

castiella 9. Doy John archbp de Santiago capalla mayor del Rey . 7 chanceler del Rey



Carmen Martín de Hijas

Marián del Egido

Elena González

(Instituto del Patrimonio Cultural de España, IPCE)

INTRODUCCIÓN

Los privilegios son los documentos más solemnes de las cancillerías reales. Existe una amplia colección de pergaminos remitidos al IPCE desde noviembre de 2006 por el Archivo Municipal de Toledo para su análisis y restauración.

La denominación de privilegio rodado viene dada por el signo real en forma circular o de rueda con un símbolo y una leyenda. La rueda leonesa consta de un león pasante, mientras que la castellana sólo de una cruz. En ambos casos, aparecen dos círculos concéntricos con una leyenda en la que se expresa el nombre del rey. Se trata en todo caso de documentos de gran formato, escritos sobre pergamino, de excelente factura y ornamentados con letras capitales e ilustraciones en la rueda.

A partir del siglo XIII la rueda real se complica y se hace más aparatosa, con tres círculos concéntricos. En el interior el nombre del rey, acompañado de una cruz y cuatro cuarteles con castillos y leones, (símbolos del reino de Castilla y León), en el segundo círculo la leyenda del rey y en el círculo exterior la confirmación del mayordomo real.

El Servicio de Laboratorios del IPCE realizó el análisis de tres privilegios que se encuentran en el marco del siglo XIV (1333, 1351 y 1371). Para ello se han utilizado métodos que respetan la naturaleza física y química de la obra. El análisis se ha orientado a la caracterización de los materiales que los conforman (soportes, tintas y pigmentos), así como de elementos añadidos como los sellos pendientes.

Se han empleado técnicas como la microscopía óptica, tests microquímicos (para determinar el soporte) y la microscopía electrónica de barrido -microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX)- que, junto con la espectrometría de fluorescencia de rayos X (EDXRF), nos permiten caracterizar elementalmente los componentes inorgánicos del material documental. Todos estos resultados proveen de un amplio conocimiento de los materiales y técnicas de elaboración de estos importantes documentos. En la siguiente tabla se recogen características de los tres privilegios analizados.

TÍTULO	FECHA	MEDIDAS	OBSERVACIONES
Privilegio Rodado de Alfonso XI	1333, marzo, 18. Valladolid	68 x 62 cm.	Privilegio rodado con sello de plomo.
Privilegio de Pedro I	1351, noviembre, 15. Valladolid	43 x 36 cm.	Privilegio con iniciales y palabras miniadas. Presenta desgarros cubiertos con celofán.
Privilegio Rodado de Enrique II	1371, septiembre, 20. Toro.	56 x 60 cm.	Privilegio rodado con sello de plomo y letras miniadas. Mal estado de conservación.

Tabla 1. Características de los privilegios analizados

1. TÉCNICAS ANALÍTICAS

1.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS ENLACES Y ESTUDIO MORFOLÓGICO DEL DOCUMENTO

Se realiza mediante técnicas como la microscopía óptica y los tests microquímicos. Las secciones estratigráficas transversales pulimentadas de las muestras se observan con un microscopio óptico Olympus BX51, provisto de luz reflejada y polarizada e iluminación UV. Los componentes translúcidos de las capas, como pueden ser barnices o veladuras, son caracterizados con la lámpara de Wood. Con esta técnica se realiza también el estudio morfológico de las secciones longitudinales de las fibras que componen los enlaces unidos al sello.

1.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES INORGÁNICOS

Se realiza por medio de dos técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido–microanálisis por dispersión de rayos X (SEM-EDX)¹

Permite determinar las mezclas de pigmentos y la superposición de los estratos. Se hace por medio del microanálisis de las preparaciones estratigráficas por dispersión de energías de rayos X. El equipo es un Oxford Link Pentafet, acoplado a un microscopio electrónico de barrido Jeol-5800. Las muestras se preparan previamente con un fino depósito superficial de carbono. Se realizan los análisis puntuales y mapas digitales de la distribución de los elementos presentes a partir de imágenes obtenidas con electrones retrodispersados.

- Espectrometría de fluorescencia de rayos X (EDXRF)

El equipo de Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energías (EDXRF) del I.P.C.E es portátil y está compuesto por un tubo de rayos X con ánodo de paladio y su controlador, un detector Si-PIN, y un conversor analógico-digital (ADC) que envía los datos al ordenador.

El haz de rayos X generado por el tubo de rayos X, al incidir sobre la zona de análisis, excita los átomos que la componen. Este equipo de fluorescencia de rayos X proporciona información de los elementos inorgánicos presentes, cuyo peso atómico sea mayor que el del silicio.

El análisis se ejecutó fijando un potencial de excitación de 20 kV, una intensidad de corriente de 70 μ A y un tiempo de medida 150 s por zona, manteniendo una distancia fija entre documento y detector de aproximadamente 1 cm.

