

Alteracions en les fulles de plata aplicades sobre fusta policromada d'època medieval

En molts retaules i talles d'època medieval hi trobem motius daurats i platejats fets per aplicació d'una fina fulla de metall. Quan el metall és plata, amb el temps apareix ennegrida o ha anat desapareixent deixant visible les capes de preparació de sota, sovint de to vermell terrós (bol), a no ser que hagi estat prou ben protegida de l'atmosfera mitjançant capes de vernís o resines. No obstant, tot i ser un fenomen que el tenim ben observat, no hi ha gaires estudis que descriguin els processos i productes que es produeixen. A partir de l'estudi analític de mostres de diverses peces de l'època, anem definint millor aquest fenomen i observant els diferents factors que hi influeixen. En aquest article es mostra un exemple i s'exposen alguns dels factors que intervenen en la degradació de la plata i els productes d'alteració que es produeixen.

Alterations in silver leaf applied on Medieval polychromed wood

In many Medieval altarpieces and wood carvings we can find golden and silver motifs, realized by the application of a thin metal leaf. In the case the metal is silver, over time it appears black or it disappears, leaving visible the preparation layers underneath, often an earthy red tone (bol), unless it was sufficiently well protected from the atmosphere through varnish or resin layers. Despite being a phenomenon which we have observed clearly, many studies describing the processes and generated products do not exist. Starting with the analytical study of samples of various pieces of the period, each time we better define the phenomenon and we observe the different factors affecting it. In this article an example is shown and some of the factors involved in the degradation of silver are being exposed, as well as the generated products of alteration.

Nati Salvadó i Cabré, Doctora en Química per la Universitat de Barcelona. Dpt. d'Enginyeria Química, EPSEVG, Universitat Politècnica de Catalunya, Vilanova i la Geltrú. *Doctor in Chemistry by the University of Barcelona. Dept. of Chemical Engineering, EPSEVG, Polytechnic University of Catalonia, Vilanova i la Geltrú.*
nativitat.salvado@upc.edu

Salvador Butí i Papiol, Doctora en Química per la Universitat de Barcelona. Dpt. d'Enginyeria Química, EPSEVG, Universitat Politècnica de Catalunya, Vilanova i la Geltrú. *Doctor in Chemistry by the University of Barcelona. Dept. of Chemical Engineering, EPSEVG, Polytechnic University of Catalonia, Vilanova i la Geltrú.*
salvador.butii@upc.edu

Trinitat Pradell i Cara, Doctora en Física per la Universitat de Barcelona. Grup d'Anàlisi de Materials de Patrimoni Cultural AMPC. Dpt. Física i Enginyeria Nuclear, ESAB, Universitat Politècnica de Catalunya, Castelldefels. *Doctor in Physics by the University of Barcelona. Group of Analysis of Materials of Cultural Heritage AMPC. Dept. Physics and Nuclear Engineering, ESAB, Polytechnic University of Catalonia, Castelldefels.*
trinitat.pradell@upc.edu



INTRODUCCIÓ

L'alteració de les fulles de plata utilitzades en fusta policromada en època medieval, bé sigui en talles o en retalles, per a simular armes, armadures, estris metàl·lics o or, recobrint-les amb resines, és un fenomen evident i molt generalitzat. Moltes vegades la plata ha desaparegut totalment i en el seu lloc es poden veure les coloracions de les preparacions, sovint vermelloses, del bol utilitzat.

Des d'un punt de vista químic s'accepta generalment que el procés d'alteració és causat per la formació de sulfur de plata, substància que dóna un aspecte ennegrit al metall. No obstant, hi ha molt pocs estudis fets i publicats sobre els mecanismes de corrosió de la plata i en tot cas parlen de monedes o objectes ornamentals. La plata utilitzada en obres d'art policromades, dipositada en làmines molt fines és, en molts aspectes, una situació molt diferent.¹

Després d'haver analitzat nombroses mostres de plata i plata colrada, hem pogut observar que els compostos d'alteració de la plata que es troben, tant si hi ha com no restes de plata metàl·lica, no són exclusivament sulfurs, sinó que també, i de forma més abundant i fins i tot exclusiva en algun cas, hi apareixen clorurs. Això ens ha animat a fer un estudi més aprofundit i sistemàtic del tema, per tal

Imatge de la talla de sant Joan d'Arties
(Fotografia: CRBMC).

d'aportar dades que ens puguin explicar els mecanismes químics i físics que produeixen aquestes alteracions tan freqüents a les fulles de plata en la pintura antiga.

