



Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

TESIS DOCTORAL



Caracterización de materiales y técnicas de ejecución de los revestimientos decorativos policromados del complejo monumental de la Alhambra y el Generalife

**PRESENTADA POR:
M^a Paz Arjonilla Ureña**

**DIRIGIDA POR:
Ana Domínguez Vidal
M^a José Ayora Cañada**

JAÉN, 01 de abril de 2019

Financiación

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación BIA2013-41686-R y BIA2017-87131-R (Ministerio de Economía y Competitividad y fondos FEDER) y UJA2014/06/12 (Universidad de Jaén, Caja Rural de Jaén). Además, para la realización de esta tesis se ha contado con una ayuda para contratos predoctorales (BES-2014-068793) para la formación de doctores (convocatoria 2014) de la Secretaria de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España.

La realización de la estancia internacional fue financiada por la ayuda EEBB-I-16-11331 concedida por el programa de ayudas a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D españoles y extranjeros (convocatoria 2016) de la Secretaria de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España.

ÍNDICE

'Pues nunca se ha visto cosa mayor que yo, en Oriente ni en Occidente, ni en ningún
tiempo alcanzó cosa semejante a mí rey alguno, en el extranjero ni en la Arabia'

(Poema de la fuente del jardín de Daraxa)

Índice

Índice	7
Resumen.....	13
Abstract.....	15
1. Introducción.....	19
1.1 Importancia de la conservación del patrimonio histórico-cultural	19
1.1.1 La España musulmana de los siglos VIII al XV y la Alhambra como legado nazarí de Al-Ándalus.	21
1.1.2 Características de la arquitectura Hispano-musulmana. Los revestimientos decorativos de la Alhambra.	24
1.1.3 Intervenciones para la restauración y conservación en la Alhambra	28
1.2 La ciencia en el estudio del patrimonio	30
1.3 Química analítica en el campo del patrimonio.....	33
1.4 Antecedentes de estudios científico-técnicos en la Alhambra.....	39
2. Objetivos	45
3. Metodología para el estudio del patrimonio	49
3.1 Localizaciones de estudio.....	51
3.2 Análisis no invasivos. Medidas <i>in situ</i>	62
3.2.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva portátil (ED-XRF).....	64
3.2.2 Espectroscopía Raman portátil	66
3.3 Análisis microinvasivo.....	69
3.3.2 Microespectroscopía Raman confocal	70
3.3.3 Espectroscopía infrarroja	71
3.3.4 SEM-EDX	72
3.5. Análisis microdestrutivo	73
3.5.1 Cromatografía de gases-Espectrometría de masas	73
4. Discusión conjunta de resultados	79
4.1 Pigmentos identificados.....	79
4.2 Técnicas de ejecución	87
4.3 Productos de degradación	100
5. Bibliografía	107
6. <i>In situ</i> Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble.....	119
Abstract	119

1. Introduction.....	120
2. Experimental	121
2.1 Instrumentation for the <i>in situ</i> study	121
2.2 Complementary study of samples in the laboratory.....	122
2.3 Description of the sites of study	122
3. Results and discussion	124
3.1 Pigments identified	125
3.2 Degradation products	127
3.3 Execution techniques.....	128
4. Conclusions.....	130
References.....	131
7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares.....	135
Abstract	135
1. Introduction.....	136
2. Experimental	137
2.1 Description of the site of study	137
2.2 Instrumentation and measurements.....	138
3. Results and discussion	139
3.1 Pigments identification	139
3.2 Execution technology and alteration processes	142
3.3 Comparison with the original Nasrid polychrome plasterworks.....	145
4. Conclusions.....	147
References.....	148
8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology	153
Abstract	153
1. Introduction.....	153
2. Experimental	154
2.1 Description of the site of study	154
2.2 Pieces of study and micro-samples.....	155
2.3 Instrumentation and measurements.....	156
3. Results and discussion	157
4. Conclusions.....	164
References.....	165

9. On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble	169
Abstract	169
1. Introduction.....	169
2. Experimental	171
2.1 Description of the site of study	171
2.2 Instrumentation and measurements.....	172
3. Results and discussion	173
4. Conclusions.....	178
References.....	179
10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using Gas-Chromatography/Mass spectrometry (GC/MS)	183
Abstract	183
1. Introduction.....	184
2. Experimental	185
2.1 Samples	185
2.3 Apparatus and Methods.....	189
3. Results and discussion	190
3.1 Polychrome marble capitals	192
3.2 Decorated plasterwork	195
3.3 Carved wooden ceilings (Alfarjes).....	196
4. Conclusions.....	200
References.....	201
11. Conclusiones.....	211
Conclusions.....	215
Anexo 1. Contribuciones científicas generadas durante el desarrollo de la tesis doctoral...221	
Publicaciones	221
Publicaciones no incluidas en esta tesis.....	222
Comunicaciones presentadas en congresos nacionales e internacionales.....	222
Actividades de divulgación científica.....	225
Anexo 2. Estancias breves en centros de I+D+i	229
Estancia internacional	229

RESUMEN

'...Es un palacio en el cual el esplendor está repartido
entre su techo, su suelo y sus cuatro paredes...'
(Tercer poema de la Torre de la Cautiva)

Resumen

Durante el desarrollo de esta Tesis doctoral se han caracterizado los materiales de diferentes revestimientos decorativos policromados del complejo monumental de la Alhambra y el Generalife. Este trabajo se ha realizado bajo el prisma de un estudio multidisciplinar en colaboración con el equipo de restauradores y conservadores del Patronato de la Alhambra y el Generalife. Los motivos decorativos se han clasificado en función del material de soporte, teniendo así revestimientos sobre mármol, madera, yeso y ladrillo o tapial. En las localizaciones seleccionadas se incluyeron decoraciones de origen nazarí, redecoraciones del periodo cristiano, restauraciones completas del siglo XIX e incluso intervenciones del siglo XX.

Unos de los principales objetivos ha sido evaluar la información que se puede obtener mediante análisis químicos completamente no invasivos. Para ello, se ha primado el uso de equipos portátiles que permitiesen trabajar *in situ* como un analizador de fluorescencia de Rayos X para la identificación de elementos químicos y un microespectrómetro Raman (láser 785 nm) para la identificación de compuestos químicos. Esta información se complementó mediante análisis de laboratorio llevados a cabo sobre micromuestras tomadas de lugares seleccionados. Esto permitió, por ejemplo, completar los estudios de espectroscopía Raman con un láser de excitación adicional (514 nm) y con mayor resolución espacial gracias al empleo de un microscopio confocal. Se utilizaron también el microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX) y la microespectroscopía infrarroja (μ -FTIR). Esta última fue útil para conseguir información del material orgánico presente en las policromías. La caracterización completa de los compuestos orgánicos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Con esta metodología multimodal se han determinado los pigmentos y las técnicas de ejecución presentes en las diferentes policromías. Entre los pigmentos identificados, cabe destacar la presencia de lapislázuli natural como pigmento mayoritario en la Alhambra. En el resto de colores se han identificado principalmente cinabrio, negro de carbón, rojo de plomo, y en menor medida hematite y azurita. Se han caracterizado también algunas restauraciones y redecoraciones. En cuanto a las técnicas de ejecución, estas son muy diversas en función del material de soporte, siendo la más sencilla la del mármol donde la policromía se aplica directamente sobre éste. En el caso de la madera se cuenta con una técnica más elaborada donde se tiene una capa protectora de rojo de plomo sobre la madera y una capa de preparación sobre ésta de blanco de plomo. Para la pintura mural se ha identificado el empleo de calcita como base para el caso de las decoraciones en localizaciones al exterior y una base de yeso para las de interior. En la redecoración de las yeserías de la Sala de las Camas se ha identificado una capa de