1.3. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Los privilegios se colocaron entre marcos de paspartú, fijados con pinzas en ambos lados, siempre respetando la obra, y cuidando que el sello no provoque ningún tipo de tensión en el documento, es decir, que no cuelgue al aire. De este modo, llevamos a cabo el análisis sin toma de muestra y sin contacto alguno del dispositivo con el documento (Fig 1).

El objetivo de analizar estos tres privilegios de la colección traída al IPCE es caracterizar sus materiales

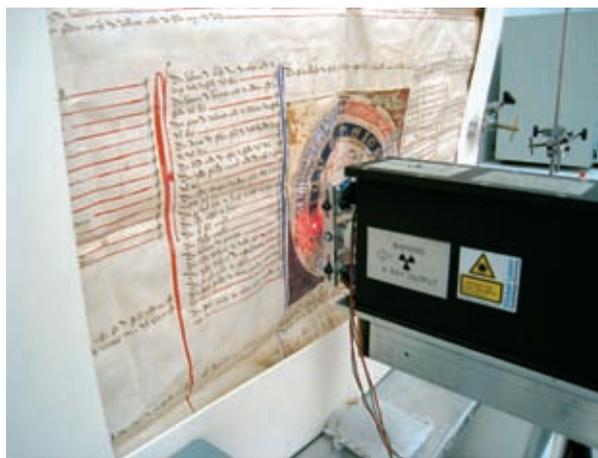


Figura 1: Disposición del documento durante el proceso de análisis con EDXRF

constitutivos, dado que en el proceso de hidratación al que posiblemente sean sometidos para que pierdan su rigidez, podrían modificarse. Por tanto es necesario identificar estos materiales, y así saber la solubilidad que presentan, para que el restaurador posteriormente siga una metodología u otra, bien sea introduciendo el documento en un medio líquido, si los materiales no son solubles, o introduciéndolo en una cámara de humectación, si el resultado fuese el contrario. Realizando un amplio barrido de las obras obtenemos una visión amplia de la composición de los pigmentos, tintas y soportes utilizados en los documentos, además de ratificar datos, minimizando así errores que pudieran producirse.



(a)

Figura 2: Imagen de las ruedas de Enrique II (a) y Alfonso XI (b) con los puntos de análisis con EDXRF señalados

(b)

En la siguiente figura (Fig. 2) se muestran los puntos de análisis realizados en las ruedas de dos de los tres privilegios sujetos a estudio.

2. RESULTADOS

2.1. ESTUDIO DE LOS ENLACES DEL SELLO

Para el análisis de las fibras es necesario limpiarlas y separarlas lo más unitariamente posible sobre un portaobjetos, poner el reactivo adecuado y cubrirlas con un cubreobjetos, eliminando el aire, para su posterior observación al microscopio.

Todos los privilegios presentan las mismas características morfológicas en el análisis de sus enlaces, filamentos casi transparentes y sin torsiones, específicos de la seda (Fig. 3).

2.2. ESTUDIO DE MATERIALES

Mediante EDXRF se ha analizado el soporte, señal de fondo constante, que aparecerá en todos los espectros de tintas, pigmentos y sellos (Fig. 4). Este análisis ha detectado calcio, y potasio, así como algunos elementos minoritarios como es el caso del cloro. Todos estos elementos son comunes en la composición de los pergaminos, y tienen su origen en su proceso de elaboración, ya que estas pieles