ALTERACIONS EN LES FULLES DE PLATA APLICADES SOBRE FUSTA POLICROMADA D'ÈPOCA MEDIEVAL

Les fulles de plata es troben dipositades sobre diversos materials amb l'ajuda de substàncies adhesives. Sovint estan aplicades sobre un bol, tot i que, algunes vegades, l'adhesiu està directament en contacte amb la capa de preparació, normalment de guix amb cola animal. La conservació de les làmines de plata està molt relacionada amb el contacte que aquestes tenen amb l'atmosfera. En el cas que estiguin protegides per una capa de pintura o una capa de coladura ben conservada, la làmina de plata pot estar en bon estat de conservació. En el cas que el vernís o la coladura hagin desaparegut i s'hagi produït contacte amb l'aire a través d'una clivella, la plata metàl·lica ha desaparegut i només queden, tot i que no sempre, els productes d'alteració. En aquests productes d'alteració la substància que predomina és el clorur de plata.

El procés d'oxidació de la làmina de plata comporta el pas de la plata metàl·lica a plata (I) per l'acció de l'atmosfera i en aquest pas, és necessària la intervenció de l'oxigen. L'elevada capacitat de reacció de la plata (I) amb els sul-

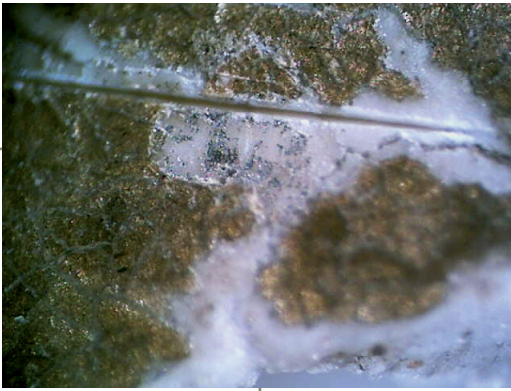
¹ D. THOMPSON, *The Materials of Medieval Painting*, Nova York: Dover Publications, 1956; F. BRUNELLO, *Cennino Cennini, Il Libro dell'Arte*, Vicenza: Neri Pozza, 1997; T. GRAEDEL, "Corrosion Mechanism for Silver Exposed to the Atmosphere". *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), p.1963-1970; C. LEYGRAF, T. GRAEDEL, *Atmospheric Corrosion*, Nova Jersey: Electrochemical Society Series, Inc. Pennington, 2000.



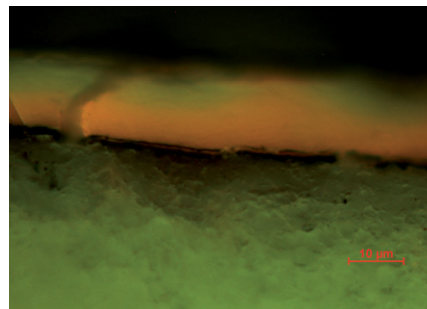
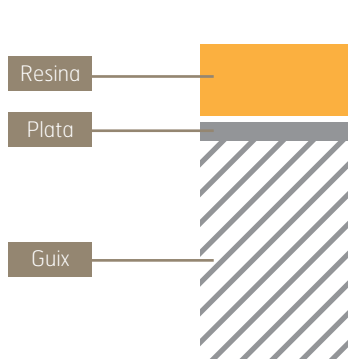
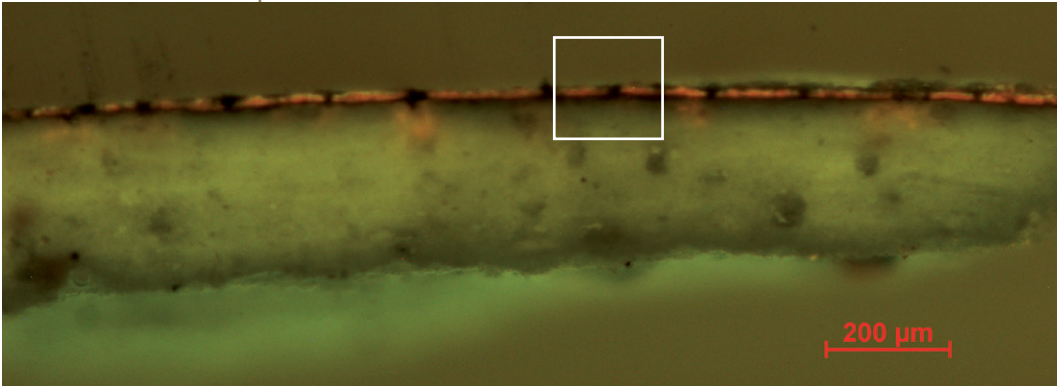
² H. ANKERSMIT, N. TENNENT, S. WATTA, "Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide in the Museum Environment-Part 1", *Atmospheric Environment*, 29 (2005), p. 695-707.