preparación de blanco de plomo mezclado con barita y posiblemente con anglesita. Respecto a los aditivos orgánicos empleados, se ha identificado la cola animal como el más empleado en la mayoría de los revestimientos. Además se han encontrado también huevo, y gomas vegetales. También se han identificado los productos de degradación que se han ido generando con el paso del tiempo. Entre éstos destaca la formación de oxalatos de calcio en la mayoría de los casos y el óxido de estaño en las zonas doradas. La presencia de yeso en la policromía, ya fuese como soporte o como capa superficial ha sido el que ha mostrado mayor influencia en la formación de productos de degradación.

Abstract

The materials of several polychrome decorative revetments of the Alhambra and Generalife monumental ensemble have been characterized in this thesis. This work has been developed in a multidisciplinary way, collaborating with the restorers and conservator group of the Alhambra and Generalife Council. The decorative motifs have been classified according to the support material, namely revetments on marble, wood, gypsum and masonry. The selected locations included Nasrid decorations, Christian period redecorations, XIX century restorations, and some interventions from the XX century.

One of the main goals was the evaluation of the information that can be obtained using non invasive chemistry analysis. For this reason, the use of portable equipments that allow working *in situ* has been prioritized. A portable X-ray fluorescence analyzer has been employed for the identification of the chemical elements and a portable Raman microspectrometer (785 nm laser) for the identification of chemical compounds. This information was complemented with laboratory analysis employing selected micro samples. This allowed, for example, improving the Raman spectroscopy studies with an additional excitation laser at 514 nm and with higher spatial resolution, thanks to a confocal microscope. Scanning electronic microscope coupled to X-ray dispersive energy detector (SEM-EDX) and infrared microspectroscopy (μ -FTIR) were also used. The latter was particularly useful to gain information about organic materials present in the polychrome revetments. A more detailed characterization of the organic compounds was carried out with gas chromatography coupled mass spectrometry (GC-MS). The pigments and the execution technology employed in the different revetments have been determined using this multimodal methodology. Natural lapislazuli was identified as one of the most widely used in the Alhambra. Other pigments like cinnabar, carbon black, red lead, hematite and azurite were also found. Regarding the execution technologies, they differ depending on the supporting material. The most simple one was identified in the marble decorations where the pigments were applied directly above the marble. In the wooden revetments, the technique is more elaborated, with a red lead protective layer above the wood. In the case of the mural painting, the white base was made of calcite in the outdoor decorations and gypsum in indoor motifs. In the restoration of the Hall of the Beds a preparation layer of white lead mixed with barite and probably anglesite was used. Several organic additives have been also identified. Animal glue was the most employed in the majority of the revetments being egg and polysaccharide gums found in some cases. Degradation products like calcium oxalates and tin oxide in the gildings were identified. The presence of gypsum either as support for the polychromy or as a superficial alteration layer plays an important role in the the formation of degradation products.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

'... ¡Dí que es una fortaleza y a la vez una mansión para la alegría!...'
(Tercer poema de la Torre de la Cautiva)

1. Introducción

1.1 Importancia de la conservación del patrimonio histórico-cultural

El patrimonio arquitectónico y artístico es una forma tangible de estudiar y comprender la historia, siendo tales construcciones como una fotografía que expresa a través de su imagen, momentos relevantes para la humanidad. Además del enorme valor histórico, también tiene una importancia social de carácter universal al aportar información sobre nuestros antepasados, dando así coherencia e identidad a la sociedad actual. Asimismo, el patrimonio se convierte gracias al turismo, en una importante fuente económica, destacando entre sus aportaciones, la generación de empleo. Por todo ello, esta materialización del pasado es una herencia, la cual tenemos la responsabilidad de salvaguardar (Figura 1).



Figura 1 Valores del patrimonio que justifican la importancia y necesidad de conservarlo.

La conservación evita la pérdida o deterioro del mismo, eliminando así la necesidad de intervención mediante una restauración. El objetivo principal de la conservación del patrimonio es preservarlo en el tiempo aportándole una permanencia que permita a las futuras generaciones seguir conociéndolo y disfrutándolo, enriqueciéndose de tan valiosa herencia.^[1]

Los primeros intentos de forma internacional de elaborar tratados y recomendaciones referentes al patrimonio cultural surgieron en el primer tercio del siglo XX, cuando la “Comisión Internacional de Cooperación Intelectual”, formada por la sociedad de Naciones, redactó en 1931 la Carta de Atenas.^[2] Años más tarde, en 1945, se aprobó la constitución de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), creando el Centro Internacional de Estudios para la Conservación y Restauración de los Bienes Culturales, el Consejo Internacional de los Monumentos y Sitios

(ICOMOS) y el Fondo del Patrimonio Mundial.^[3] Tras varias recomendaciones redactadas a lo largo de los siguientes años, se realiza en 1972 en París en la 17ª reunión de la Conferencia General de la UNESCO, la Convención para la Protección del Patrimonio mundial Cultural y Natural.^[4] Una década más tarde fue ratificada por España y en 1985 se establecería la ley de Patrimonio Histórico Español donde primaría la protección de los bienes culturales.^[5]

La Alhambra (Figura 2) forma parte de una de las cuarenta y siete propiedades de España reconocidas como patrimonio de la humanidad por la UNESCO. La Alhambra y el Generalife fueron junto con la Mezquita de Córdoba, la Catedral de Burgos, el Monasterio y sitio del Escorial en Madrid, y las obras de Antoni Gaudí en Barcelona, incluidas en la lista de patrimonio mundial en 1984. Se convertían así en los primeros enclaves culturales españoles que formaban parte de esta prestigiosa lista. Más tarde, en el año 1994 se incluyó el barrio del Albaicín (Granada) como extensión del nombramiento de la Alhambra y el Generalife.^[6]



Figura 2 Vista del aspecto exterior del complejo monumental de la Alhambra y el Generalife.

