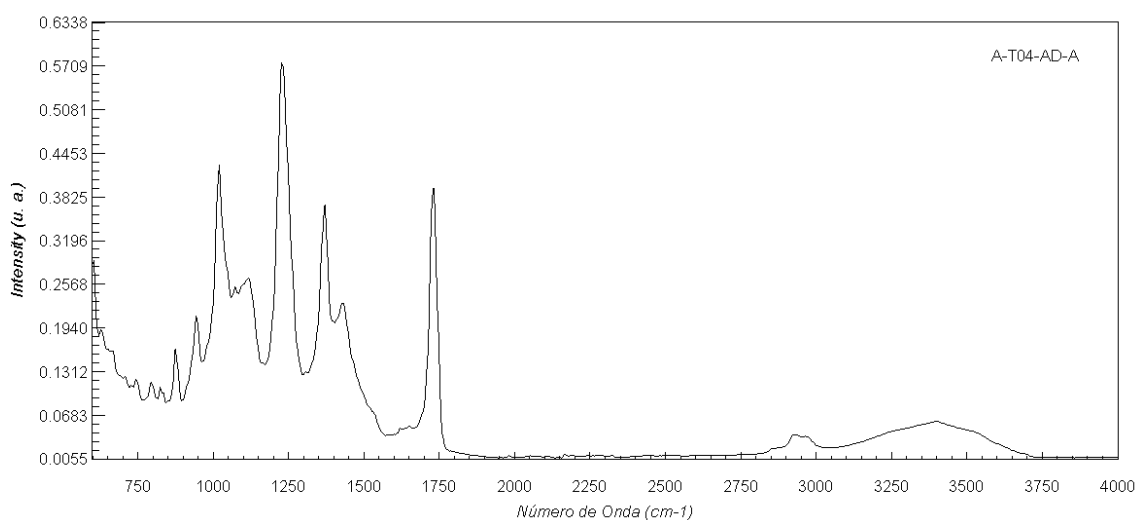


Figura 6.34.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 4: adhesivo.

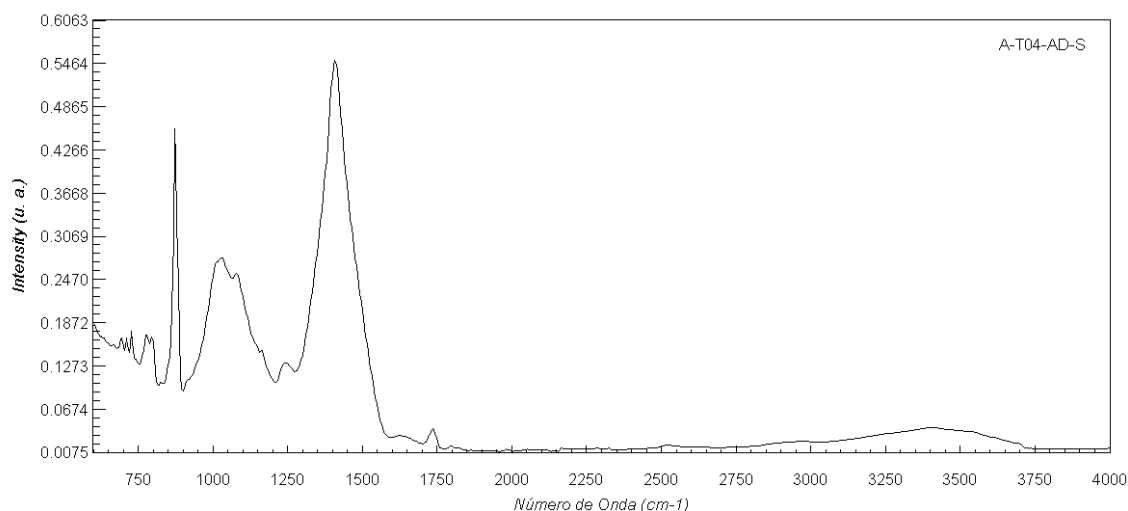


Figura 6.35.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 4: adhesivo.

A la vista de los resultados, se observa que los minerales con más presencia son el cuarzo y la calcita, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el MicroRaman y Raman.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.34	1430	Dolomita
	873, 945, 1018, 1078, 1116, 1228, 1369, 1430, 1729	Compuesto orgánico (adhesivo)
Figura 6.35	872, 1408	Calcita
	1030	Cuarzo
	1078	Epsomita

Tabla 13.- Asignación y atribución de los modos de vibración obtenidos mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 4.

También, se aplicó la difracción de rayos X a dos partes representativas de la cruz estudiada, por una parte la propia cruz y por otra la base o soporte de la misma registrándose los correspondientes difractogramas de rayos X (Figuras 6.36 y 6.37). En ambos registros se detectaron los materiales característicos de la roca que forma parte de la Iglesia: dolomita, cuarzo y yeso así como los productos de alteración de la citada roca: Nitratina (NaNO₃), nitro y hexahidrita (MgSO₄.6H₂O) (Tabla 14).

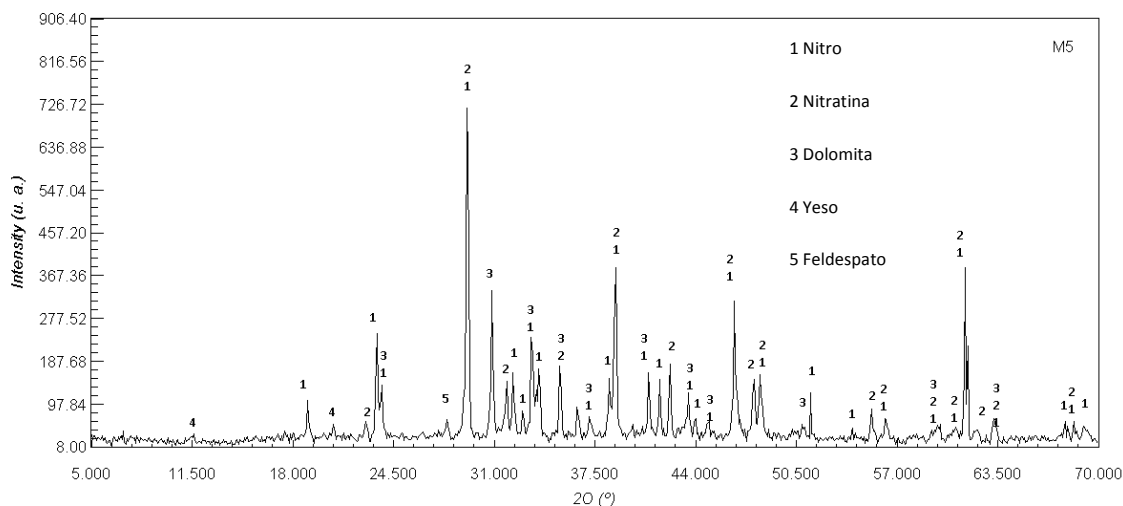


Figura 6.36.- Difractograma de rayos X de la muestra 4: cruz

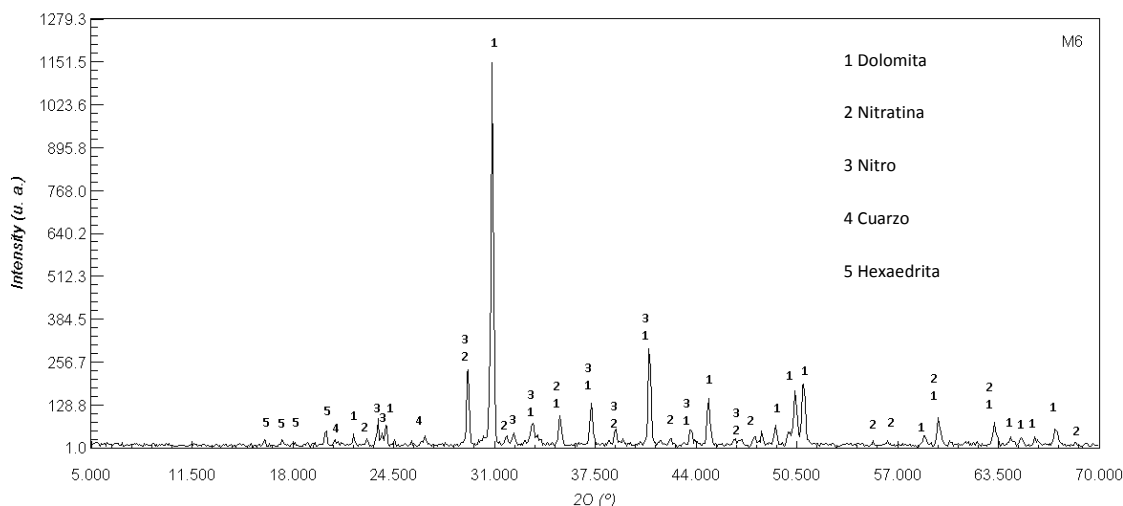


Figura 6.37.- Difractograma de rayos X de la muestra 4: soporte de la cruz

Nombre	Compuesto
Figura 6.36	Nitro
	Nitratina
	Dolomita
	Yeso
	Feldespato
Figura 6.37	Dolomita
	Nitratina
	Nitro
	Hexahidrita
	Cuarzo

Tabla 14.- Compuestos detectados mediante DRX correspondientes a la muestra 4.

Por último, en la Tabla 15 se pueden observar las diferentes fases encontradas en función de la técnica utilizada concluyendo, al igual que ocurría con la muestra 3, que las pigmentaciones se determinan preferentemente con espectroscopía micro-Raman y FTRaman mientras que los

componentes mayoritarios de la roca de la que está formada la Iglesia y sus productos de alteración se detectan básicamente mediante espectroscopía FTIR-ATR y difracción de rayos X.

Mineral	DRX	FTIR-ATR	FTRaman	MicroRaman
Yeso	X	-	-	X
Calcita	-	X	X	X
Dolomita	X	-	X	X
Nitro	X	-	X	X
Nitratina	X	-	-	-
Feldespato	X	-	-	-
Hexahidrita	X	-	-	-
Cuarzo	X	X	X	X
Epsomita	-	X	-	-
Hematites	-	-	-	X

Tabla 15.- Comparación de los resultados obtenidos en la detección de los diferentes compuestos encontrados en función de la técnica utilizada en la muestra 4.

6.3.- Muestra 5

El estudio por espectroscopía micro-Raman de la muestra no pudo realizarse debido a la alta fluorescencia que presentaba la misma.

El análisis mediante espectroscopía FTRaman se recoge en la Figura 6.38. La asignación y atribución de los modos de vibración (Tabla 16) muestra que corresponde a goma laca, sustancia orgánica que se obtiene a partir del residuo o secreción resinosa de un pequeño insecto rojo llamado gusano de la laca. La goma laca es soluble en alcohol.