furs i la gran estabilitat dels clorurs i òxids de plata, condicionen la formació dels diferents compostos. La formació de clorurs i sulfurs necessita de la presència a l'atmosfera de substàncies com el sulfur d'hidrogen, sulfur de carbonil i clorurs, principalment el de sodi. Aquestes substàncies formen part, en concentracions variables i proporcions

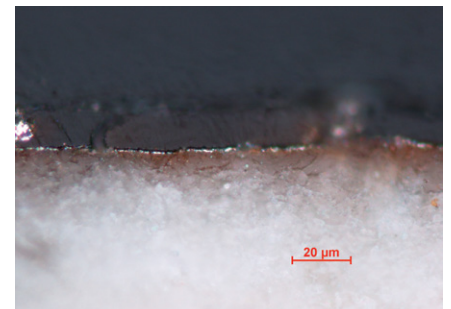
diverses, de l'atmosfera dels museus² i provenen principalment de la descomposició de la matèria viva en el cas de les que contenen sofre i de l'esprai marí pel que fa als clorurs. El clor i el sofre també es troben en els materials que s'utilitzen com a adhesius, com el rovell d'ou o les colles animals.



[1] Imatge de la talla de sant Joan d'Arties i detall de la mateixa, on es poden veure els motius lineals de color negre. Imatge de microscòpia òptica de la superfície de la mostra. Imatge de microscòpia òptica d'una secció polida de la mostra obtinguda per fluorescència amb llum UV i ampliació de la mateixa. Es poden veure destacades les capes de vernís. Imatge de microscòpia òptica amb llum visible de la mateixa secció on es pot veure la làmina de plata (Fotografies: CRBMC i AMPC).



MO (Imatge de fluorescència)



OM (Imatge de camp clar)

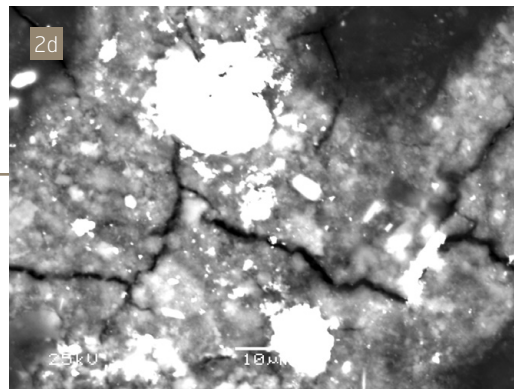
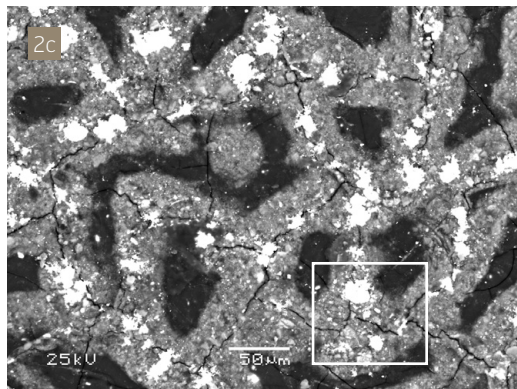
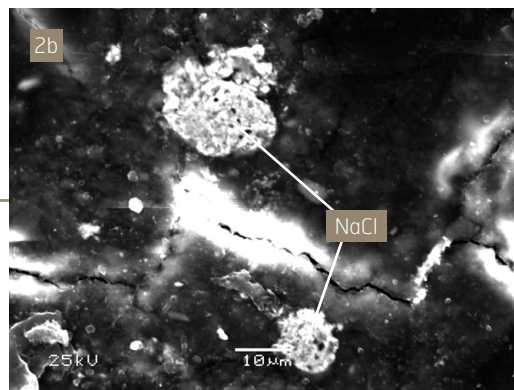
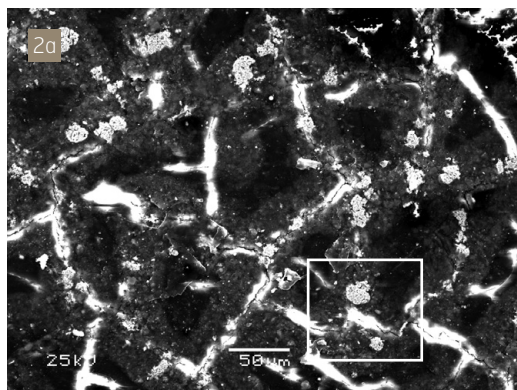
Es detecten clorurs de plata tant a les clivelles, on poden créixer més fàcilment, com a les zones de contacte entre les làmines de plata i l'adhesiu. En aquestes zones, la presència de clorurs únicament es pot explicar a partir dels materials que formen els propis adhesius o les capes de preparació.