La relevancia de la Alhambra recae en que es la máxima representación de la arquitectura islámica civil medieval en la Península Ibérica y podría considerarse la ciudad palatina medieval árabe mejor conservada del mundo.^[7,8]

La Alhambra es una ciudad palatina fortificada que cuenta también con una ciudadela o medina y un área agrícola y de jardines. Su principal función era la de ser una zona defensiva que protegiera a los emires del reino y su corte.^[9] En el barrio castrense vivían los guardas y sus familias. En el interior del recinto y apartados del resto se encontraban los palacios donde residían los reyes nazaríes. Allí establecían tanto las sedes políticas donde ejercían su poder, como las zonas de recreo como los patios interiores o el propio palacio del Generalife. Por otro lado estaba la medina, donde vivía la corte y la servidumbre. En esta

zona se contaba con todo tipo de establecimientos y talleres necesarios para la vida. Finalmente, dentro del recinto se tenían también varios terrenos agrícolas que servían de abastecimiento y una enorme y cuidada área ajardinada que hacía las veces de descanso y recreo así como de decoración de los austeros exteriores de la Alhambra.^[10]

En 2017 el turismo de la Alhambra, con 2 704 930 visitas,^[11] supuso casi un 11% del turismo cultural total en España (25,3 millones), lo cual indica la importancia de este conjunto monumental para la economía y promoción del país. El estudio realizado por el grupo de investigación de Análisis Cuántico Regional de la Universidad de Barcelona en 2010, registró que este complejo monumental supone un enorme impacto económico para la ciudad de Granada y para Andalucía, generando 490 y 749 millones de euros respectivamente.^[12] Gracias a su nombramiento como patrimonio de la humanidad se realiza un control exhaustivo del número de visitas, el cual no puede exceder los 2 763 500 anuales, para así garantizar una mejor protección y conservación del espacio.

1.1.1 La España musulmana de los siglos VIII al XV y la Alhambra como legado nazarí de Al-Ándalus.

Desde el año 711 la península Ibérica empezó a ser invadida por los musulmanes, pasando a llamarse dicho territorio, Al-Ándalus. Comenzaba así el periodo conocido como hispano-musulmán.^[13-15] El proceso de la conquista musulmana, que duró hasta el año 725, no fue fácil, como tampoco lo fue mantener la posterior cohesión del reinado. Durante los siguientes siglos se sucederían algunas pérdidas de territorio en el norte de la península, avanzando así la reconquista cristiana. Las zonas reconquistadas fueron aumentando, debilitándose cada vez más la cohesión del reino musulmán y fortaleciéndose el cristiano. De esta forma, para el siglo XIII, los cristianos consiguieron recuperar prácticamente toda la península, quedando solamente el reino de Granada como zona musulmana.^[16] En esa última época surge el reino nazarí, cuando el gobernador de la taifa de Arjona (Jaén) Muhammad I, perteneciente a la dinastía de los Banu Nasr, conquistó Granada para establecer allí su sede en el año 1238.^[17] Se formaba así el reino nazarí de Granada,^[18] con capital en dicha ciudad y que incluiría en un principio también el territorio de las actuales provincias de Málaga, Jaén, Almería y parte de Cádiz. En 1246 el reinado nazarí quedaba constituido oficialmente mediante el Tratado de Jaén,^[19] el cual aseguraba que los límites del reino nazarí serían respetados por la Corona de Castilla. Este emirato tuvo una duración de 260 años sucediéndose diversos emires (Figura 3), viviendo su época de máximo esplendor desde Yusuf I (1333) hasta Muhammad VII (1392). A partir de ese momento comenzó un periodo de decadencia, que llevó al reino a sumergirse en una etapa difícil que acabaría con su desaparición definitiva. Bajo esta situación, el 2 de Enero de 1492, estando en el trono,

Muhammad XII, más conocido como Boabdil, la ciudad de Granada fue entregada a los Reyes Católicos, terminando así la historia musulmana en la Península Ibérica.^[20,21]

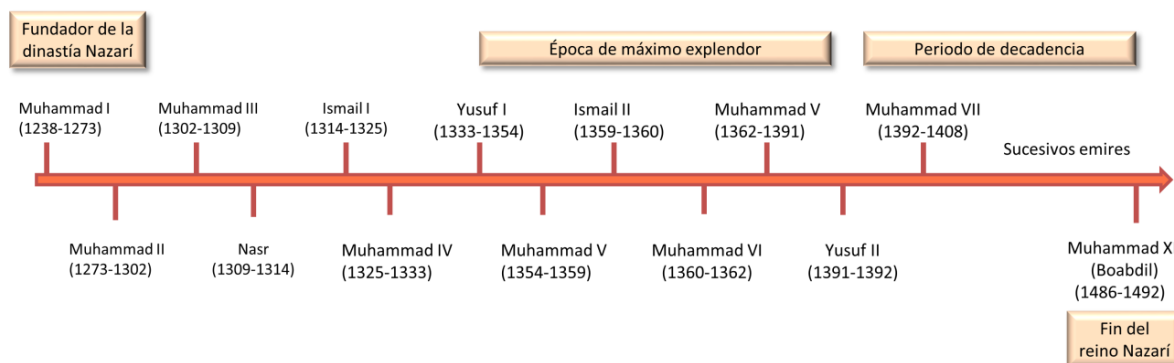


Figura 3 Cronología de los emires de la dinastía nazarí.^[22]

La construcción de la Alhambra se remonta al siglo IX tal y como muestran algunos escritos que hablan de una construcción en la colina de la *Sabika* (nombre que recibe la montaña sobre la que se encuentra la Alhambra) previa a la dinastía nazarí, ordenada por Sawwar b.Hadmun, jefe de los árabes de Ilbira, en el siglo IX.^[23] Sin embargo, ésta habría consistido sólo en una fortificación con carácter defensivo y de refugio. Dicha zona inicial, fue ampliada por los ziríes en el siglo XI a lo largo del barrio del Albaicín. Actualmente tales construcciones se conocen como la Alcazaba Cadima.^[24-26] No obstante, no sería hasta la llegada del mandato nazarí cuando se comenzaron las edificaciones relevantes en esta localización (Figura 4), siendo el primer emir Muhammad I, conocido como “Ibn al Alhmar” que significa “hijo del rojo”,^[24,27] responsable del levantamiento de las famosas torres de la Vela y del Homenaje.^[28] Se estableció en el lugar una ciudad castrense que también hacía de residencia del emir. Más tarde, su hijo Muhammad II (1273-1302) construyó el Palacio del Generalife a modo de lugar de descanso y placer de la familia. La ciudad palatina propiamente dicha comenzó con Muhammad III (1302-1309), responsable de la edificación del palacio del Partal y de la torre de las Damas. Éste ordenaría a su vez la construcción de la puerta del Vino con la finalidad de separar la zona militar o ciudad castrense del área residencial y de poder político. Con la construcción de la mezquita Mayor (iglesia de Santa María actualmente) y de unos baños públicos comenzó a crear una medina. Otra posible edificación de esta primera época sería el palacio de los Abencerrajes del que actualmente sólo se cuenta con escasos restos arqueológicos.