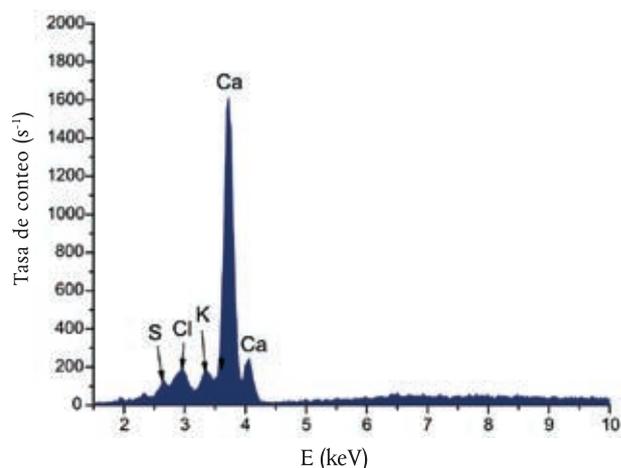


Figura 4: Espectro EDXRF correspondiente al pergamino

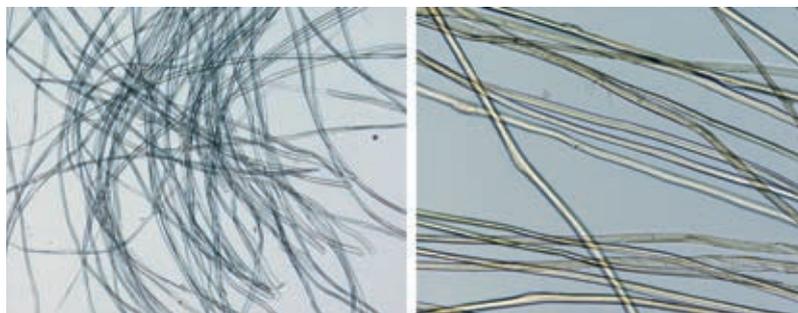
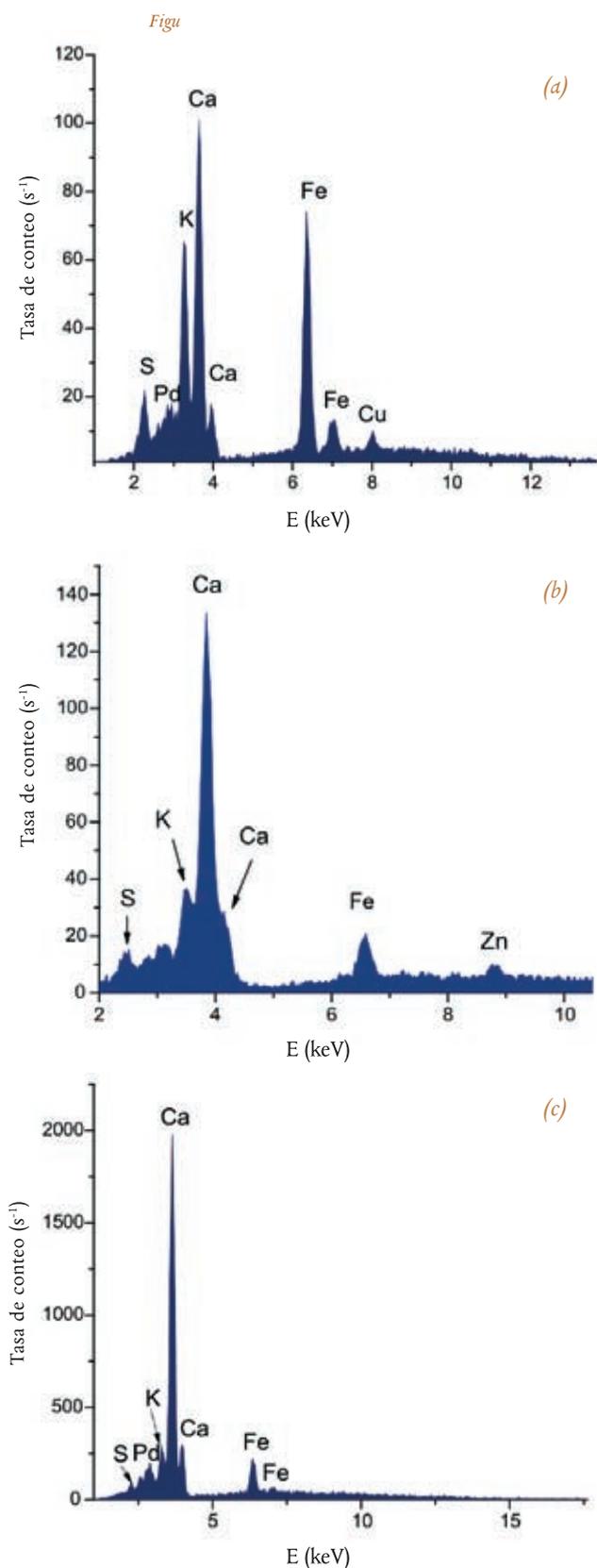


Figura 3: Imagen de las fibras de los enlaces obtenidas mediante microscopía óptica.



eran sometidas a una depilación por medio de cal, un desengrase y secado, para ser posteriormente raspadas y alisadas.

Las tintas utilizadas no poseen la misma composición en todos los documentos. Así, en el privilegio de Pedro I (Fig. 5a) encontramos hierro y cinc, en el caso del privilegio rodado de Alfonso XI (Fig. 5c) la tinta sepia utilizada posee únicamente hierro, y por último en el privilegio rodado de Enrique II (Fig. 5b) encontramos hierro y un poco de cobre. Todo esto sugiere la utilización de tintas de origen metalogénico residiendo su diferencia en las sales metálicas que las componen. Estas tintas proceden de un extracto vegetal rico en taninos que, al mezclarse con las diferentes sales adquieren una tonalidad negra. El potasio presente en los espectros EDXRF proviene del aglutinante del material constituyente de las tintas, que generalmente se compone de goma arábiga, que tiene asociados polisacáridos con potasio.