Utilitzant tècniques analítiques com la micro-difracció de raigs X amb llum sincrotró, ha estat possible relacionar el clorur de plata que es produeix amb l'estructura cristal·lina de clorargirita i la de sulfur de plata amb la d'acantita i argentita en diferents mostres. En aquest cas, s'ha pogut detectar la presència de substàncies intermèdies en el mecanisme de formació, com el Ag₂S.³ Actualment s'estan realitzant estudis per a veure si es poden detectar alguns òxids de plata, ja que per les tècniques utilitzades fins ara no és possible, probablement, per la seva naturalesa amorfa.

La formació de cristalls de clorur de plata a les clivelles i a la part inferior de les làmines de plata, comporta l'aparició de tensions, ja que en créixer els cristalls ocupen més espai i pressionen tot el seu entorn produint trencament a les zones més febles. Contràriament, la presència d'altres compostos de reacció com els carboxilats de calci, queden molt més diluïts en la massa de l'adhesiu i tenen un efecte molt menor sobre l'estabilitat de les làmines de plata.

Presentem un exemple d'alteració de plata en una talla de sant Joan, restaurada fa uns anys, procedent de l'església de Santa Maria d'Arties a la Val d'Aran. La imatge està recoberta d'una làmina fina de plata, sobre la qual hi ha aplicades algunes capes de vernís que li donen una coloració daurada. Les anàlisis realitzades indiquen que l'adhesiu utilitzat per a fixar la làmina de plata sobre la capa de preparació va ser rovell d'ou. En aquesta zona s'ha detectat,

³R. GUAN, Yu YD, "A TEM Study of Ag₂S Formed in the Early Stage Sulfidization of Silver", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24 (1990), p. 869-872.



Imatges de microscòpia electrònica de la superfície de la mostra. Les imatges 2b i 2d són ampliacions de les 2a i 2c respectivament. Es pot veure les eflorescències de clorur de plata. Les imatges 2a i 2b han estat obtingudes d'electrons secundaris i les 2c i 2d d'electrons retrodispersats (Fotografies: AMPC).

negres que li ofereixen una protecció addicional. A la figura 1 es poden veure imatges obtingudes per microscòpia òptica amb diverses il·luminacions, que permeten observar la disposició de la làmina de plata sobre una capa de preparació de guix i les capes de vernís que li ofereixen protecció, a la vegada que li donen la coloració grogosa que fa que la imatge sembli daurada **1**. A la superfície, si seguim la línia de les clivelles, es poden observar unes eflorescències **2** que, analitzades per SEM-EDS i difracció de raigs X, s'ha vist que estaven formades majoritàriament per clorur de plata.

utilitzant les tècniques de microespectroscòpia d'infraroig i de difracció de raigs X, la presència de carboxilats de calci i d'oxalats de calci. Aquestes substàncies provenen de l'alteració de l'adhesiu i de la reacció de substàncies que es van produint a conseqüència d'aquesta alteració, com per exemple la reacció entre els àcids grassos lliures i els ions calci provinents del guix de la capa de preparació.⁴

En el conjunt d'imatges de microscòpia electrònica que es poden veure a la figura 3, es pot observar clarament com, en el punt de contacte d'una clivella amb la làmina de plata, es produeixen cristalls de clorur de plata **3**. Aquestes imatges han estat obtingudes amb un microscopi electrònic de rastreig (SEM-EDS) JEOL JSM-840, amb micro-

La làmina de plata es troba més o menys alterada dependent de l'estat de la coladura i de la presència de motius

Imatges de microscòpia electrònica d'una secció polida de la mostra.

[3a] S'observa una zona de la làmina de plata on hi ha una clivella per on pot penetrar l'aire.

[3b] Ampliació de la zona on la clivella entra en contacte amb la làmina de plata. En aquest punt es pot observar la formació de cristalls de clorur de plata.