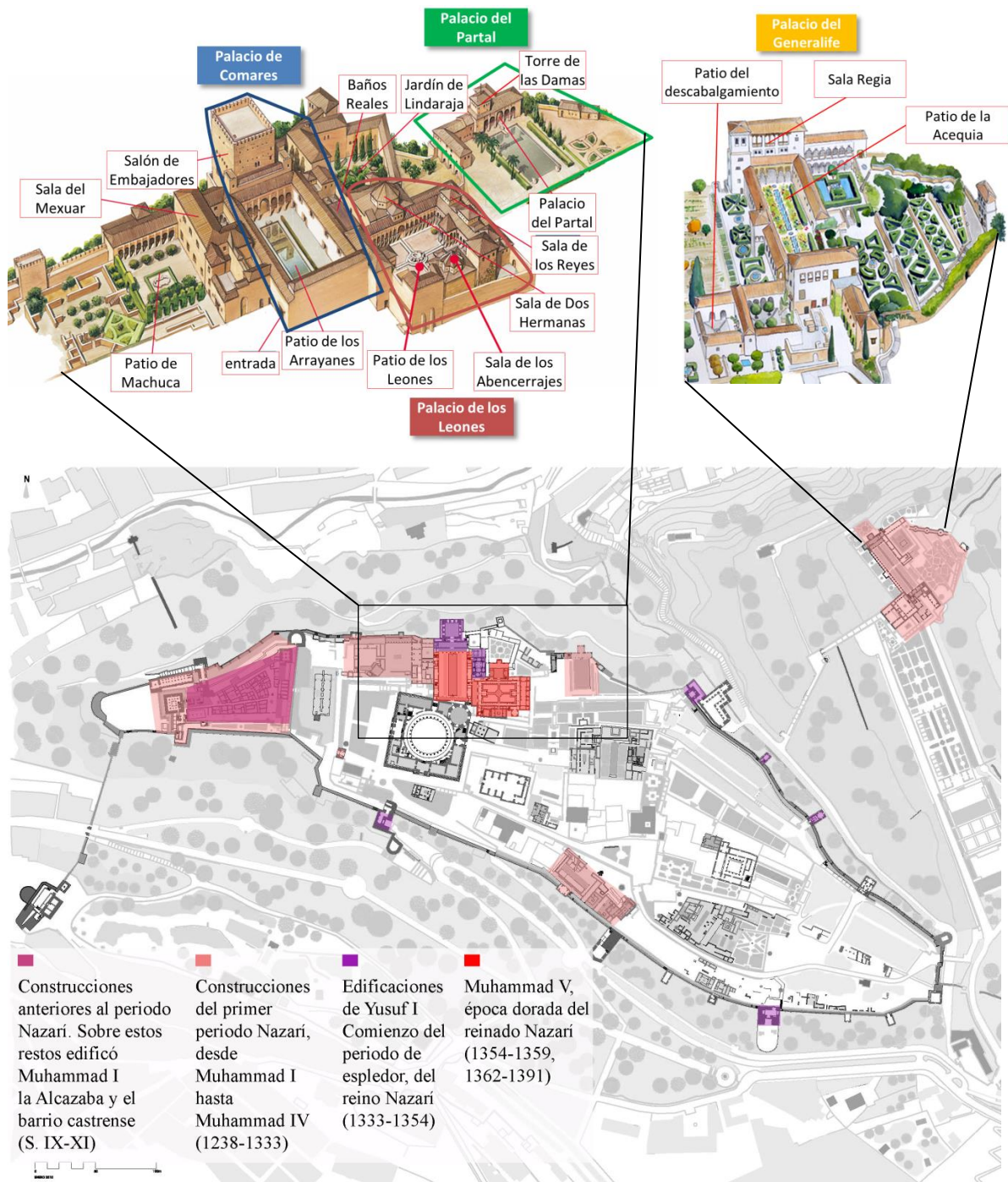


Figura 4 Construcciones más relevantes del complejo monumental de la Alhambra. mapa modificado del Patronato de la Alhambra y el Generalife, zoom del aspecto actual de los palacios nazaríes modificado de archivoshistoria.com y zoom del Palacio del Generalife modificado de Pilarcampos.com.

A Muhammad III, le sucederían en el trono su hijo Muhammad IV (1325-1333) y posteriormente el hermano de éste, Yusuf I (1333-1354).^[29] Con el que empieza el periodo de esplendor del reinado nazarí, manteniendo un tiempo de paz tanto con los cristianos como entre los propios musulmanes. Durante estos años, se incrementaron las construcciones de la Alhambra, destacando el levantamiento de parte del palacio de Comares, en la que se incluía la zona de los baños. Asimismo se le atribuyen a este emir la puerta de la Justicia y de los Siete Suelos, al igual que las Torres de la Cautiva, Cadí y la de los Picos. El palacio de Comares fue finalizado por su hijo Muhammad V con el cual se vivió la época dorada de la dinastía nazarí. Este emir tuvo dos periodos de reinado (1354-1359; 1362-1391) ya que fue destronado por su hermano Ismail II y posteriormente volvió al mando en 1362. Muhammad V consiguió establecer un buen orden político y económico lo que dio también como fruto grandes construcciones en la Alhambra entre las que habría que destacar el Palacio de los Leones. Tras este periodo de esplendor, se iniciaría el proceso de decadencia con Muhammad VII (1392-1408) al romper los tratados de paz con los cristianos. Después, su hermano Yusuf III pasó a ser emir en el 1408 y su carácter más conciliador volvió a traer la paz. Además, introdujo una gran cantidad de piezas ornamentales en la Alhambra como los azulejos en tablero o en relieve en losetas y se realizaron varias inscripciones de poemas en los revestimientos decorativos, originarias de su propio diván de poesías. Le sucedieron una serie de emires hasta llegar al fin del Reino de Granada. En estos años no se hicieron más construcciones ni modificaciones relevantes, fue un periodo de decadencia en la que eran primordiales las luchas con los cristianos.^[16,38,53]

1.1.2 Características de la arquitectura Hispano-musulmana. Los revestimientos decorativos de la Alhambra.

Se denomina arquitectura hispano-musulmana a aquélla que se desarrolló en Al-Ándalus durante más de 700 años, desde el siglo VIII al XV. Durante esta época, los musulmanes crearon un estilo propio caracterizado por la utilización de materiales sencillos a los que para revalorizarlos revestían con una exquisita decoración.^[7,27] La arquitectura hispano-musulmana abarca una amplia cantidad de conceptos, de los cuales, en este caso, sólo se van a desarrollar los que competen a la época nazarí, debido a que éste es el periodo en el que se realizaron las construcciones de carácter hispano-musulmán del complejo monumental de la Alhambra. Especialmente la información se enfoca en los revestimientos decorativos que han sido objeto de esta tesis.

La estética de la arquitectura nazarí no puede interpretarse sin ligarla a la almohade, dinastía islámica antecesora en Al-Ándalus. Los nazaríes la llevaron a su máxima expresión,

enriqueciéndola de una belleza y elegancia muy superior a la anterior.^[31] El arte nazarí fue más austero en las primeras edificaciones, siendo su estética, más parecida a la arquitectura almohade. Con los años, se fue enriqueciendo hasta que con Yusuf I y Muhammad V se alcanzó el momento de máxima culminación con una técnica muy compleja, cuidada y recargada.