En los dorados existentes en dos de los privilegios analizados (Enrique II y Pedro I, pues en el de Alfonso XI no existen zonas doradas) se detectan elementos como azufre, potasio, calcio, manganeso, hierro, plomo y oro (Fig. 6). El oro proviene de la utilización de pan de oro para la decoración, ya sea de la rueda central, del crismón o de algunas palabras del privilegio. La aplicación de este pan de oro se solía realizar sobre una base de yeso, lo que explicaría la presencia del azufre y calcio en la zona. La aparición de plomo en el privilegio de Enrique II sugiere la utilización de albayalde que, junto con el yeso constituirían la preparación del dorado, esto se muestra en las microfotografías y en los microanálisis por dispersión de rayos X (SEM-EDX) de las micromuestras tomadas de este documento, que se expondrán posteriormente. Elementos presentes como el manganeso y hierro pueden proceder de tinta utilizada en el dibujo previo de la rueda o letras del texto.

Las zonas verdes analizadas indican la utilización de una sal de cobre como pigmento, pudiéndose tratar de malaquita o verdigrís. La presencia de plomo es compatible con el uso de albayalde con el fin de obtener la tonalidad deseada. El calcio es aportación del fondo y el hierro del dibujo previo. En el caso de las tonalidades azules los espectros EDXRF sugieren la utilización de pigmentos cuyo componente principal es el cobre, posiblemente azurita (hidroxicarbonato de cobre), matizado con albayalde debido a presencia de plomo.

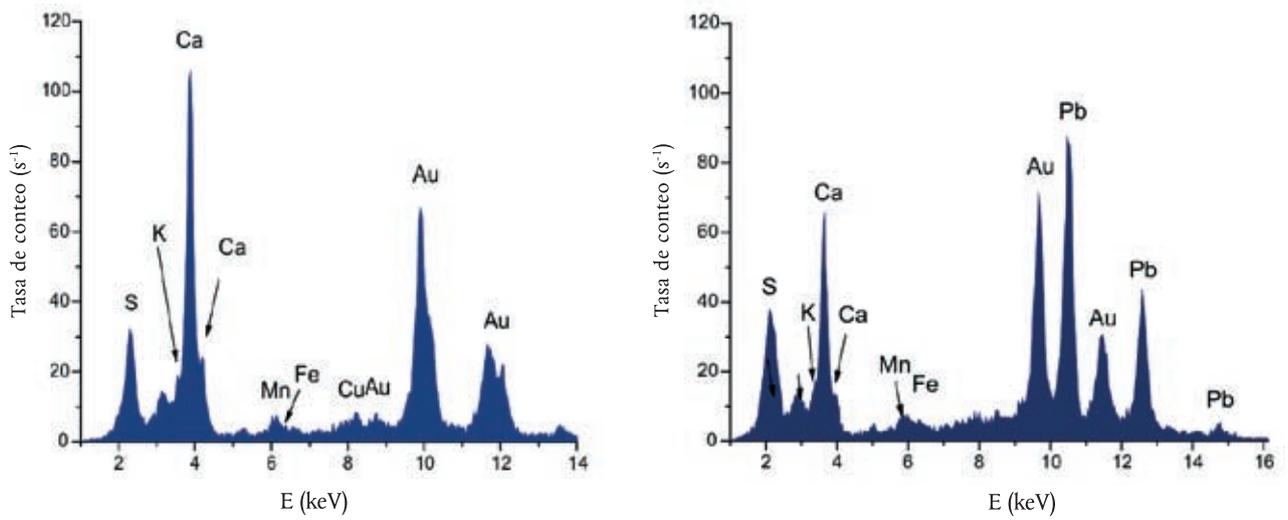


Figura 6.- Espectros EDXRF de los dorados; (a) Privilegio de Pedro I; Privilegio rodado de Enrique II