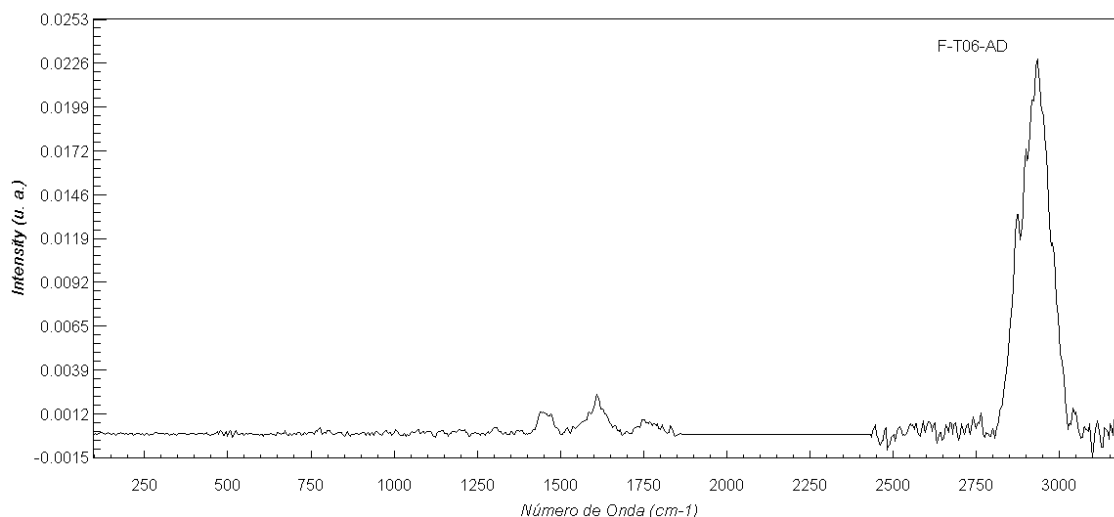


Figura 6.38.- Espectro FTRaman correspondiente a la muestra 5.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.38	1606, 1441, 2877, 2952 ...	Goma laca

Tabla 16.- Asignación y atribución de las bandas obtenidas mediante espectroscopía FTRaman de la muestra 5.

El espectro obtenido mediante la aplicación de la espectroscopía FTI-ATR se recoge en la Figura 6.39 en la que se observan los modos de vibración correspondientes a la goma laca (Tabla 17).

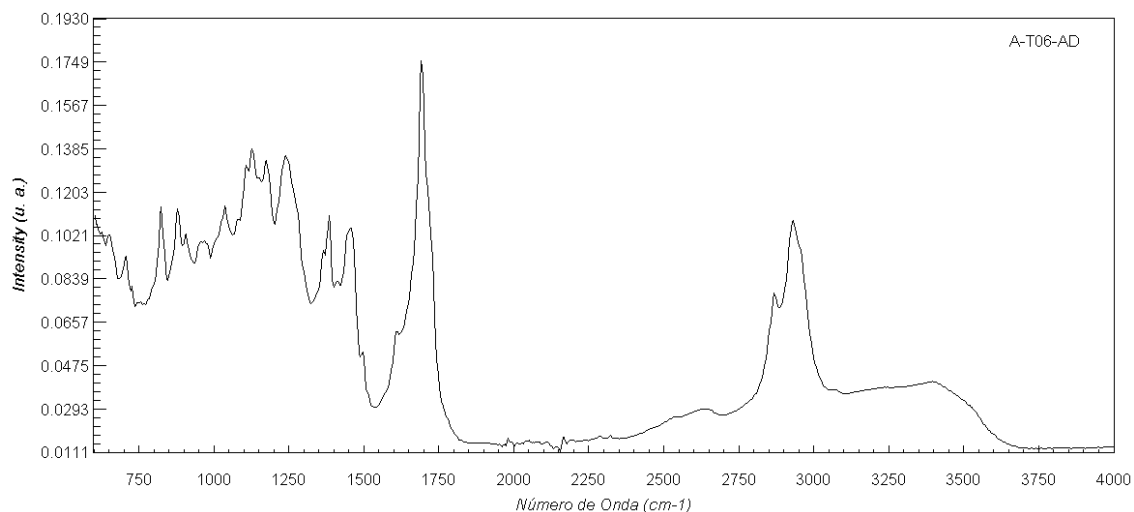


Figura 6.39.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 5.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.39	822, 879, 1036, 1126, 1173, 1239, 1384, 1454, 1692, 2868, 2930	Goma laca

Tabla 17.- Asignación y atribución de las bandas obtenidas mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 5.

Finalmente, se obtuvo el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra 5 (Figura 6.40) en la que se observa que corresponde a un compuesto totalmente amorfizado.

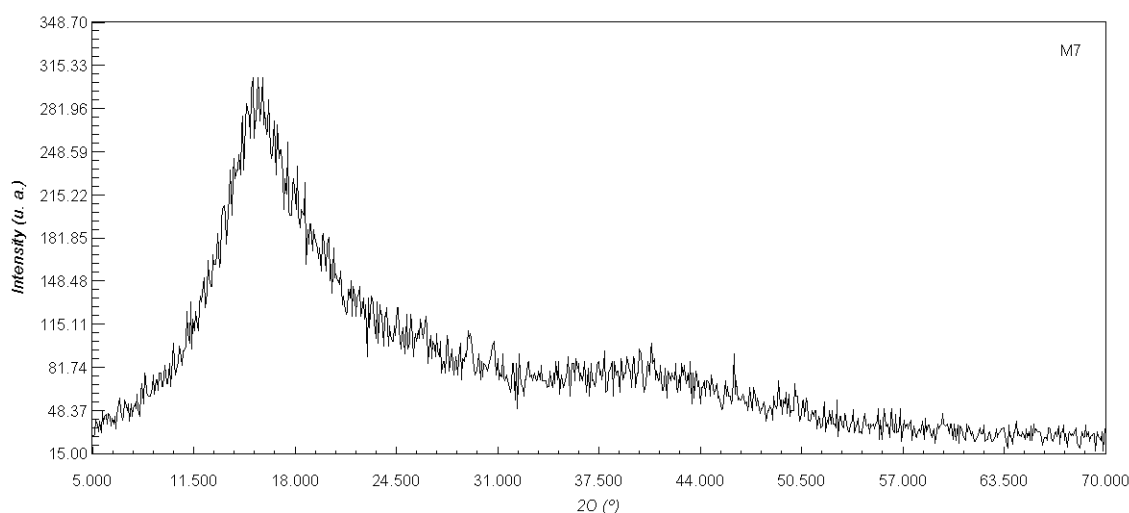


Figura 6.40.- Espectro DRX correspondiente a la muestra 5.

6.4.- Muestra 6

Mediante espectroscopía micro-Raman se analizaron tres zonas diferentes obteniéndose los espectros correspondientes. A continuación, se muestran los distintos espectros obtenidos, (Figuras 6.41 a 6.43) cada uno de ellos asociado a la imagen de la zona correspondiente.

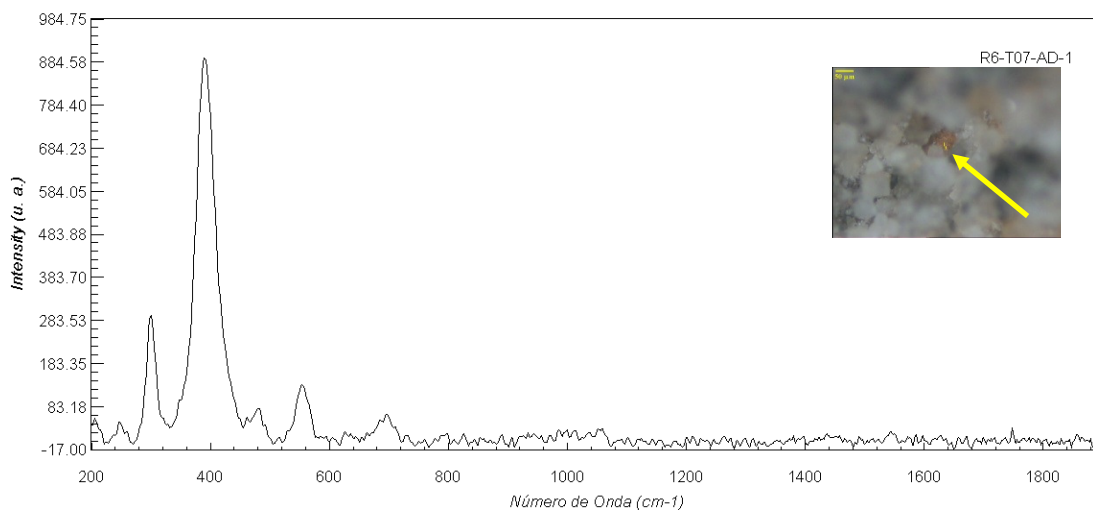


Figura 6.41.- Espectro microRaman de la muestra 6: polvo amarillo, grano dorado.

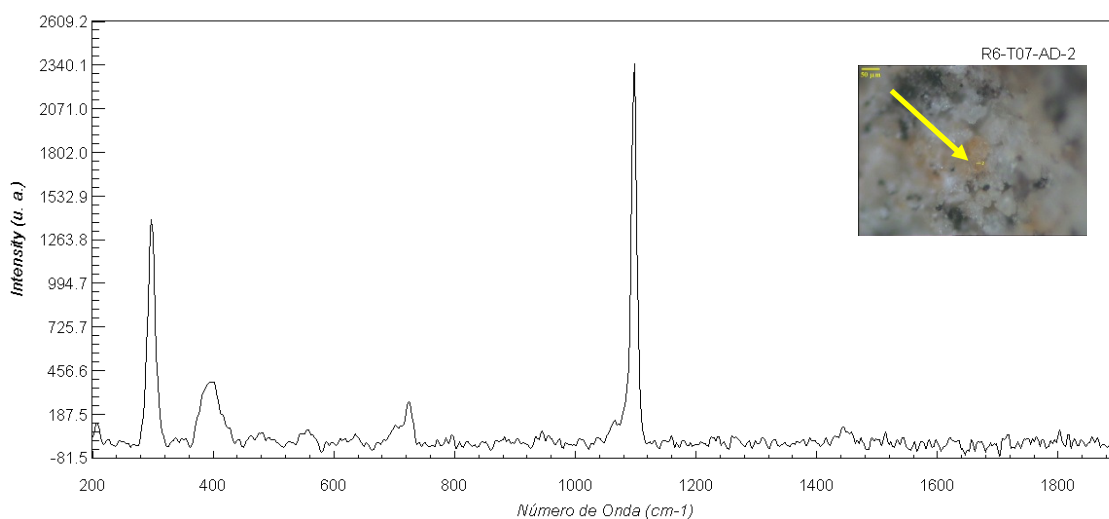


Figura 6.42.- Espectro microRaman de la muestra 6: cristal amarillo.

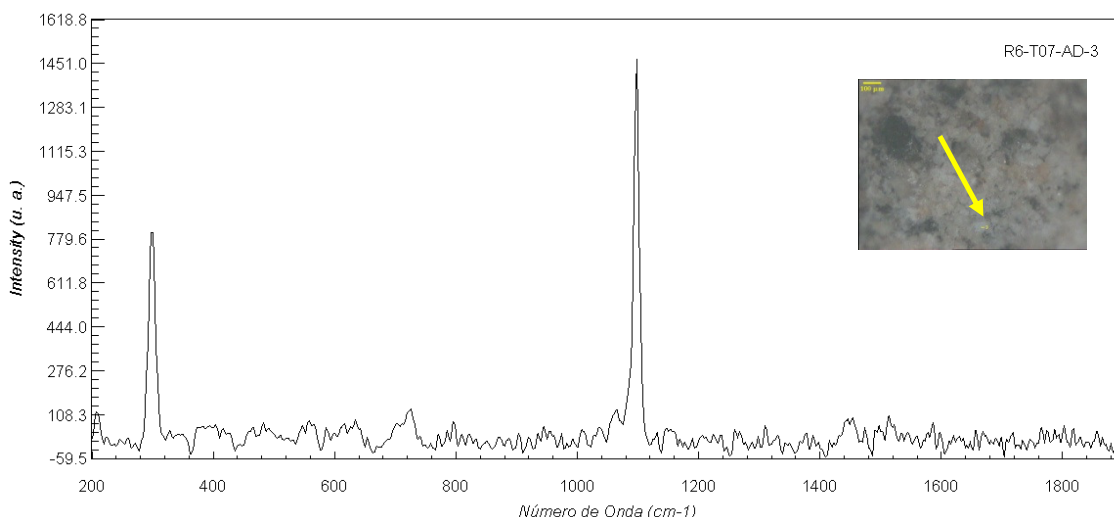


Figura 6.43.- Espectro microRaman de la muestra 6: matriz blanca.