El exterior se caracteriza por una alcazaba de torres cuadradas con almenas y un aspecto exterior de todo el complejo simple y austero, donde la vegetación toma el protagonismo (Figura 5). Por el contrario, en el interior se consigue un punto de decoración exacerbado (*horror vacui*), en el que no queda ni un solo espacio sin ornamentar, como puede verse en la Figura 6.^[31]



Figura 5 Vista del exterior de la Alhambra.



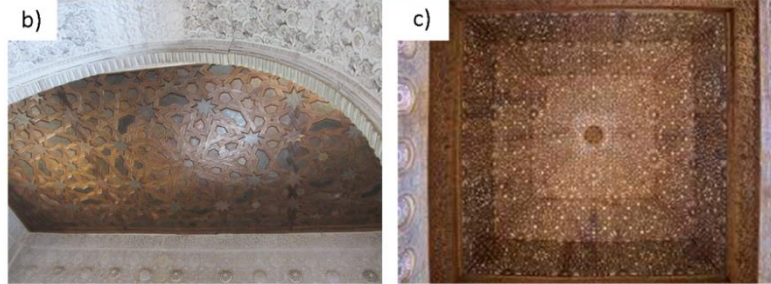
Figura 6 Ejemplo del aspecto del interior de la Alhambra, Sala de los Reyes.

Se distinguen los materiales utilizados para las zonas defensivas de los empleados en los palacios, así pues en la alcazaba, se utilizaba mayormente el tapial (mezcla de arena o piedra, grava y cal que se encofra en estructuras de madera) (Figura 7a)^[32] mientras que en los palacios se empleaba el ladrillo, alternado en algunas ocasiones con mampostería. Predominan los techos de madera, como las armaduras y los alfarjes. Un alfarje es un techo de madera plano sujeto por vigas maestras (jácenas). En la Alhambra abundan los de tipo ataujerado, los cuales son aquellos en los que las vigas quedan ocultas por un tablero que es decorado con diferentes piezas poligonales (zafates) que se ensamblan entre sí y se clavan en él (Figura 7b). Las armaduras pueden estar formando bóvedas o diferentes composiciones tan exquisitas como la que se encuentra en el Salón de los Embajadores donde se representan los Siete Cielos de la religión islámica (Figura 7c).^[33] En ocasiones, bajo estos techos de madera se añadían revestimientos con bóvedas, unas veces de ladrillos y otras de mocárabes, realizados en yesos. Este tipo de decoración se puede ver en la bóveda de la Sala de Dos Hermanas (Figura 7d), entre otras localizaciones. Los mocárabes eran una serie de prismas acoplados colgantes que se estrechaban en la punta, simulando así el efecto visual de estalactitas (Figura 7e), éstos se utilizaban también en los arcos, generando una apariencia de cortina (Figura 7f).^[34] Por otro lado, el yeso se aplicaba para recubrir las paredes, decorándolas con intrincados diseños y añadiendo textos utilizando una caligrafía que se entrelazaba con la decoración incluyendo poesías, palabras de alabanzas a Dios o al emir que mandaba construir el lugar (Figura 7g). En la parte baja de las paredes era típico el zócalo, a veces simplemente era pintado de algún color y en otras ocasiones era recubierto con azulejos policromados formando mosaicos geométricos (Figura 7h). En las paredes y bóvedas también se encuentra ocasionalmente pintura mural. Para ello, cubrían los muros con morteros de cal y arena y después se realizaban diferentes dibujos para decorarlos (Figura 7i). Una de las modalidades más simple de pintura mural es la de falso ladrillo. Estos motivos, como su nombre indica, consisten en imitar una pared de ladrillos, posiblemente para aportar una sensación de mayor robustez al espacio o simplemente por una cuestión estética (Figura 7j). La piedra fue utilizada por ejemplo, para el revestimiento de puertas y ocasionalmente en forma de mármol en suelos y fuentes (Figura 7k). Las columnas, de mármol mayoritariamente, aparecían como elemento decorativo ya que normalmente no sujetaban ninguna estructura de envergadura. Éstas se caracterizaban por tener un fuste delgado y capiteles de cuerpo cúbico decorados con diferentes figuras labradas (Figura 7l) y en algunos casos incluso con mocárabes (Figura 7m).

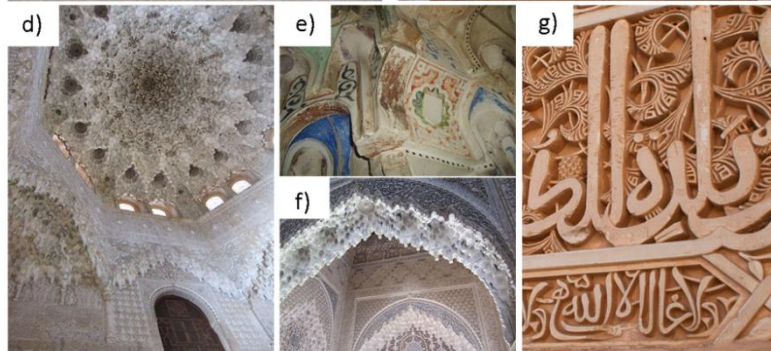
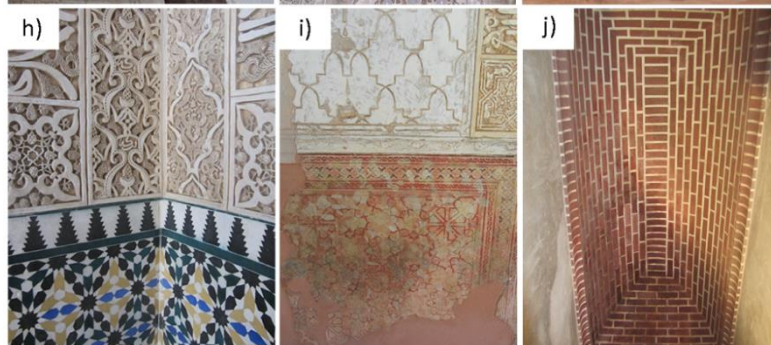
Tapial



Madera



Yeso

Cerámica
y
Pintura mural

Mármol

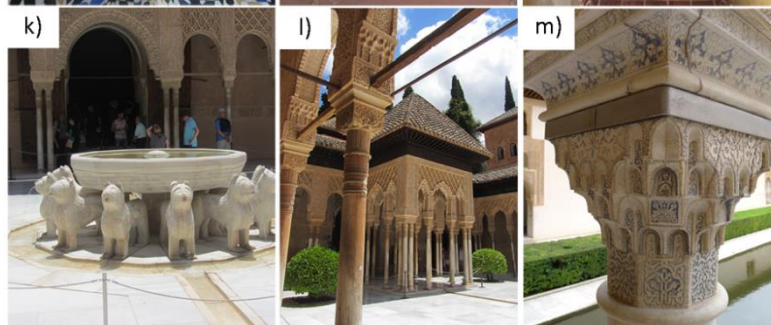


Figura 7 Ejemplos de los materiales empleados en la Alhambra de forma arquitectónica ó como revestimientos decorativos: a) alcazaba, b) alfarje ataujerado de la Sala de Dos Hermanas, c) armadura del techo de los Siete Cielos del salón de Embajadores, d) cúpula de mocárabes de la Sala de Dos Hermanas, e) detalle de un mocárabe, f) arco decorado con mocárabes, g) motivo epigráfico en pared, h) zócalos de cerámica, i) pintura mural del Patio del Harém, j) falso ladrillo en bóveda en el baño de Comares, k) suelo y fuente de mármol en el Patio de los Leones, l) columnas en el Patio de los Leones, m) capitel de mocárabes en el Patio de Arrayanes.