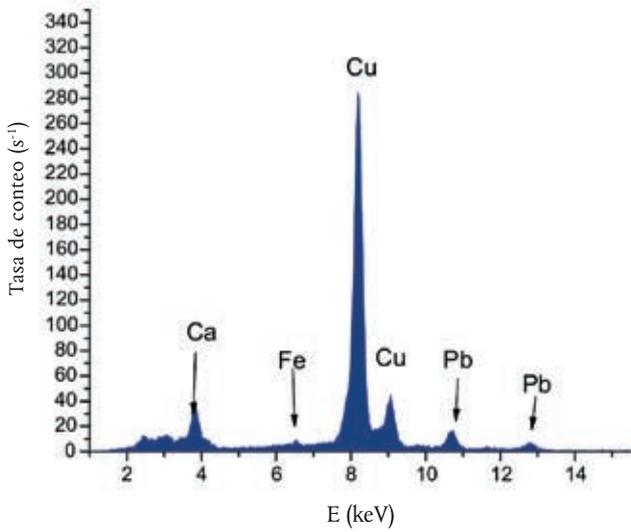


Figura 7: Espectros EDXRF zonas verdes

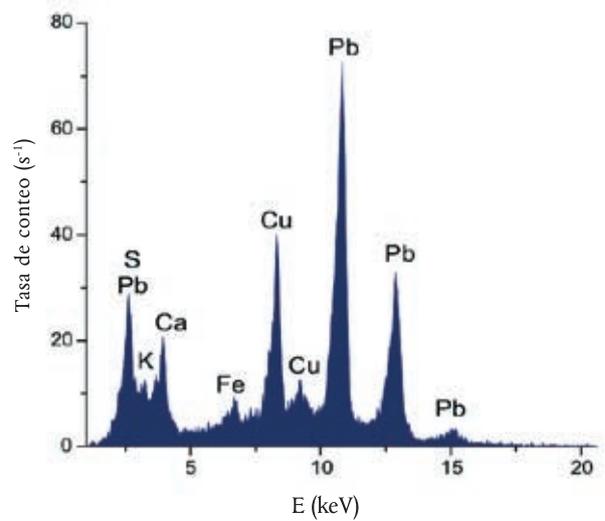
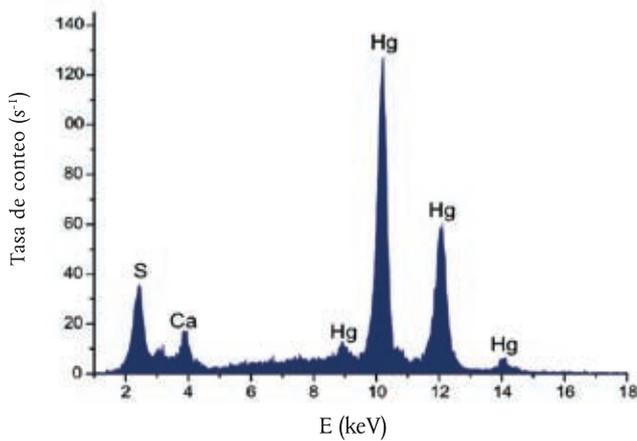


Figura 8: Espectro EDXRF zonas azules



< Figura 9: Espectro EDXRF correspondiente a las zonas rojas

En el caso de los rojos los espectros se caracterizan por la presencia de mercurio que, junto con el azufre indica la posible utilización de cinabrio o bermellón (Fig. 9).