Una vez obtenidos los espectros se procedió a la asignación y atribución de las bandas registradas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 18 deduciéndose que la pigmentación negruzca corresponde a goethita. También, se ha detectado dolomita como componente básico de la roca de la que está formada la roca de la Iglesia.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.41	248, 300, 349, 391, 482, 554	Goethita
Figura 6.42	298, 725, 1098	Dolomita
	298, 400	Goethita
Figura 6.43	300, 726, 1098	Dolomita

Tabla 18.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 6.

Se realizaron dos espectros FTRaman a la muestra 6. Por una parte se registró el espectro del polvo obtenido de la molienda de la muestra y por otra se realizó un espectro FTRaman a un cristal negruzco. (Figura 6.44 y 6.45).

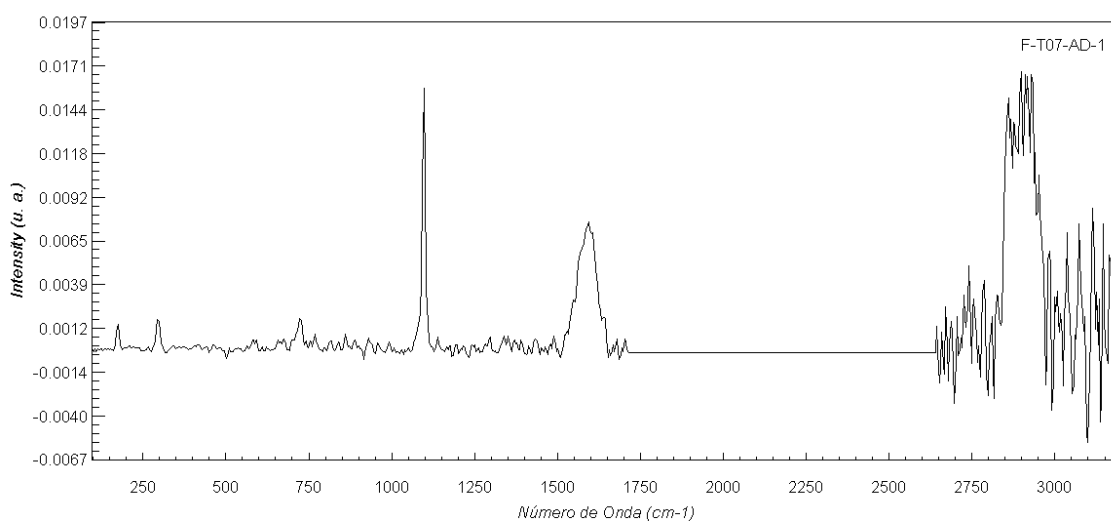


Figura 6.44.- Espectro FTRaman de la muestra 6: espectro del polvo más fino.

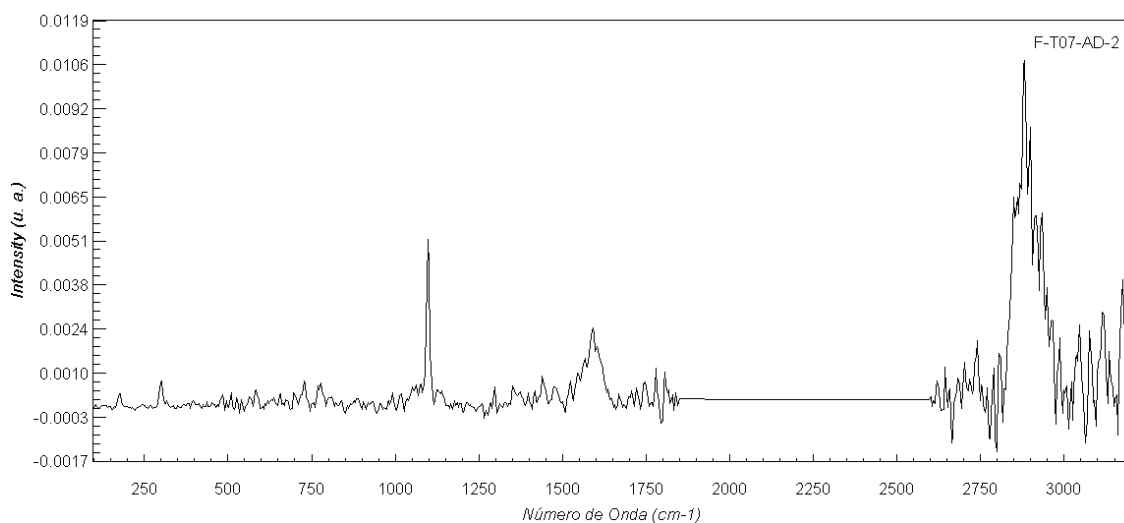


Figura 6.45.- Espectro FTRaman de la muestra 6: espectro de un cristal negro.

Los dos espectros son idénticos detectándose la presencia de dolomita, carbón y de un compuesto orgánico que actúa como adhesivo de la muestra (Tabla 18).

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.44	174, 295, 1099	Dolomita
	1593	Carbón
	2875, 2933	Compuesto orgánico
Figura 6.45	174, 297, 1101	Dolomita
	1594	Carbón
	2875, 2933	Compuesto orgánico

Tabla 19.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía FTRaman de la muestra 6.

Así mismo, también, se realizó el espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra molida (Figura 6.46) deduciéndose la presencia, a través del estudio de los modos de vibración correspondientes, de dolomita, cuarzo y de un resto orgánico, presumiblemente correspondiente a un material polimérico que juega el papel de adhesivo de la muestra (Tabla 20).

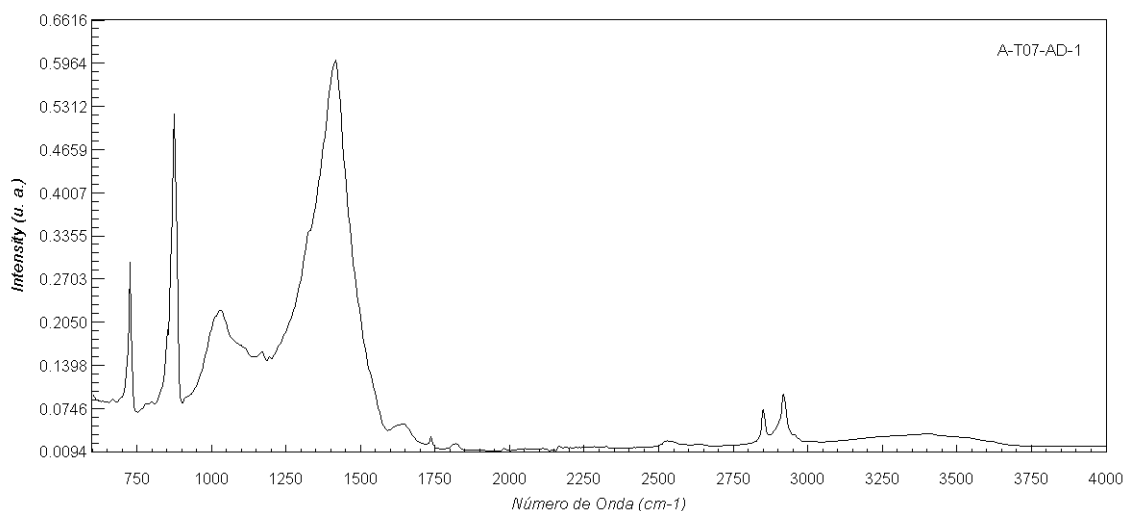


Figura 6.46.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 6: espectro del polvo más fino.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.46	727, 874, 1415	Dolomita
	1030	Cuarzo
	2849, 2917	Compuesto orgánico

Tabla 20.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 6.

Por último el difractograma de rayos X realizado a la muestra 6 (Figura 6.47) evidencia la presencia de goethita, dolomita, calcita y feldespato, lo que demuestra que la pigmentación negruzca corresponde a goethita asentada sobre la misma roca de la Iglesia.

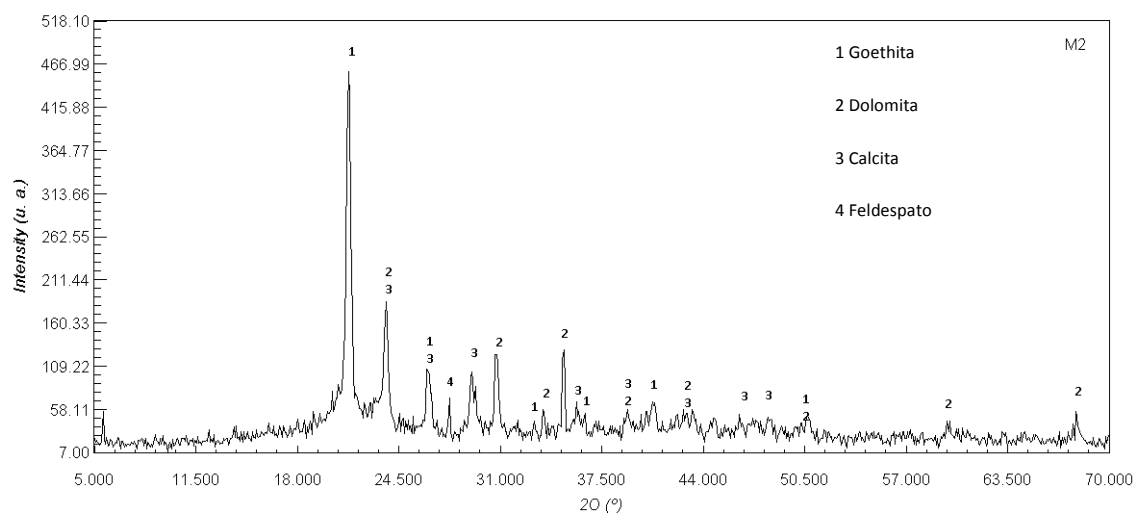


Figura 6.47.- Espectro DRX de la base del sustrato de la muestra 6.

En la Tabla 21 se muestran los diferentes compuestos hallados en función de la técnica utilizada concluyendo que, en este caso, la pigmentación negruzca se ha detectado también mediante DRX.

Mineral	DRX	FTIR-ATR	FTRaman	MicroRaman
Dolomita	X	X	X	X
Calcita	X	-	-	-
Goethita	X	-	-	X
Feldespato	X	-	-	-
Cuarzo	-	X	-	-
Carbón	-	-	X	-

Tabla 21.- Comparación de los resultados obtenidos en la identificación de los diferentes compuestos encontrados en función de la técnica utilizada en la muestra 6.

6.5.- Muestra 7

Se realizaron espectros micro-Raman de 4 zonas diferentes. A continuación, se muestran los distintos espectros obtenidos, cada uno de ellos con la imagen de la zona a la que corresponden (Figuras 6.48 a 6.51).