Tal y como se ha descrito, se utilizaban principalmente materiales sencillos como el ladrillo, el yeso, la madera y la cerámica, aunque también aparece alguno de mayor valor como el mármol. Todos eran enriquecidos gracias a un minucioso trabajo de embellecimiento, ya fuese trabajando sobre ellos mismos o recubriéndolos con paneles. En todos ellos se representaban motivos geométricos, vegetales y epigráficos que adicionalmente se encontraban policromados, predominando el color rojo y azul. También está muy presente el negro, el naranja y en algunos casos el verde y el dorado. Es precisamente en el estudio de la policromía de estos revestimientos en lo que se focaliza esta tesis.

1.1.3 Intervenciones para la restauración y conservación en la Alhambra

El hecho de que hoy, más de siete siglos después de que empezase a construirse, podamos disfrutar de un lugar tan emblemático y único como lo es la Alhambra, se debe a que nuestros antepasados se percataron de la importancia de conservar dicho enclave y trabajaron para ello.

Los Reyes Católicos establecieron en la Alhambra una de sus residencias reales y tanto ellos como sus sucesores, decidieron respetar y conservar los palacios nazaríes.^[35] No obstante, fueron necesarias una serie de obras para adecentar los palacios, ya que fueron entregados en mal estado. Además, a lo largo de los sucesivos reinados cristianos posteriores se realizarían nuevas edificaciones como por ejemplo, el palacio de Carlos V.^[36] Algunas de las decoraciones de los palacios nazaríes se adaptaron a la estética del momento y se ocultaron algunas inscripciones referidas a la religión islámica. Estos cambios o restauraciones eran muchas veces realizados por artesanos mudéjares. Al tratarse éstos de los musulmanes que se habían quedado en la península tras la reconquista cristiana, su arte se asemejaba mucho al de sus antecesores nazaríes. Por otro lado, también se realizaron cambios en las zonas defensivas para adaptarlas a las necesidades de la época, dotándolas de las infraestructuras necesarias para una guerra con cañones.

Su posterior conservación fue posible gracias al conde de Tendilla y marqués de Mondéjar y su descendencia, quienes fueron alcaides de la Alhambra durante años hasta el 1718, encargándose de su mantenimiento respetando siempre la arquitectura y decoración nazarí.^[37] Durante los siglos siguientes (XVIII y XIX) la Alhambra entraría en un periodo de abandono, a pesar de que en el siglo XVIII los académicos realizaron planos y apreciaban las construcciones del lugar. Sin embargo, la estética islámica no fue lo suficientemente valorada porque no casaba con la corriente arquitectónica propia del clasicismo del momento. La Alhambra llegaba así al siglo XIX en un estado de ruinas, tras haber sufrido no sólo el abandono sino también el uso como cuartel militar por los franceses durante la ocupación napoleónica y algunos bombardeos con el propósito de su destrucción a la

retirada de las tropas francesas en la guerra de la Independencia.^[38] A pesar de tan deteriorado estado, la Alhambra despertó el interés de los viajeros románticos que llegaban a visitar este lugar, incluso a instalarse en él, desde Francia o Inglaterra.^[39] Dichos viajeros europeos alimentarían más la corriente de alejar al monumento de la razón e inmiscuirlo en el mundo de los sentimientos, el misterio y la magia. Ejemplo de ello es el libro “Cuentos de la Alhambra” de Washington Irving (1829).^[40] Dentro de aquella situación, algunos arquitectos como Girault de Prangey y Owen Jones mostraron interés arqueológico y establecieron algunas bases que aportarían información a las futuras restauraciones. Posteriormente, fue habitada por vecinos y viajeros quienes se encargaron de difundir críticas acerca del abandono del lugar. Sería gracias a esto que en el siglo XIX se tomase conciencia de la lamentable situación, iniciando el arquitecto José Contreras en 1828 y Salvador Amador en 1846 los primeros trabajos de restauración de la Alhambra. Ambos comenzaron la corriente de las restauraciones en estilo que consistían en devolver al espacio su aspecto original o aquél que se cree que pudo tener.^[41] Más tarde, Rafael Contreras, en el año 1847, pasó a ser nombrado “restaurador adornista”, su trabajo se caracterizó por centrarse en la recuperación de la ornamentación con el objetivo de recuperar la estética oriental de los palacios preocupándose sobretudo de la restauración de las yeserías, dejando de lado intervenciones arquitectónicas de mayor importancia relacionadas con la consolidación, conservación o excavaciones arqueológicas. Fue destacada su focalización en devolver el aspecto original utilizando una interpretación de la decoración oriental con colores muy vivos de una forma exagerada.^[42,43] Este sistema de actuación acorde con lo establecido por la escuela *violletiana*,^[44] fue muy cuestionado y criticado por otras corrientes de pensamiento.^[45]

Un paso más en la revalorización de la Alhambra fue el reconocimiento como monumento nacional en el año 1870 por Orden de la Regencia del Reino, pasando así a desligarse de la Corona y estar protegida por la Administración del Estado.^[46] En 1890 sería el hijo de Rafael Contreras, Mariano Contreras, quien siguiese las labores de restauración pero bajo una constante lluvia de críticas de una sociedad más consciente del valor del patrimonio. Le sustituiría el arquitecto Modesto Cendoya el cual seguía una línea similar a sus antecesores.^[35] Fruto de las críticas y conflictos y con el objetivo de regular las intervenciones de restauración procurando unos trabajos basados en la conservación y consolidación del monumento, nació el Patronato de la Alhambra en 1914.^[47] Tras este periodo, comenzó en 1923 y hasta 1936 con el arquitecto Leopoldo Torres Balbás al frente, la conocida como restauración científica.^[48] Con sus trabajos, Torres Balbás pretendía anteponer la conservación frente a la restauración, al contrario de lo que se había realizado hasta el momento. En los casos en los que fue necesaria una restauración, incidía en que quedasen reflejadas de forma evidente las zonas nuevas frente a las originales. Tras Torres

Balbás, sería Francisco Prieto-Moreno el encargado de la conservación de la Alhambra desde 1936 al año 1978,^[49] haciendo frente a las tareas de conservación con medios económicos y técnicos reducidos, dada la situación de guerra civil y posguerra en España. Entre sus trabajos cabe destacar la adaptación de la Alhambra ante un incipiente crecimiento del turismo.