[3c] A la imatge es poden veure cristalls de clorur de plata creixent cap a l'exterior per una clivella.

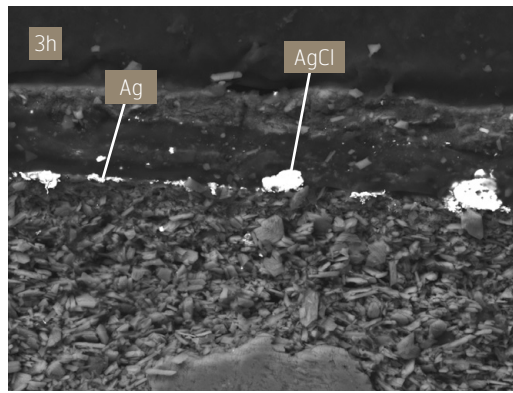
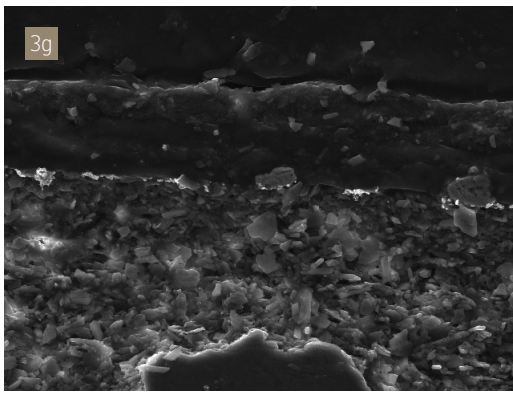
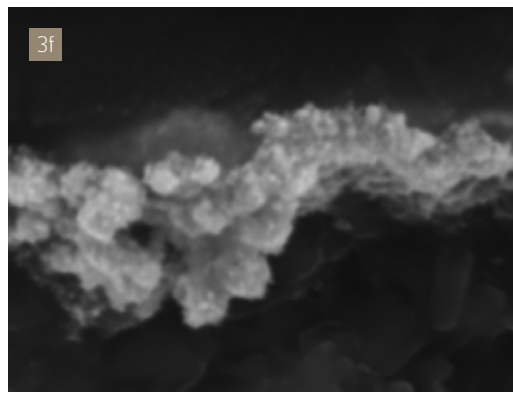
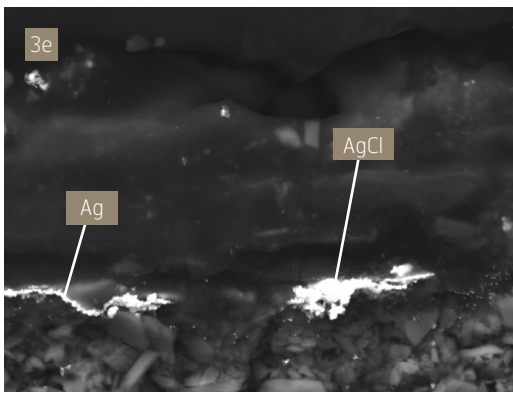
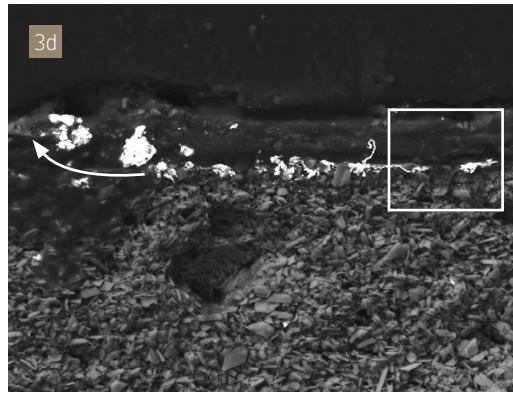
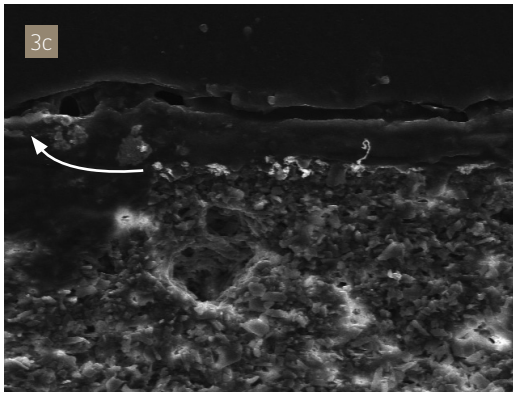
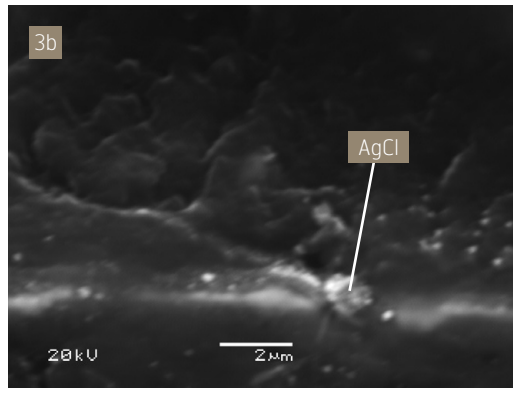
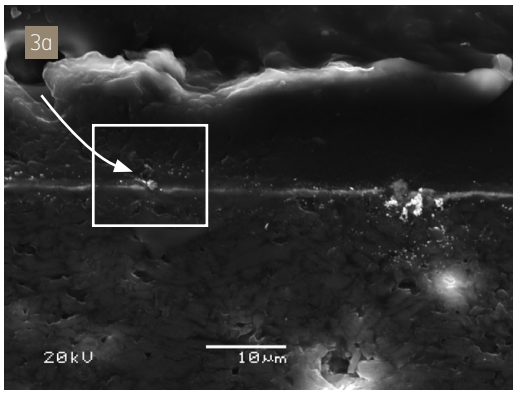
[3d] Correspon a la mateixa imatge anterior, obtinguda d'electrons retrodispersats, per a mostrar amb més brillantor les zones que contenen plata.