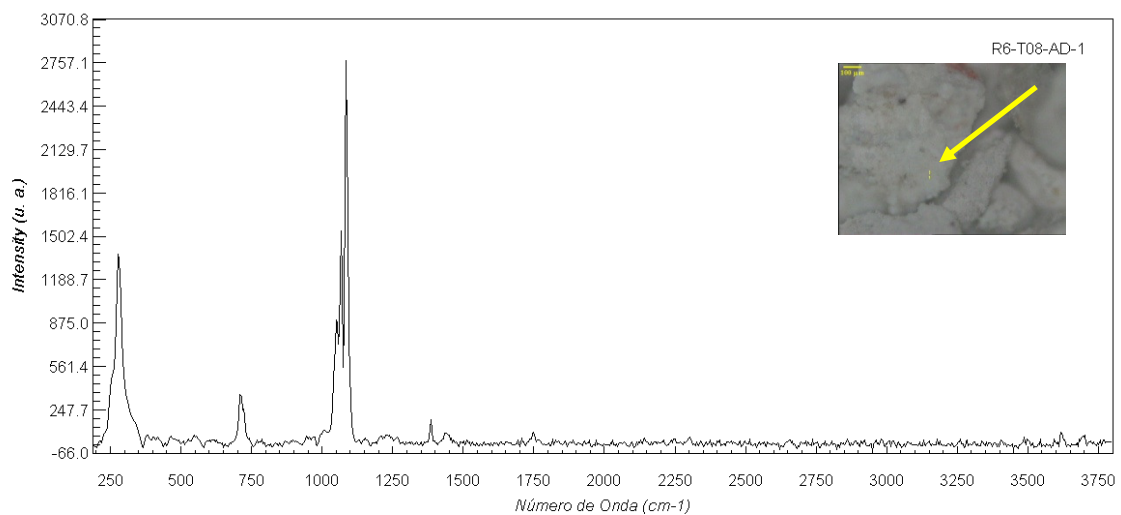


Figura 6.48.- Espectro micro-Raman de la muestra 7: estrato blanco.

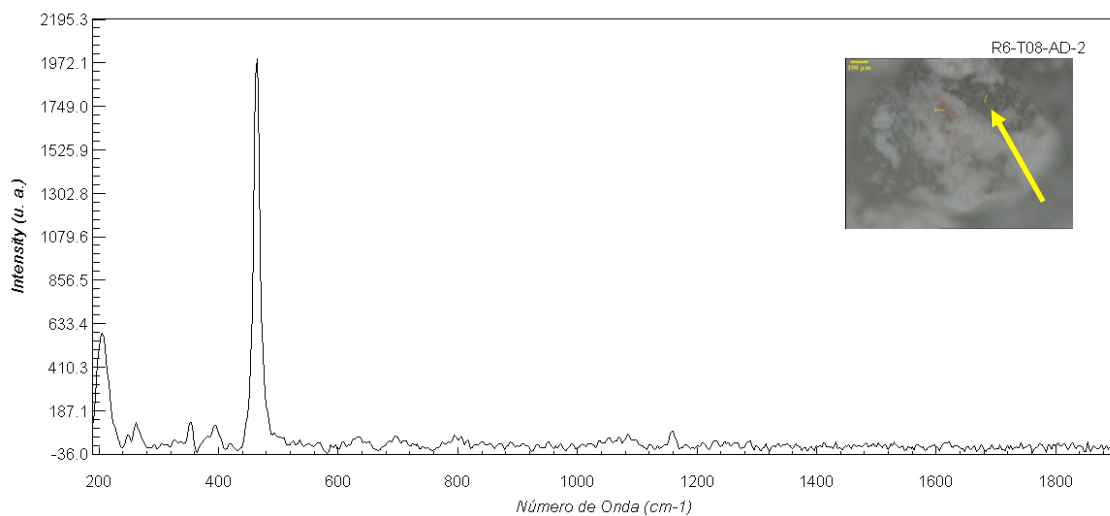


Figura 6.49: Espectro micro-Raman de la muestra 7: cristal gris.



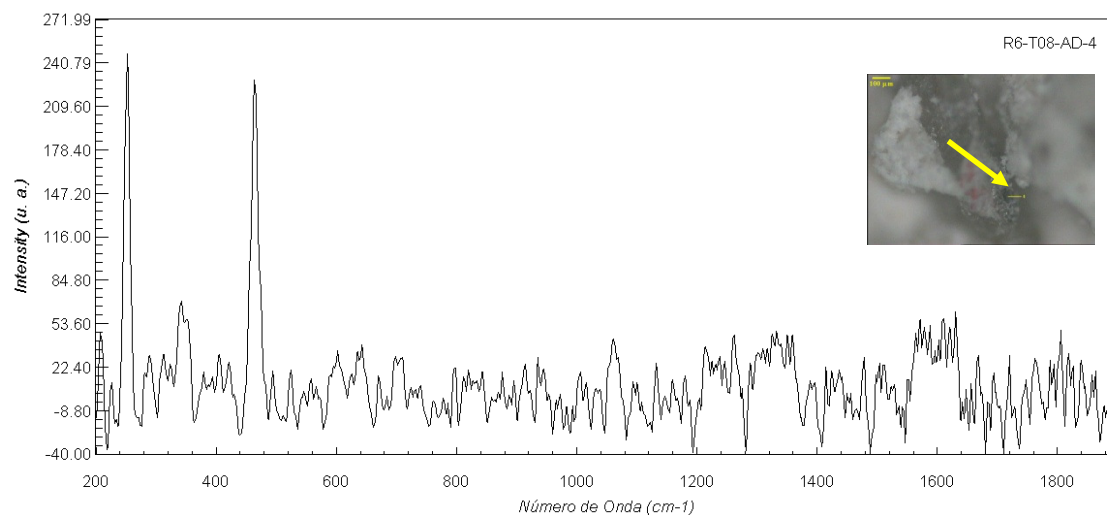


Figura 6.50.- Espectro micro-Raman de la muestra 7: escama naranja.

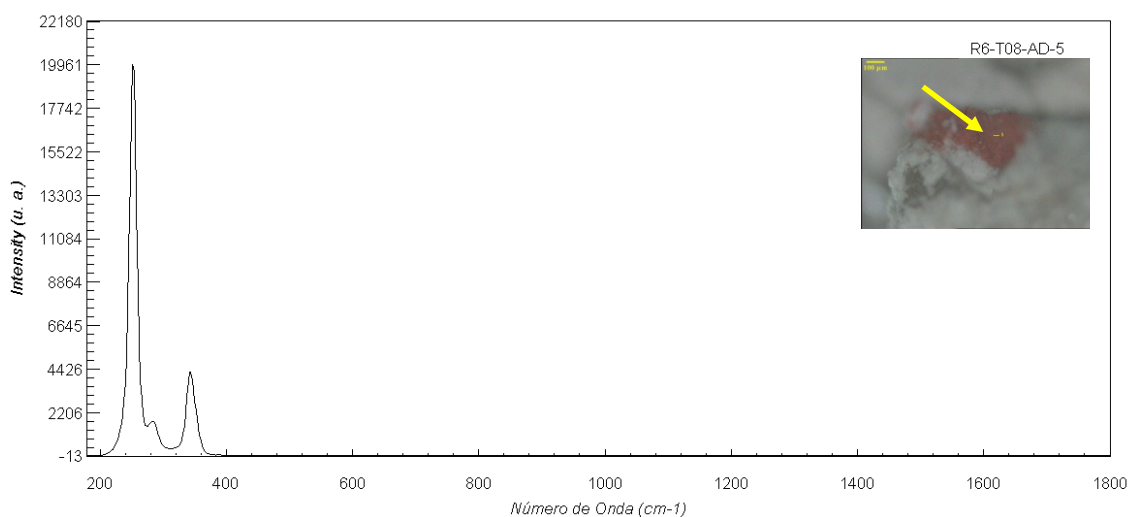


Figura 6.51.- Espectro micro-Raman de la muestra 7: pigmento rojo brillante.

La asignación de los modos de vibración pone de relieve la presencia de pigmentaciones rojizas constituidas por cinabrio. Así mismo, se detecta la existencia de calcita y cuarzo, además de nitratina y nitro como materiales producto de la degradación de la roca (Tabla 22).

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.48	279, 710, 1086	Calcita
	1068	Nitratina
	1052	Nitro
Figura 6.49	205, 354, 394, 464, 1159	Cuarzo
Figura 6.50	252, 342	Cinabrio
	465	Cuarzo
Figura 6.51	283, 253, 344	Cinabrio

Tabla 22.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 7.

El examen de la muestra mediante espectroscopía FT-Raman se recoge en la Figura 6.52 en el que después de realizar las asignaciones de las bandas de vibración se evidencia la presencia

de cinabrio, como pigmento rojo detectado, y dolomita, calcita y cuarzo como componentes básicos del sustrato. (Tabla 23).

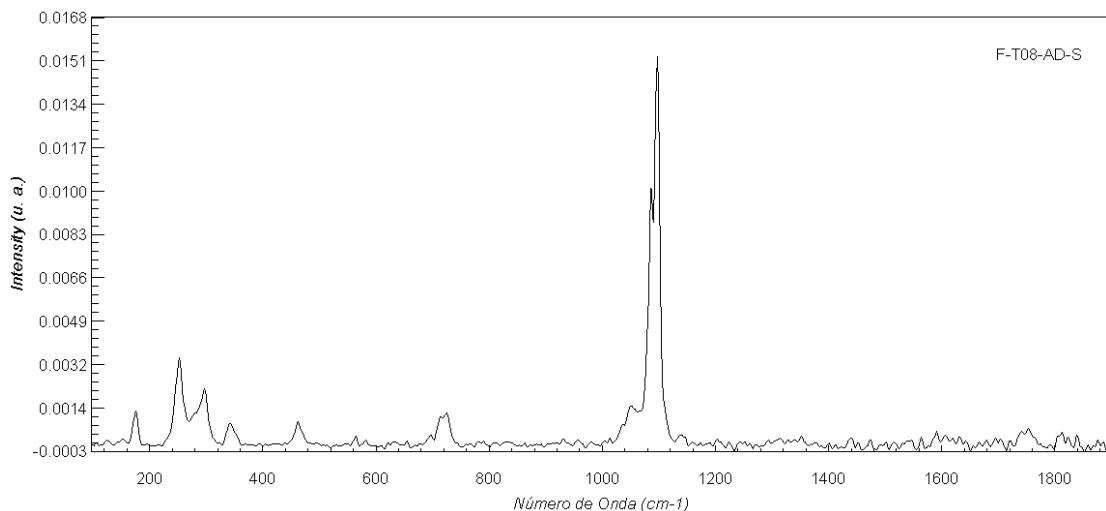


Figura 6.52.- Espectro FTRaman de la muestra 7.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.52	254, 342	Cinabrio
	175, 298, 724, 1099	Dolomita
	460	Cuarzo
	713, 1087	Calcita
	1051	Nitro

Tabla 23.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía FTRaman de la muestra 7.

Finalmente, en la Figura 6.53 se recoge el espectro FTIR-ATR de la muestra 7 en el que se pone de relieve la presencia de cuarzo y calcita, componentes esenciales en la formación del sustrato (Tabla 24).

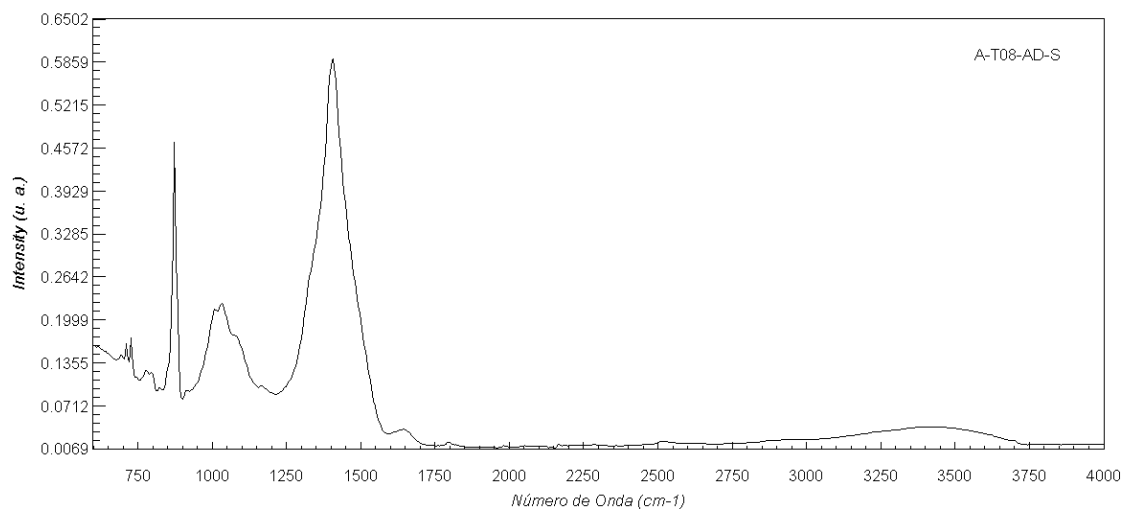


Figura 6.53.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 7.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.53	871, 711, 1406	Calcita
	777, 796, 1032	Cuarzo

Tabla 24.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía FTIR-ATR de la muestra 7.