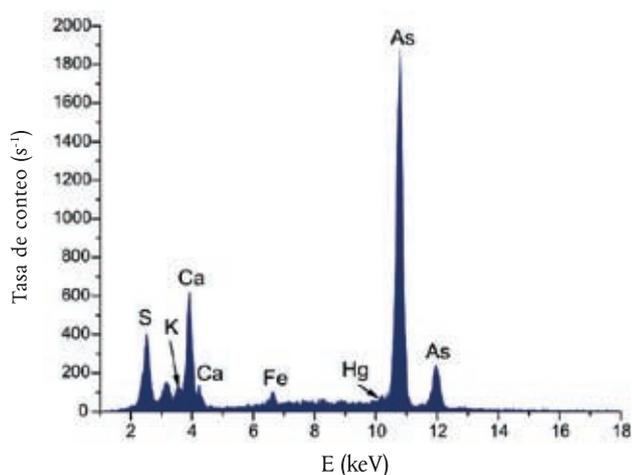


Figura 10: Espectro EDXRF zonas amarillas y pardas

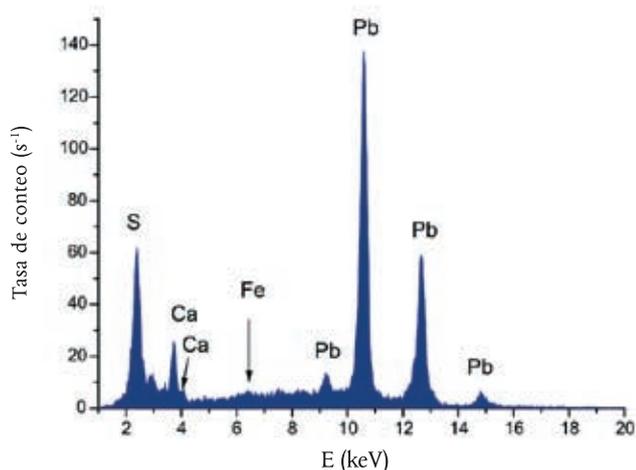


Figura 11: Espectro EDXRF de la zona anaranjada del privilegio de Pedro

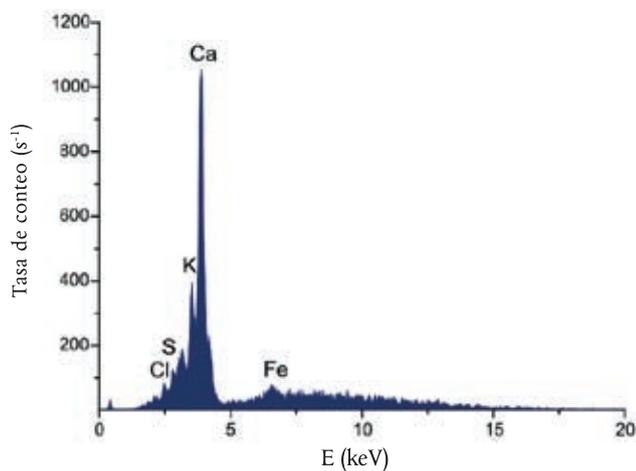


Figura 12: Espectro EDXRF del color violeta del privilegio de Enrique II

Los tonos amarillos y pardos (Fig. 10) presentan un espectro EDXRF con arsénico, lo que sugiere la utilización de oropimente o amarillo real, compuesto de arsénico y azufre, de color amarillo claro y textura laminar o fibrosa. El mercurio detectado proviene probablemente del rojo colindante con este pigmento.

En el privilegio de Pedro I encontramos una tonalidad anaranjada, que no se observa en ninguno de los otros documentos, siendo su espectro el mostrado en la figura 11. La presencia de plomo en la zona es compatible con el uso de minio de plomo como pigmento anaranjado.

El espectro EDXRF del violeta (Fig. 12), presente sólo en el privilegio rodado de Enrique II, no presenta ningún elemento identificativo asociado a este color, por lo que probablemente éste sea de naturaleza orgánica.

Por último, el análisis de las matrices de los sellos de doble impronta de todos los documentos permite identificar el plomo, tal como se muestra en la figura 13 .

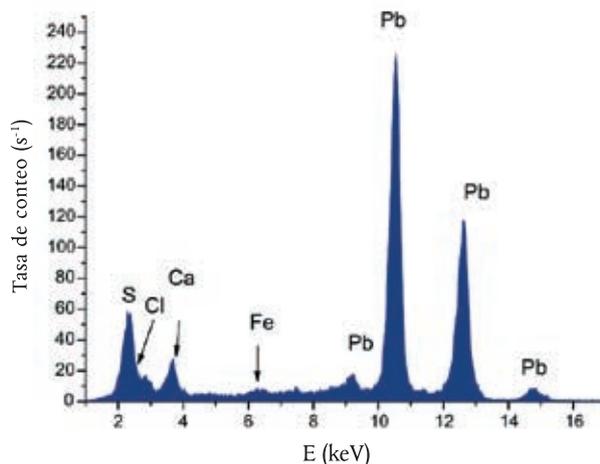


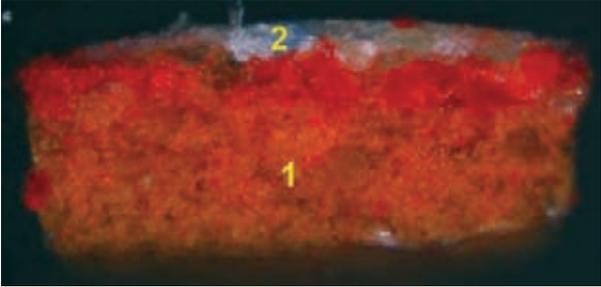
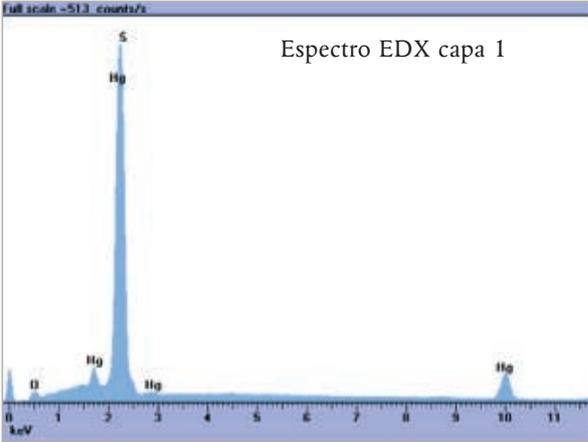
Figura 13: Espectro EDXRF de la matriz de los sellos

2.3. ESTUDIO MORFOLÓGICO

El estudio morfológico y los análisis por SEM-EDX determinan las mezclas de pigmentos y la superposición de los estratos, obteniendo resultados fiables sobre la naturaleza de los materiales y de las causas de su posible degradación. El privilegio de Enrique II es el que presentaba una mayor problemática, y por ello se decidió realizar la toma de tres micromuestras de la zona más afectada, en este caso de la rueda, donde los pigmentos están muy deteriorados.