[3e] Imatge obtinguda amb electrons retrodispersats d'una zona marcada amb un requadre a la imatge d, on es pot observar la làmina de plata inalterada i una zona propera on s'estan formant cristalls de clorur de plata.

[3f] Ampliació de la imatge anterior obtinguda d'electrons secundaris.

[3g] Imatge d'electrons secundaris d'una zona de la mostra, on la làmina de plata està molt protegida i inalterada, encara que ja es pot observar la presència de formacions cristal·lines de clorurs de plata. [3h] Correspon a la imatge anterior obtinguda d'electrons retrodispersats (Fotografies: AMPC).

⁴ N. SALVADÓ, S. BUTÍ, J. NICHOLSON, H. EMERICH, A. LABRADOR, T. PRADELL, "Identification of Reaction Compounds in Micrometric Layers from Gothic Paintings Using Combined SR-XRD and SR-FTIR", *Talanta*, 79 (2009), p. 419-428.



analitzador EDS Link AN1000EDS/PCXA LINK. 25keV, 1nA i detector d'electrons secundaris i de retrodispersats.

A la figura 3 també es pot observar com aquests cristalls poden créixer i aflorar a la superfície en els punts on la

capa de vernís està malmesa. No obstant això, en el cas que la capa protectora estigui fent encara el seu paper, circumstància que en l'obra presentada es dona per sota de la línia negra que perfila el seient (negre de carbó), la làmina de plata es pot conservar en el seu estat de metall.

⁵ N. SALVADÓ, S. BUTÍ, A. LABRADOR, G. CINQUE, H. EMERICH, T. PRADELL, "SR-XRD and SR-FTIR Study of the Alteration of Silver Foils in Medieval Paintings", *Anal. Bioanal. Chem.* Accepted, on line: November (2010).

En aquestes zones també es detecta la presència de cristalls de clorurs de plata. A les clivelles també s'ha detectat la presència de sulfurs.

S'han realitzat anàlisis de diverses obres d'art d'època medieval amb recobriments de plata, tant en talles i motlures com en superfícies planes dels retaules i els resultats estan en concordança amb els presentats a l'exemple. Per tant, i amb les dades que disposem fins a l'actualitat, podem dir que el material d'alteració més freqüent de les làmines de plata és el clorur de plata en la seva forma de clorargirita, encara que també es detecta la presència de sulfurs. Tot i això, en el cas que la làmina de plata estigui ben protegida, l'únic material que hem pogut detectar és el clorur de plata.

El clorur de plata és de color blanc però, per l'acció de la llum, produeix fines partícules de plata metàl·lica que, possiblement, són les responsables de la coloració ennegrida que algunes vegades presenta la superfície.⁵

AGRAÏMENTS

A TdART Restauració, per la seva col·laboració i per a permetre la presa de mostres.

Per a la recerca, els autors reben suport del *Ministerio de Ciencia e Innovación*, projecte "HAR2009-10790 sub-programa arte".