Los resultados de la muestra 7, muestran cierta similitud con los de la muestra 4 ya que la base de la cruz es calcita, dolomita y cuarzo, la única diferencia es que la Muestra 8 tiene cinabrio, pigmento rojo y la muestra 4 hematites y el material adhesivo, lo cual parece evidenciar que la cruz de la muestra 4 ha sido tratada en anteriores intervenciones.

6.6.- Muestra 8

El estudio de la pigmentación rojiza, presente en los capiteles y otras zonas de la Iglesia, mediante espectroscopía micro-Raman (Figura 6.54) revela la presencia de una mezcla de minio (Pb₃O₄), hematites y litargirio encontrándose en mayor proporción el minio (Tabla 25).

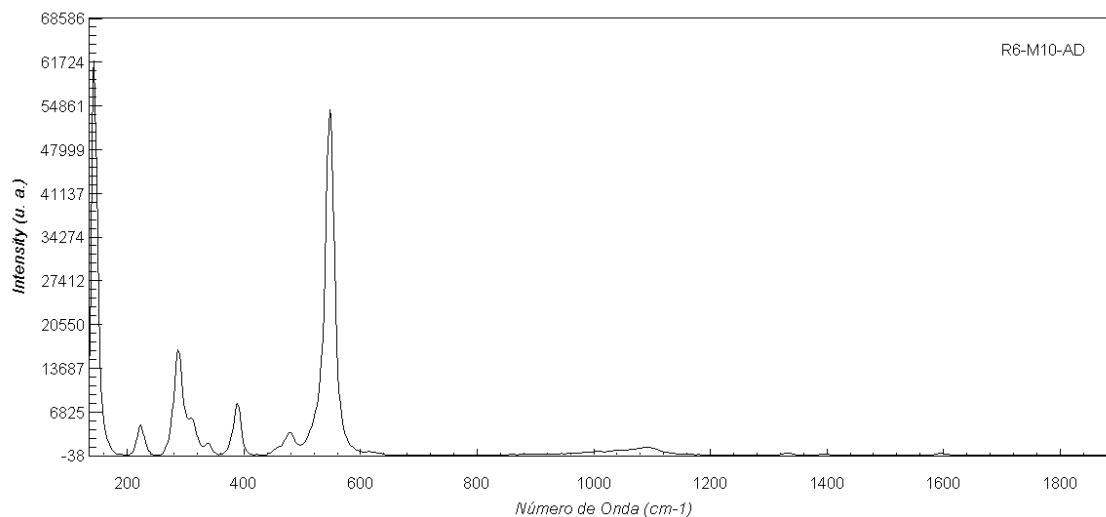


Figura 6.54.- Espectro micro-Raman de la muestra 8.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.54	223, 310, 389, 479, 548	Minio
	223, 288	Hematites
	142, 337	Litargirio

Tabla 25.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 8.

6.7.- Muestra 9

El análisis de la pigmentación verdosa, presente en los capiteles y otras zonas de la Iglesia, se examinó mediante espectroscopía micro-Raman (Figura 6.55) y se analizaron las bandas de vibración características detectándose la presencia de ftalocianina azul (Tabla 26). La ftalocianina azul tiene calcita y ftalocianina de cobre (+2) [Cu(C₃₂H₁₆N₈)]. Existen además, una serie de bandas localizadas a 485, 952, 1197 y 1215 cm⁻¹ que posiblemente pertenezcan a una

pigmentación amarillenta con el que mezclarían la ftalocianina azul para obtener la coloración verdosa o bien correspondan a una ftalocianina verde.

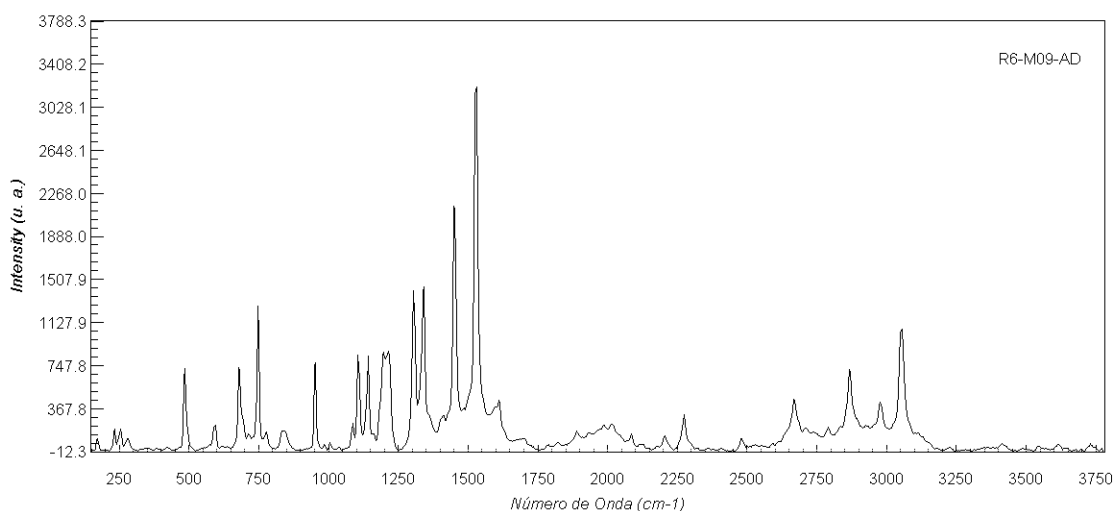


Figura 6.55.- Espectro micro-Raman de la muestra 9.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.55	680, 748, 1107, 1142, 1306, 1341, 1452, 1528, 2274, 2668, 2978, 3053	Ftalocianina azul
	485, 952, 1197, 1215	Pigmento amarillo ??

Tabla 26.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 9.

6.8.- Muestra 10

La pigmentación azulada que aparece en la zona decorada de una columna se estudió mediante espectroscopía micro-Raman obteniéndose el espectro que se ilustra en la Figura 6.56. Analizadas las bandas presentes se determinó que dicha coloración se debe a la presencia de azurita ((Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), presentándose en la Tabla 27 la asignación de los modos de vibración característicos de la misma.

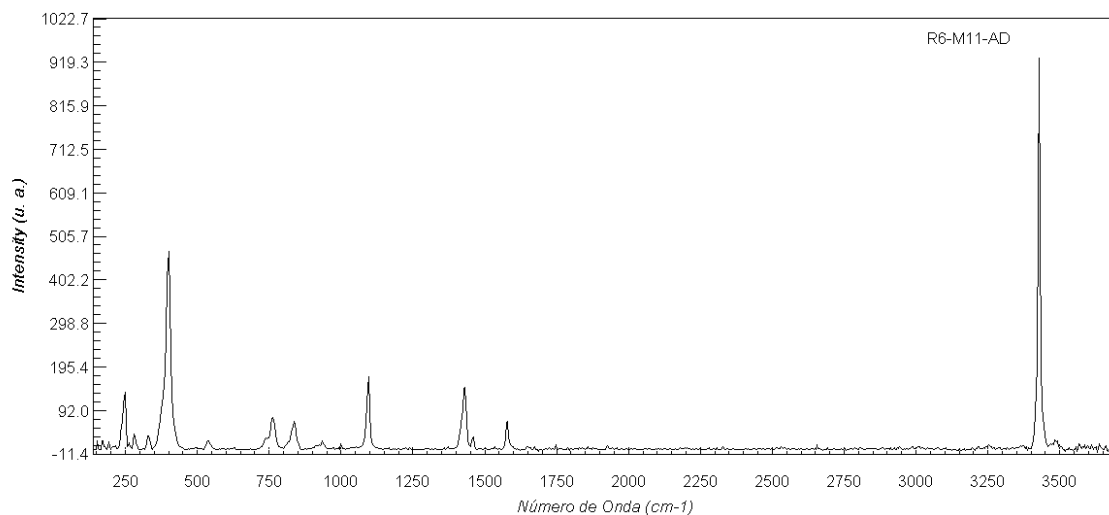


Figura 6. 56.- Espectro micro-Raman de la muestra 10.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.56	248, 284, 332, 400, 538, 763, 838, 940, 1095, 1430, 1459, 1578, 3428	Azurita

Tabla 27.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía micro-Raman de la muestra 10.

El estudio de la muestra por FTIRaman manifiesta, así mismo, las bandas características de la azurita presentando, además, bandas situadas a 2794, 2883 cm⁻¹ catalogadas como restos de algún compuesto orgánico relacionado con el adhesivo (Figura 6.57).

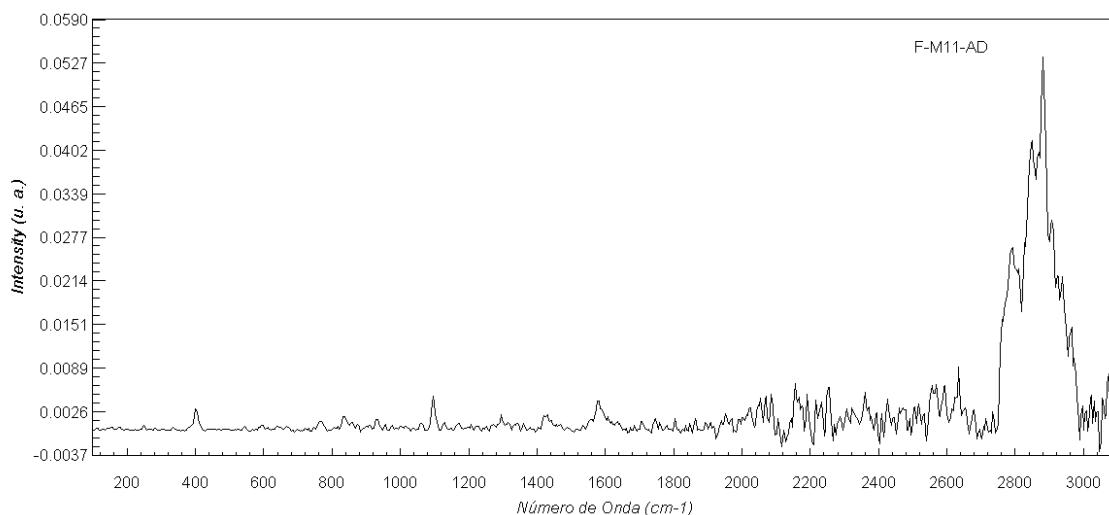


Figura 6.57.- Espectro micro-Raman correspondiente a la muestra 10.

Así mismo, el espectro FTIR-ATR (Figura 6.58) es el correspondiente a la fase mineralógica azurita.