Actualmente, la protección de la Alhambra, está a cargo del Patronato de la Alhambra y el Generalife, el cual ha elaborado en los últimos años el llamado Plan Director (2007-2020)^[50] que presenta una serie de criterios científicos y técnicos renovados para la conservación del lugar, proponiendo no sólo la denominación de Conjunto Monumental sino también como Paisaje Cultural.

Todas estas intervenciones, han permitido que hoy podamos seguir disfrutando de este enclave monumental y hacen de la Alhambra una joya, no sólo por ser historia musulmana sino porque también refleja el periodo cristiano y la evolución de las restauraciones en los años posteriores.

1.2 La ciencia en el estudio del patrimonio

La metodología empleada en los trabajos de conservación y restauración del patrimonio histórico, actualmente se resume en dos principios: conocer para intervenir y mínima intervención.^[51,52] La ciencia es fundamental en la fase de conocimiento, siendo la herramienta que permite conseguir la mayor información posible teniendo siempre presente también la premisa de primar el estudio no invasivo. La investigación científica se convierte así en la llave para obtener una información veraz que permita una correcta toma de decisiones en los procesos posteriores de restauración y conservación. Para conseguir una investigación correcta, la aplicación de la ciencia en el estudio del patrimonio no debe entenderse con un carácter excluyente, ya que debe establecerse como un trabajo multidisciplinar, en el que toda aportación desde los diferentes ámbitos de estudio y conocimiento son necesarios, siempre partiendo de una base sólida aportada por una adecuada investigación científica.^[53] Por ello, químicos, biólogos, historiadores, restauradores, geólogos, arqueólogos, arquitectos, artistas, etc deben trabajar conjuntamente en un proceso multimodal para conseguir un óptimo resultado con el objetivo de salvaguardar el patrimonio (Figura 8).

El estudio del patrimonio siempre había estado ligado a los artistas, restauradores, conservadores, historiadores y arquitectos. Utilizando la mayoría de las veces sistemas de análisis que se limitaban a la observación y escasas veces, empleando el método científico para la toma de decisiones e intervenciones. Sin embargo, en las últimas décadas, la ciencia empezó a abrirse hueco en este campo, formando un nexo de unión con el ámbito de las

humanidades. Los numerosos avances han sido posibles, entre otros motivos, gracias al apoyo de las instituciones para fomentar la investigación en el ámbito del patrimonio, desde a nivel mundial, siendo las bases de estos organismos la UNESCO y el consejo internacional de museos (ICOM)^[54] hasta el Europeo^[55,56] o incluso en el ámbito nacional, donde encontramos el “Plan nacional de investigación en conservación del patrimonio” del Ministerio de Cultura y Deporte de España.^[57] Esto ha permitido el desarrollo de muchos institutos y laboratorios especializados en el estudio de los materiales y técnicas de ejecución de obras de arte. Tal situación ha generado la creación de consorcios en los cuales se han llevado a cabo varios proyectos Marco europeos como el Eu-ARTECH^[58] y CHARISMA, con el objetivo de conseguir una única infraestructura común para todos los investigadores que trabajan en esta área. Sigue con esta idea IPERION CH^[59] dentro del programa europeo Horizonte 2020. IPERION CH propuso la creación de E-RISH (*European Research Infrastructure for Heritage Science*)^[60] donde se presentan tres tipos de prestaciones específicas para el estudio del patrimonio cultural. La opción de un laboratorio móvil MOLAB (*mobile laboratory*) para realizar análisis *in situ*, la posibilidad de Fixlab que ofrece el uso de grandes instalaciones científicas junto con el personal cualificado y la propuesta ARCHLAB que consiste en permitir el acceso a bases de datos científicos, documentos y piezas de museos a los investigadores.

Sin embargo, a pesar de estos avances, aún queda mucho por hacer ya que el estudio del patrimonio sigue siendo un tema bastante desconocido en la mayoría de la sociedad. Aunque poco a poco se empiezan a crear vías académicas concretas para llevar a cabo una preparación específica en este ámbito. Por ejemplo, en países como Italia o España existen cursos y másteres especializados en la materia.

La ciencia se ha ganado el interés de los restauradores, ya que se ha demostrado su capacidad para caracterizar los materiales; estableciendo tanto su composición como el origen de los mismos, definiendo si son originales, degradaciones o reposiciones; también permite datar con la mayor certeza posible, justificar el motivo de la degradación o descomposición y proponer soluciones adecuadas. De esta forma, se pueden desmentir algunos conocimientos que se habían mantenido en el tiempo erróneamente,^[61] realizando una correcta identificación de los materiales originales evitando así, llevar a cabo intervenciones inadecuadas que empleen materiales que pueden interferir químicamente con éstos, generando la degradación del bien, en lugar de su conservación.^[62]

Un proceso adecuado comienza por una previa puesta en común de conocimientos sobre la obra de arte por parte de los historiadores, restauradores y artistas a los científicos, planteando además la problemática observada y el objetivo que se pretende conseguir. Posteriormente, teniendo en cuenta la información obtenida, el investigador tomará la decisión de aplicar el método de análisis más adecuado para tal fin. Este patrón de trabajo

puede aplicarse a cualquier tipo de estudio de patrimonio desde el histórico al contemporáneo.

Dentro de este ámbito multidisciplinar de trabajo, la química, como ciencia de la materia, juega un papel muy relevante, ya que es capaz de estudiar la composición, las propiedades y la transformación de los materiales. Por ejemplo, en el caso de una obra de arte policromada, la química se encuentra presente desde la creación de la misma. También la química participa en los procesos de envejecimiento y deterioro, debido a las reacciones que se producen en los materiales que la componen por su interacción con el entorno e incluso entre ellos mismos. Una policromía consta del material de soporte y una posible capa de preparación como base. Sobre ésta se aplica una capa pictórica con pigmentos o tintes que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y de origen natural o sintético. Para fijar estos pigmentos se emplean aglutinantes los cuales son de carácter orgánico. Por último, en ocasiones se cuenta con una capa de terminación con finalidad protectora como barnices o ceras. Por tanto, dada la enorme presencia de la química en las etapas de creación de una obra de arte, también es el vehículo más adecuado para llevar a cabo su investigación. De forma que, el estudio de estos materiales y sus procesos de envejecimiento, resulta clave para el diseño de tratamientos de conservación y restauración adecuados.