Las secciones estratigráficas transversales pulimentadas de las muestras se observan con un microscopio óptico, mostrándose a continuación:

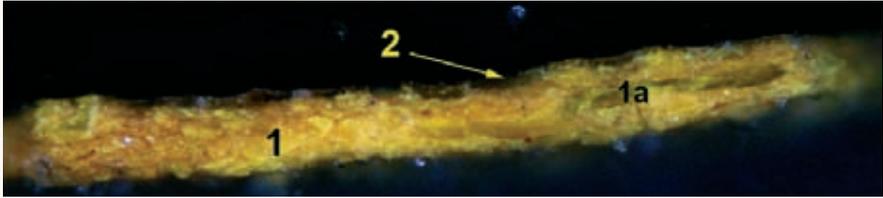
Muestra 1.- Rojo esquina superior derecha

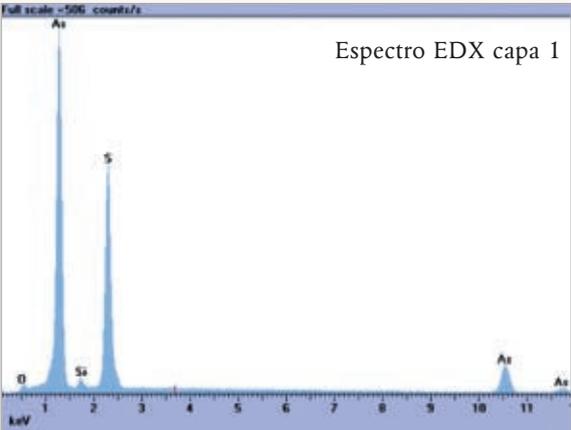
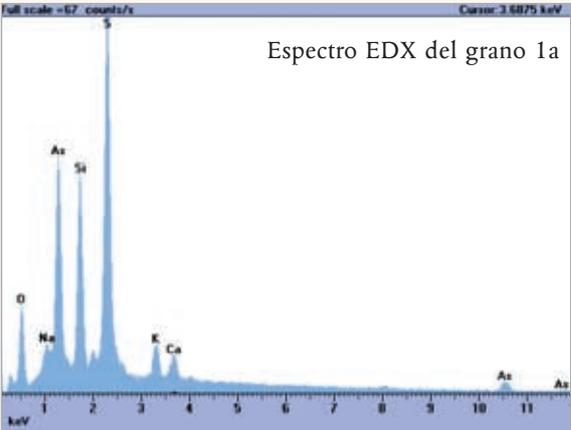



Espectro EDX capa 1

Capa 2.- suciedad superficial
 Capa 1.- capa gruesa roja intensa de bermellón mezclado con algunas tierras

Muestra 2.- Pardo esquina superior izquierda



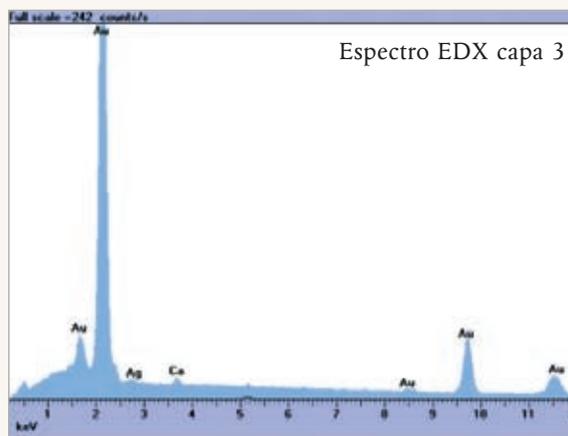
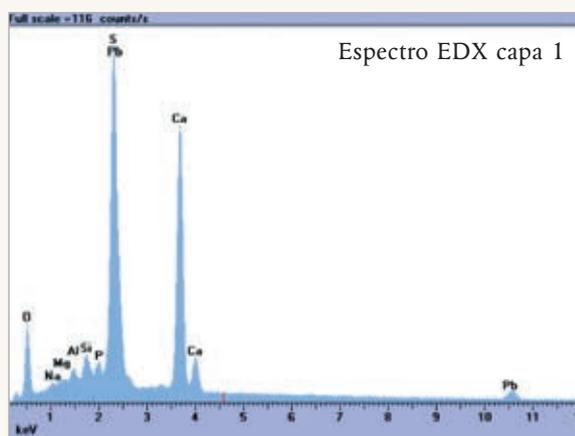
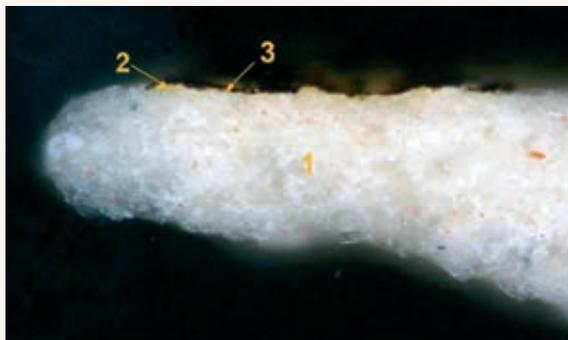