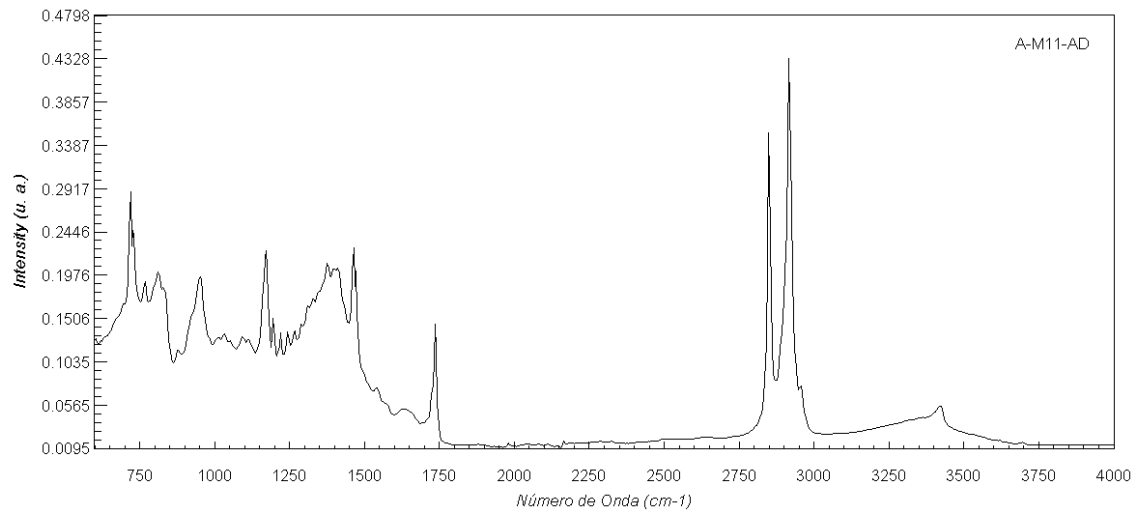


Figura 6. 58.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 10

Finalmente, se estudió por DRX el citado pigmento detectándose su presencia así como de yeso y cuarzo en cantidades minoritarias (Figura 6.59).

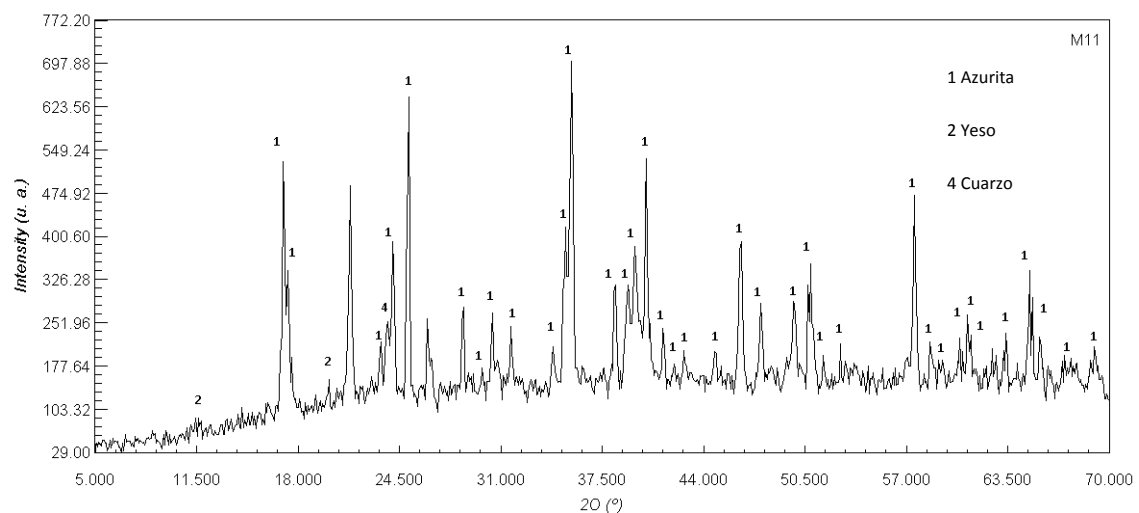


Figura 6.59.- Espectro DRX de la muestra 10.

6.9.- Muestra 11

Esta muestra corresponde a la roca constitutiva de la Iglesia. Se ha estudiado mediante FT-Raman, FTIR-ATR y DRX. El espectro FT-Raman realizado se recoge en la Figura 6.60 en el que una vez asignadas sus bandas se detecta la existencia mayoritaria de dolomita con yeso y cuarzo en mucha menor proporción (Tabla 28). Esto indica que la roca de la que está construida la Iglesia de la Santísima Trinidad es una dolomía.

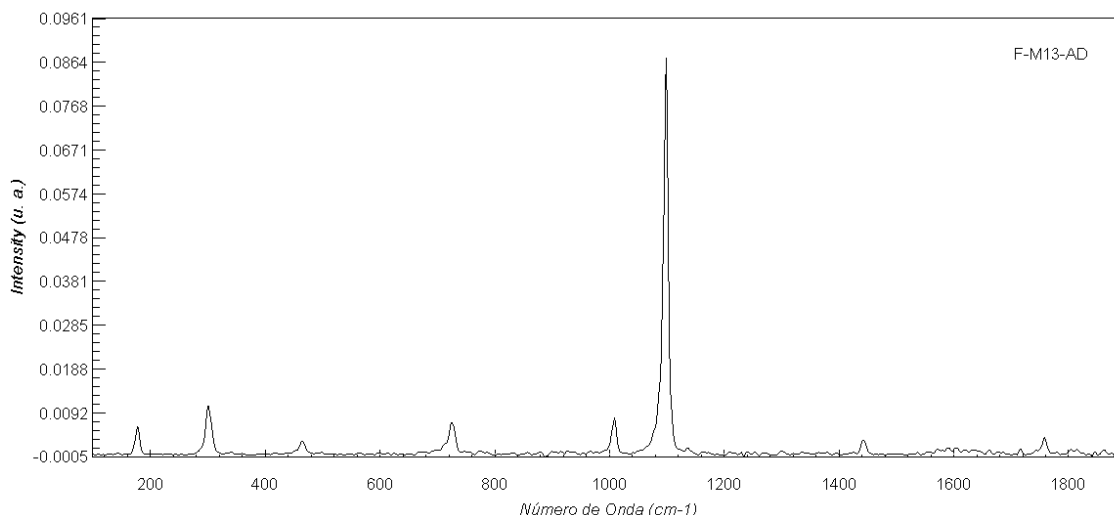


Figura 6.60.- Espectro FT-Raman de la muestra 11.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.60	176, 302, 727, 1101	Dolomita
	1010	Yeso
	464	Cuarzo

Tabla 27.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante espectroscopía FT-Raman de la muestra 11.

El estudio de la muestra 11 por FTIR-ATR se presenta en el espectro de la Figura 6.61 donde una vez asignadas sus bandas correspondientes se detecta, también, como con FT-Raman, la presencia de dolomita, cuarzo y yeso (Tabla 29)

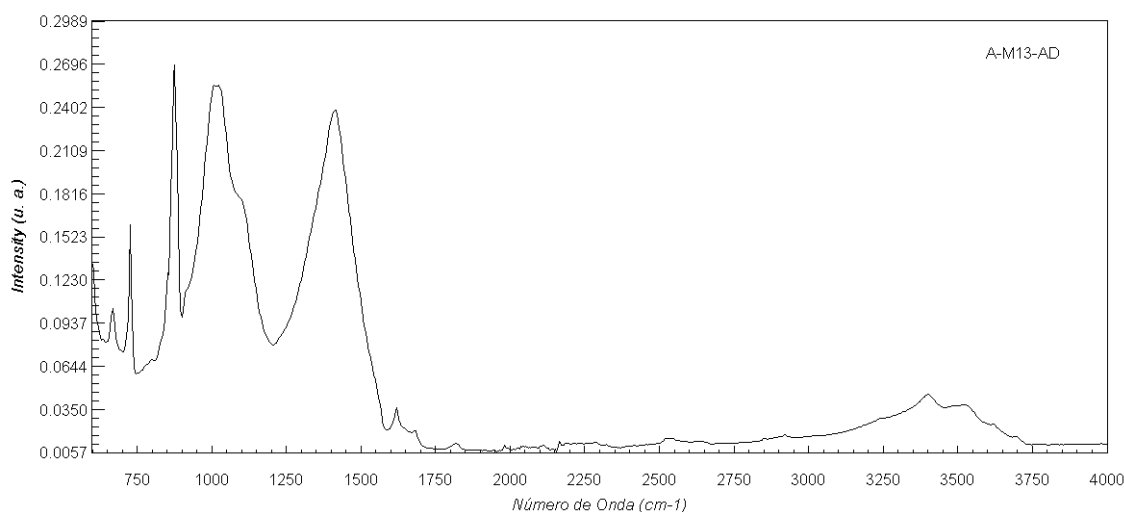


Figura 6.61.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 11.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.61	727, 873, 1415	Dolomita
	667, 1100, 1620, 1683, 3401, 3533	Yeso
	1023	Cuarzo

Tabla 29.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante FTIR-ATR de la muestra 11.

El análisis por DRX (Figura 6.62) manifiesta la existencia mayoritaria de dolomita con cantidades minoritarias de yeso y cuarzo.

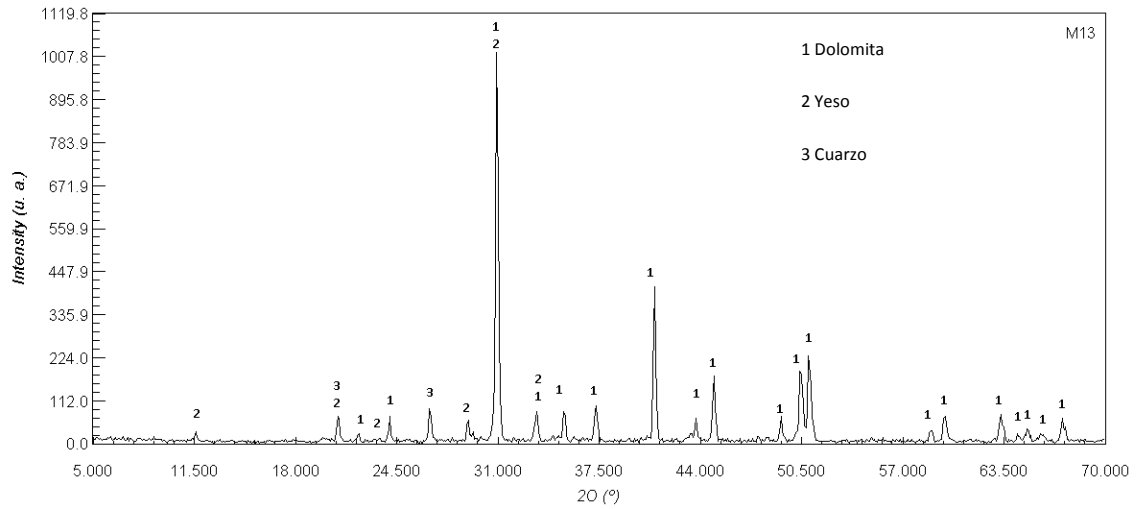


Figura 6.62.- Difractograma de rayos X de la muestra 11.

6.10.- Muestra 12

La muestra 12 corresponde a una serie de eflorescencias (Figura 5.11) recogidas debajo de la cruz de la muestra 4 (Figura 5.4). El análisis de la muestra mediante micro-Raman no se pudo realizar debido a la alta fluorescencia que presentaba.

El estudio de las citadas eflorescencias por FTRaman (Figura 6.63) pone de manifiesto las bandas de vibración características de dolomita y yeso como constituyentes de la roca no alterada y nitrata, nitro y epsomita como sales asociadas a nitratos y sulfatos que suponen un alto deterioro de la roca inicial (Tabla 30).

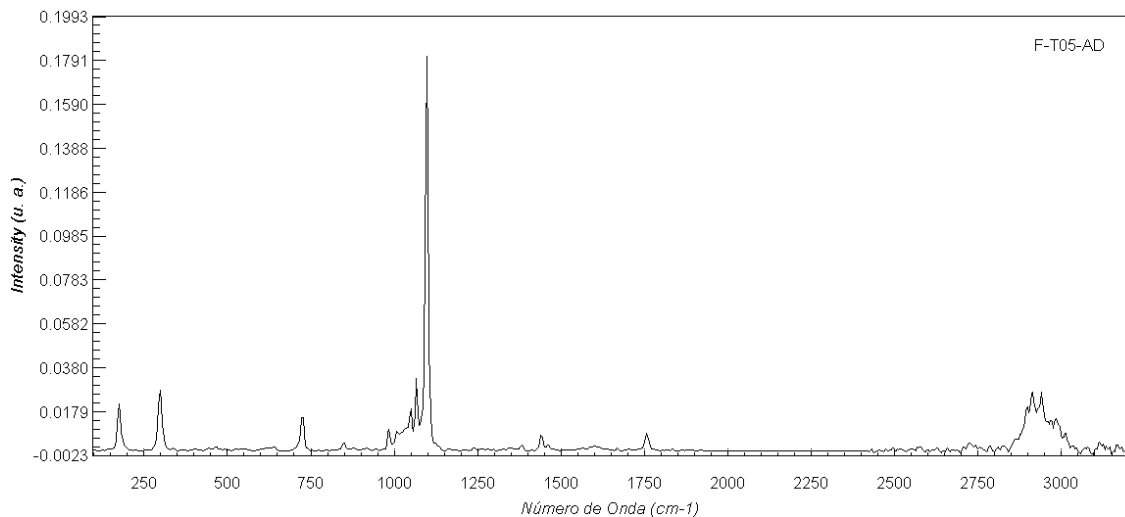


Figura 6.63.- Espectro FTRaman de la muestra 12: sales.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.63	174, 300, 727, 1099	Dolomita
	1052	Nitro
	727, 1068	Nitratina
	985, 2913, 2942, 2985	Epsomita
	1010	Yeso

Tabla 30.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante FTRaman de la muestra 12.

También se obtuvo un espectro FTIR-ATR de la muestra 12 (Figura 6.64) detectándose la presencia de dolomita, nitratina y epsomita (Tabla 31).

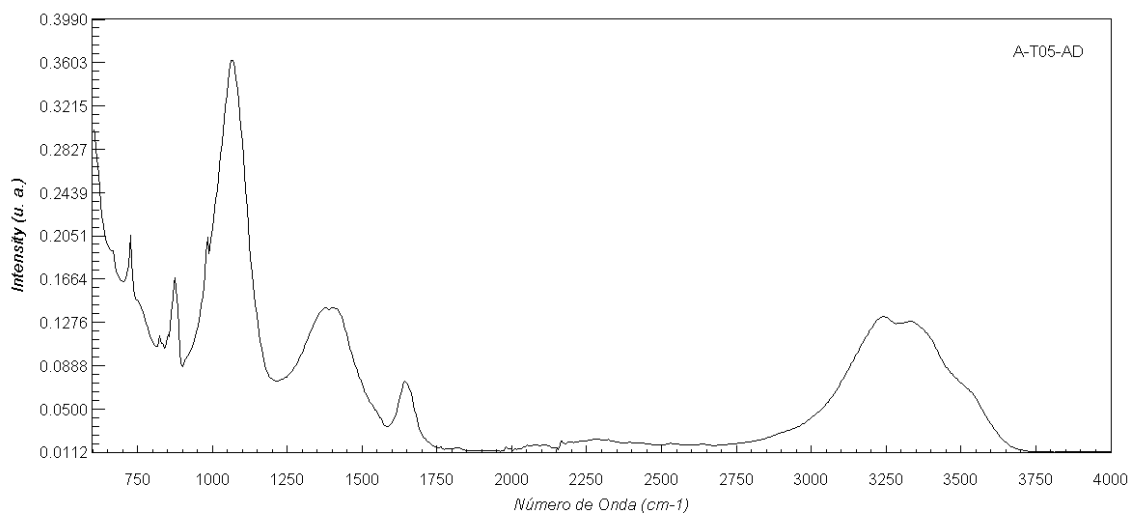


Figura 6.64.- Espectro FTIR-ATR de la muestra 12.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.64	406, 727, 874, 1406, 1425	Dolomita
	1066, 1375	Nitratina
	982, 3242, 3328	Epsomita

Tabla 31.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante FTIR-ATR de la muestra 12.

Además, se realizaron dos espectros de DRX de diferentes zonas (Figuras 6.65 y 6.66) detectándose la presencia de dolomita, yeso y cuarzo como constituyentes de la roca inicial y epsomita, hexahidrita, nitratina y nitro como sales que aparecen como consecuencia del ascenso por capilaridad del agua cargada de iones y la posterior cristalización de las citadas sales que provocan la alteración de la roca inicial.

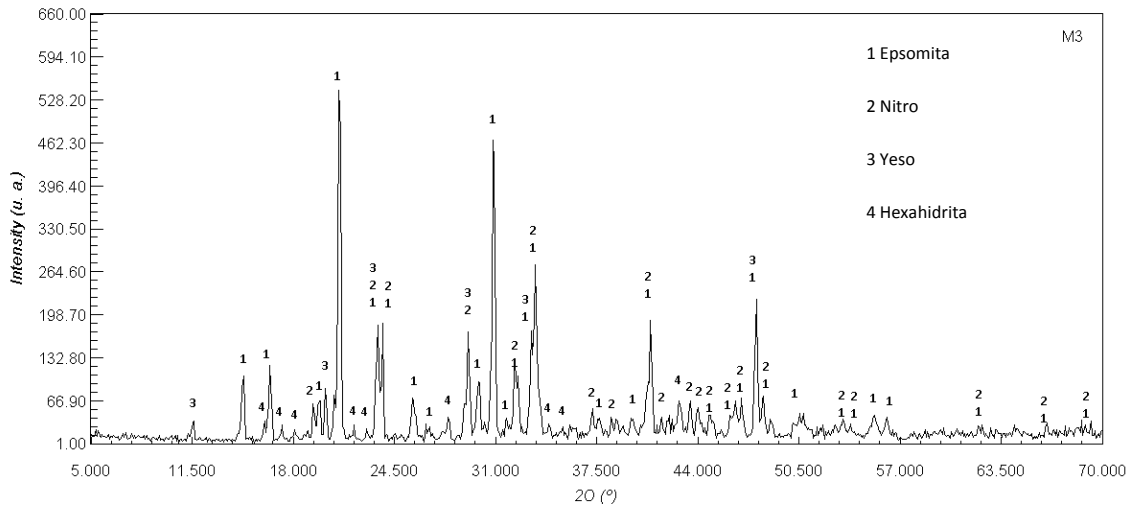


Figura 6.65.- Espectro DRX de la muestra 12

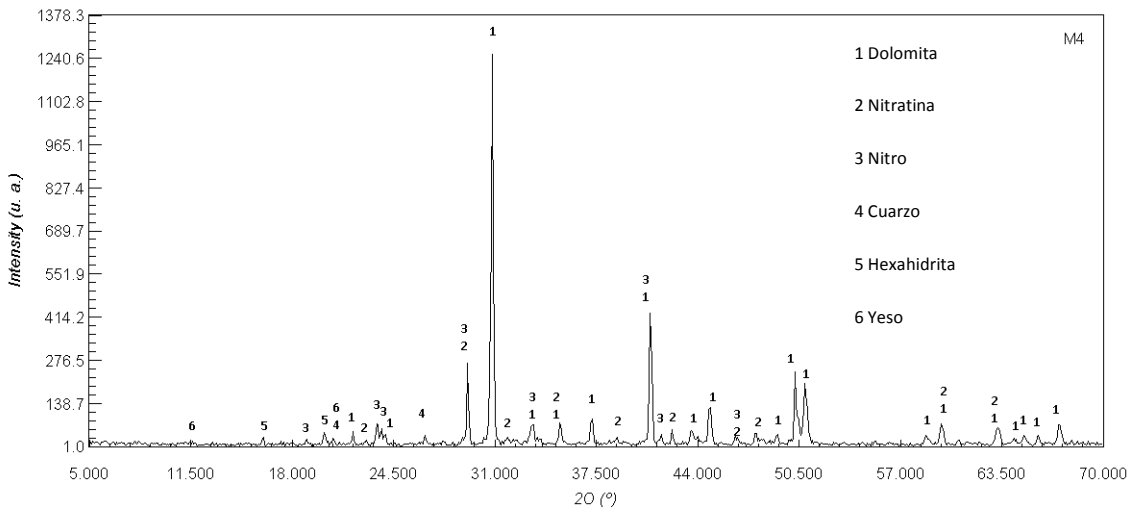


Figura 6.66.- Espectro DRX de la muestra 12.

En la Tabla 32 se muestran los diferentes compuestos encontrados en función de la técnica utilizada.

Mineral	DRX	FTIR-ATR	FTRaman
Epsomita	X	X	X
Nitro	X	-	X
Hexahidrita	X	-	-
Yeso	X	-	X
Dolomita	X	X	X
Nitratina	X	X	X
Cuarzo	X	-	-

Tabla 32.- Comparación de los resultados obtenidos en la identificación de los diferentes compuestos encontrados en función de la técnica utilizada en la muestra 12.

6.11.- Muestra 13

Esta muestra relativa a eflorescencias se recogió en la pared exterior de la Iglesia. El espectro FT-Raman realizado (Figura 6.67) muestra los modos de vibración correspondientes a nitro, epsomita y yeso, sales causantes del deterioro de la roca constitutiva de la Iglesia (Tabla 33).

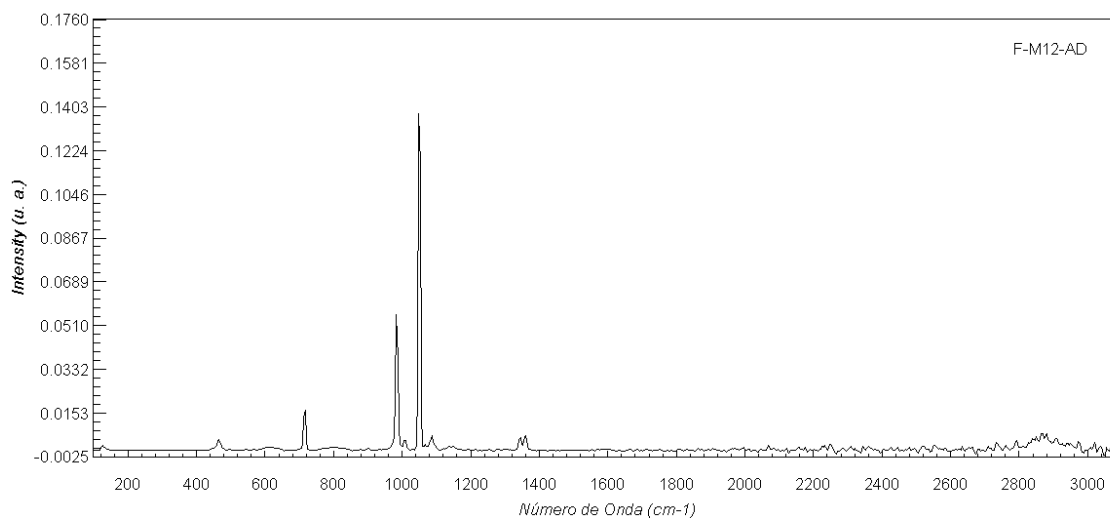


Figura 6.67.- Espectro FT-Raman correspondiente a la muestra 13.

Nombre	Número de Onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Figura 6.67	718, 1052, 1342, 1362	Nitro
	466, 985, 1087	Epsomita
	1010	Yeso

Tabla 33.- Asignación y atribución de los modos de vibración mediante FT-Raman de la muestra 13.