Espectro EDX capa 1

Espectro EDX del grano 1a

Capa 2.- recubrimiento oscurecido y fluorescente
 Capa 1.- capa pardo-amarillenta de oropimente (sulfuro de arsénico) mezclada con silicatos (1a) y tierras

Muestra 3.- Dorado



Capa 3.- escamas de oro
Capa 2.- adhesivo del oro
Capa 1.- preparación de albayalde y yeso muy mezclados

4. CONCLUSIONES

- Todos los documentos están realizados sobre un soporte de pergamino
- Las tintas son de origen metalogálico, diferenciándose en la composición de las sales metálicas que contienen, así en el privilegio de Alfonso XI la sal metálica principal es de sulfato de hierro, y en los privilegios de Pedro I y Enrique II encontramos mezclas de sulfato de hierro con sulfatos de cinc y cobre respectivamente.
- Tanto en el privilegio de Pedro I como en el de Enrique II encontramos zonas doradas realizadas con pan de oro sobre una base de yeso, y en el segundo caso mezclada con albayalde (blanco de plomo)
- Los verdes y los azules son pigmentos de cobre, siendo probablemente malaquita o verdigrís el pigmento de color verde y posible azurita el azul.
- El color rojo viene caracterizado por la presencia de mercurio, pudiéndose tratar de bermellón o cinabrio.
- Los tonos amarillos y pardos estudiados presentan un espectro EDXRF con arsénico, lo que sugiere la utilización de oropimente o amarillo real. En el caso del privilegio de Enrique II, si observamos la Fig 2(a) correspondiente a la rueda del documento, advertimos que este color es el más deteriorado. Esto puede ser debido a que encima

o debajo del oropimente se hubiera aplicado un tono verde (ya que en el espectro EDXRF aparece un pico poco intenso de cobre), quizás para seguir la secuencia que parece presentar en su origen la esquina superior derecha. La aparición de este elemento, y la suposición de la presencia de un pigmento de cobre podrían haber contribuido al deterioro la zona, ya que el oropimente es incompatible con pigmentos de cobre.

- En el privilegio de Pedro I encontramos una zona anaranjada que resultó ser de minio de plomo
- Las zonas violetas correspondientes al privilegio de Enrique II son posiblemente de naturaleza orgánica.

BIBLIOGRAFÍA

- BOURANT J. (1994). "An Investigation Toward the Identification of Traditional Drawing Inks" *The Book and Paper Group*, vol. 13. The American Institute of Conservation.
- M. QUESADA Y P. DÍAZ. "El pergamino y la ligaduras como elementos de soporte del sello". Colección Historia y Patrimonio nº 1, pp. 131-136.
- A. SERRANO, M. GONZÁLEZ. "Estudio y conservación de sellos de cera". Colección Historia y Patrimonio nº 1, pp 171-191
- J. ENRICH (2008). "El pergamino como soporte de la escritura. Características y proceso de elaboración". Colección Historia y Patrimonio nº 2, pp. 41-55
- S. KOUSTALLIS (2008). "La escritura y sus materiales: Pigmentos, tintas e instrumentos". Colección Historia y Patrimonio nº 2, pp. 133-166
- J.L. FERRERO, J. SÁNCHEZ, C. ROLDÁN, C. MORERA, D. JUANES (2001) "Análisis de la composición elemental del papel de las Actas Municipales del Archivo Histórico de Tarragona. Estudio preliminar", *IV Congreso Nacional de Historia del Papel en España*, pp. 35-43.
- D. JUANES (2002). *Diseño de Equipos EDXRF para el Estudio del Patrimonio Histórico-Artístico*, Tesis Doctoral. Universitat de Valencia.
- KLOCKENKÄMPER R., VON BOHLEN A., MOENS L. (2000). "Analysis of Pigments and Inks on Oil Panitings and Historical Manuscripts using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy" *X-Ray Spectrometry*, 29, pp. 119-129.
- MARTÍN DE HIJAS C., JUANES D., GARCÍA M. A. (2004). "Análisis de los documentos autógrafos de Isabel I pertenecientes al fondo documental del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe" *Bienes Culturales*, 4.
- MAURSBERGER, H. R. (edit.) (1947). "Matthews' Textile Fibers". John Wiley and Sons, Inc., Nueva York.
- CATLING D., GRAYSON J. (1982). "Identification of vegetable fibres". Chapman and Hall, Londres.

NOTAS:

- ¹ Análisis realizado por Monste Algueró.



[ca. 1910]. Toledo.- Vista del río Tajo y del castillo de San Servando.



Reparto de premios a los niños de las



Escuelas por el Concejal Sr. Medina.