El estudio por DRX de la muestra 13 (Figura 6.68) revela la presencia de los compuestos nitro, hexahidrita y yeso, sales correspondientes a los productos de degradación de la roca inicial.

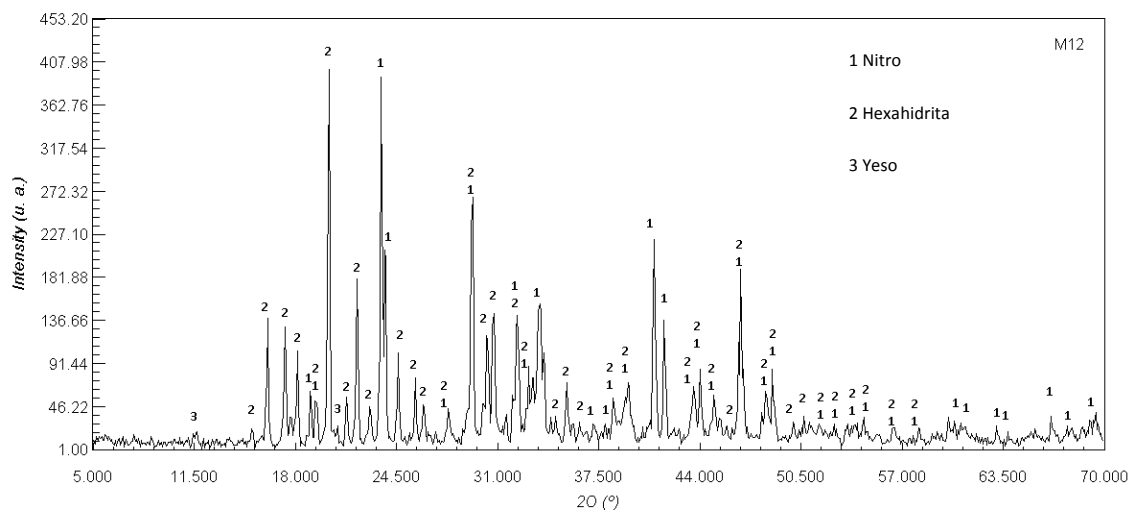


Figura 6.68.- Espectro de rayos X correspondiente a de la muestra 13.

7. Conclusiones

- 1) Se han analizado muestras de frescos, pinturas murales y esculturas de la Iglesia de la Santísima Trinidad de Segovia.
- 2) Se ha estudiado la constitución de la roca de la Iglesia así como las eflorescencias detectadas tanto en el interior como en el exterior de la Iglesia de la Santísima Trinidad.
- 3) Se han utilizado para su análisis tanto técnicas espectroscópicas (micro-Raman, FTIR-ATR) como difractométricas (DRX).
- 4) El análisis comparativo de las técnicas permite su complementariedad para la caracterización de las especies minerales que forman parte de pigmentos y sustratos así como la caracterización de las eflorescencias que causan el deterioro de la roca inicial necesitándose dos técnicas para una perfecta caracterización de las muestras.
- 5) Los pigmentos se detectan preferentemente con la utilización de la espectroscopía micro-Raman y FTIR-ATR mientras que los sustratos, morteros y eflorescencias se evidencian con FTIR-ATR y DRX.
- 6) Los pigmentos utilizados en la decoración de la Iglesia de la Santísima Trinidad son cinabrio, minio, hematites, litargirio, goethita, carbón, azurita, ftalocianina azul y goma laca.
- 7) Los sustratos de las pinturas murales están formados por carbonato cálcico sobre un mortero de arena y cal apagada.
- 8) La Iglesia de la Santísima Trinidad de Segovia está formada por una roca dolomítica cuyo componente principal es la dolomita con cantidades minoritarias de yeso y cuarzo.
- 9) Se han detectado nitratos (nitratina y nitro), sulfatos magnésicos hidratados (epsomita y hexahidrita) y sulfato cálcico (yeso) en forma de eflorescencias que provocan el deterioro de la dolomía constitutiva de la catedral.
- 10) Las eflorescencias se producen como consecuencia del ascenso capilar del agua con alto contenido salino, posiblemente, procedente del subsuelo y a la evaporación como mecanismos precursores de la precipitación de minerales sobre la superficie de las paredes de la Iglesia.
- 11) Las aguas cargadas de iones disueltos probablemente provengan de la contaminación de las aguas freáticas del acuífero sobre el que se encuentra la Iglesia debido a fertilizantes orgánicos y a vertidos y filtraciones de la red de alcantarillado.

Agradecimientos

A D. Carlos Sanz, restaurador, por las facilidades dadas para la recogida de muestras y la información facilitada relativa a la Iglesia de la Santísima Trinidad de Segovia.

A D. Aurelio Sanz Arranz por la colaboración prestada en el registro e interpretación de espectros.

8. Bibliografía

- [1] Biblioteca de espectros Ruff. <http://rruff.info/>
- [2] Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments, Ian M. Bell, Robin J.H. Clark, Peter J. Gibbs. <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>
- [3] Base de datos de pigmentos, A. C. Prieto Colorado, E. Fernández Sánchez, M. A. González Rebollo. <http://goya.fmc.cie.uva.es/>
- [4] Estudio y propuesta de conservación y restauración de los recubrimientos murales, decoración pictórica y relieves labrados en piedra del interior de la iglesia de la santísima trinidad. Segovia. Carlos Sanz Velasco.
- [5] H. G. M. Edwards, F. Rull, P. Vandenabeele, E. M. Newton, L. Moens, J. Medina and C. García. (2001). Mediaeval Pigments in the Monastery of San Baudelio, Spain: A Raman Spectroscopic Analysis. *Applied Spectroscopy*, 55(1), 71-76.
- [6] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, F. Rull Pérez and J. Medina García. (2001). Mediaeval cantorals in the Valladolid Biblioteca: FT-Raman spectroscopic study. *Analyst*, 126, 383-388.
- [7] Rull, F., Medina, J. y Sansano, A. (2002). La espectroscopia Raman aplicada al estudio de los manuscritos miniados: el Beato de Valcavado. Contribuciones al CD-multimedia editado por la Universidad de Valladolid. Director, Chema Sarmiento.
- [8] Jorge, S., Medina, J., Sansano, A., Rull, F. (2003). Estudio por micro-espectroscopía Raman de los pigmentos utilizados en los manuscritos de Santo Domingo de Silos. *Studia Silensia*, XXVI/II: 457-467.
- [9] Jorge Villar, S. E., Edwards, H. G. M., Medina, J. and Rull, F. (2006). Raman spectroscopic analysis of mediaeval wall paintings in the Palencia region, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37: 1078-1085.
- [10] Rull Pérez, F.; Edwards, H. G. M.; Rivas, A.; Drummond. (1999). L. Fourier transform Raman spectroscopic characterization of pigments in the mediaeval frescoes at convento de la Peregrina, Sahagún, León, Spain. Part 1-preliminary study. Ed. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, pp 301-305.
- [11] Obra colectiva: Historia del Arte de Castilla y León. Volumen IV. Ed. Ámbito. Valencia. 1994.
- [12] Rull, F., Edwards, H. G. M., Jorge, S, Medina, J. Newton, E.M. (1999). FT-Raman analysis of pigments from manuscripts of Santo Domingo de Silos (Spain). Poster. Georaman'99 4th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences. pp. 71. Valladolid (Spain).
- [13] Rull, F., Medina, J. Rivas, A., Alvarez, J. (1999). An IR and Raman Spectroscopic study of verdigris in mediaeval frescoes. Poster. Georaman'99 4th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences. pp. 72. Valladolid (Spain).
- [14] Rull, F., Medina, J. Merino, C., Edwards, H. G. M. (1999). A Raman, IR and XRD analysis of the frescoes of San Baudelio de Casillas (Soria) Spain. 4th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences (Georaman 99), 76.
- [15] Valle, A. del, Medina, J., Prada, A. de, Delgado, J. y Pérez, J. L. (2000). Estudio químico y mineralógico de la fachada de la estación de Valladolid. Estado actual y pautas de tratamiento. Poster. XX Reunión anual de la Sociedad Española de Mineralogía. A Coruña (Spain).
- [16] Rull, F., Medina, J., Sansano, A., Sánchez-Moral, S. y Soler, V. (2001). Estudio y caracterización de minerales de interés arqueológico en la cueva de Altamira por DRX, IR y Raman. XXI Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía, 24-A: 119-120.

- [17] Jorge, S., Medina, J., Sansano, A. y Rull, F. (2001). Estudio por micro-espectroscopía Raman de los pigmentos utilizados en los manuscritos de Santo Domingo de Silos. Comunicación oral. Congreso Internacional sobre la Abadía de Santo Domingo de Silos. Burgos (Spain).
- [18] Rull, F., Medina, J., Sansano, A., Lhomme, Th., Edwards, H.G.M. and Soler, V. (2002). A preliminary study of archaeological materials in Altamira (Spain) cave using XRD, IR and Raman techniques. Comunicación oral. 5th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences. GEORAMAN 2002. Acta Universitatis Carolinae- Geologica, 46 (1), pp 79. Prague (Czech Republic).
- [19] Rull, F., Jorge, S., Medina, J., Sansano, A. and Edwards, H.G.M. (2002). A Raman spectroscopic study of pigments in wall paintings from mediaeval churches in the north of Palencia (España). Poster. 5th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences. GEORAMAN 2002. Acta Universitatis Carolinae- Geologica, 46 (1), pp 78. Prague (Czech Republic).
- [20] Rull, F., Medina, J., Sansano, A. Sanz, A. (2008). Analysis by FT-Raman of gothic paints of the Chapel of the Treasure from Monastery of St. Bernard in Valbuena de Duero (Spain). *XXI International Conference on Raman Spectroscopy ICORS 2008*.
- [21] Rull, F.; Vegas, A.; Sansano, A.; Medina, J. (2009). A remote Raman system for automatic spectral analysis in art and archaeology. Comunicación oral. 5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. Bilbao (Spain).
- [22] Rull, F.; Edwards, H. G. M.; de Faria, D. L. A.; Medina, J. (2009). A Raman spectroscopy study of Altamira cave materials. Poster. 5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. Bilbao (Spain).
- [23] Rull, F.; Medina, J.; Sanz, A.; Sanz, C. (2010). Micro-Raman, FTIR and XRD análisis de pigmentos and substrates for the interior of the “Convento de la Peregrina”, León (Spain). Poster. 9th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences. GeoRaman 2010. Sydney (Australia).
- [24] Medina, J., Rull, F., Sanz, A., Sanz, C., Gázquez, F. (2013). Estudio mineralógico del deterioro del Trasaltar de la catedral de Burgos. Poster. XXXIII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía. Caravaca de la Cruz (Murcia).
- [25] Gázquez, F., Rull, F., Medina, J., Sanz, A., Sanz, C. (2013). Estudio mineralógico e isotópico del deterioro del Trasaltar de la catedral de Burgos. Comunicación oral. IX Congreso Ibérico y XI Congreso Nacional de Geoquímica. Soria.
- [26] Gázquez, F., Rull, F., Sanz, A., de las Heras, C., Prada, A., Lasheras, J. A., Medina, J., García-Castrillo, G. (2014). Caracterización de pigmentos en conchas (*Patella Vulgata*) utilizadas como utensilios pictóricos en el arte rupestre de la cueva de Altamira. IV Reunión Científica de Arqueomalacología de la Península Ibérica. Santander.
- [27] R. Fort, M.J. Varas, E. Pérez-Monserrat, C. Vázquez-Calvo. (2005). Hexahidrita-epsomita en el deterioro de piedra dolomítica del patrimonio arquitectónico. *Macla* 3, 77-79.