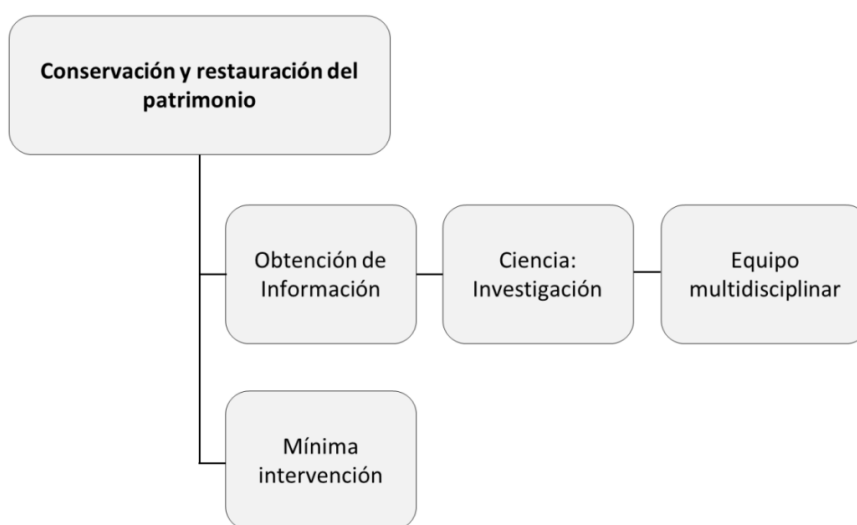


Figura 8 Esquema del proceso del estudio del Patrimonio Cultural.

El principio de mínima intervención también se persigue en el proceso de investigación. Por ello, se ha priorizado el desarrollo de equipos portátiles, con la finalidad de conseguir llevar a cabo análisis no sólo no destructivos sino además no invasivos, es decir, sin necesidad de tomar muestra, de forma que el análisis se realice directamente sobre el objeto (*in situ*) sin provocarle ningún tipo de alteración^[63–66]. La finalidad no es sólo la de no tomar muestra sino también de no trasladar de lugar la obra de arte para evitar su rotura o cualquier tipo de

daño, así como la posibilidad de pérdida o robo.

El hecho de trabajar *in situ* ofrece además una serie de ventajas como que permite tener una visión global del lugar donde se encuentra la obra de arte que está siendo estudiada, es decir, de esta forma se contextualiza la investigación, tomando conciencia de todo el entorno, valorando así los factores que pueden influir. Asimismo, observando la obra completa y no sólo una micromuestra en el laboratorio, se puede realizar una apreciación macroscópica que aporte información útil que permita tomar decisiones en el momento, orientando la dirección de la investigación en función a los resultados que se van obteniendo a tiempo real sin necesidad de tratamientos. De esta forma, no sólo se analizarán los puntos establecidos inicialmente sino que éstos pueden ser modificados y ampliados acorde a las necesidades. Tal hecho, no es posible cuando se cuenta con un limitado número de muestras en el laboratorio.

Por tanto, las ventajas de trabajar *in situ* podrían resumirse en:

- Protección de la integridad y seguridad del objeto de estudio
- Permite contextualizar
- Se obtiene información del aspecto de todo el conjunto
- Resultados a tiempo real
- Reconducción de la investigación a tiempo real.

Por ello, en esta tesis ha sido objetivo principal potenciar los análisis completamente no invasivos.

1.3 Química analítica en el campo del patrimonio

Aunque se trate de una aplicación reciente de la química analítica son muy numerosos los estudios realizados.^[67-71] Con ellos se han investigado todo tipo de piezas arqueológicas o artísticas desde pinturas de caballete, manuscritos, cerámicas, textiles, piezas metálicas, esculturas en piedra, maderas, pinturas mural etc.^[72] Identificando todos los materiales presentes tanto de carácter orgánico como inorgánico.^[71,73-75] Entre estas técnicas se observa una amplia variedad siendo algunas de tipo no destructivas^[76] y otras de perfil microdestructivo, asimismo unas aportan información elemental y otras a nivel molecular. En la Tabla 1 se muestra una recopilación de la mayoría de las técnicas empleadas.

Tabla 1 Técnicas analíticas más usuales en el estudio del patrimonio cultural.

Técnica analítica	Tipo de identificación	Preparación de muestra	No invasivo/ equipo portátil
Microscopía electrónica de barrido acoplada a la espectroscopía de dispersión de Rayos X (SEM-EDX)	elemental	si (no en ESEM)	no
Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF)	elemental	no	si
Espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS)	elemental	no	No sí equipo portátil
Espectrometría estática de masas de iones secundarios (SSIMS)	elemental	sí	no
Espectrometría de masas por plasma inducido (ICP-MS)	elemental	sí	no
Espectroscopía Infrarrojo	molecular	no	si
Espectroscopía Raman	molecular	no	si
Difracción de Rayos X (XRD)	materiales cristalinos	no	si
Cromatografía de gases -espectrometría de masas molecular (GC-MS)	molecular	sí	no
Cromatografía líquida de alta eficacia- espectrometría de masas molecular (HPLC-MS)	molecular	sí	no

Ya en 1981 Banik *et al.*^[77] recogían las primeras técnicas analíticas empleadas en la identificación de pigmentos, aglutinantes y demás materiales presentes en una obra de arte, exponiendo la importancia de usar técnicas no invasivas, cogiendo muestra sólo una vez fuese absolutamente necesario, siendo además lo más pequeña posible. Como métodos no invasivos proponían técnicas como la iluminación del objeto con luz ultravioleta (UV), infrarroja (IR) y rayos X. Con la radiación UV se puede intuir la presencia de barnices y aglutinantes, ya que estos compuestos orgánicos provocan en algunos casos la emisión de fluorescencia cuando son excitados con este tipo de radiación. Con el uso de la luz infrarroja^[78] y los rayos X se consigue apreciar trazos y detalles ocultos bajo la capa superficial.^[79]

En la línea de proporcionar un examen visual se encuentra la microscopía óptica que permite la observación detallada de la pieza, proporcionando información acerca de la textura superficial (muestra sin preparación) y estratigrafía de la misma (para lo cual se realizan cortes transversales generalmente en forma de láminas delgadas tras embutir la muestra en resinas). En este campo se engloban desde las opciones más sencillas como la

microscopía óptica hasta otras más sofisticadas como la microscopía electrónica. La microscopía óptica, permite obtener imágenes, las cuales pueden ser aumentadas usando diferentes objetivos llegando incluso hasta x2000. La luz que se hace incidir puede ser transmitida o reflejada, así como también se puede usar un estereomicroscopio lo cual permite obtener una imagen tridimensional. En el caso de las pinturas se ha utilizado ampliamente el microscopio de luz polarizada (PLM) (microscopio petrográfico) el cual es un microscopio óptico al que se le han añadido dos polarizadores lo que permite observar sustancias cristalinas siendo por ello, muy útil para el estudio de pigmentos.^[80,81] Posteriormente se desarrollaron los microscopios electrónicos los cuales pueden ser del tipo de transmisión de electrones (TEM) o de dispersión (SEM).^[82] En ellos, en lugar de usar luz visible para obtener la imagen se utiliza un haz de electrones acelerados. El SEM se emplea mucho en el estudio de patrimonio debido a que no necesita de una lámina delgada como en el caso del TEM. Los microscopios electrónicos de dispersión permiten obtener imágenes aumentadas incluso hasta 100 000 veces. Además, debido a la interacción del haz de electrones con la muestra se producen electrones retrodispersados, electrones secundarios y fluorescencia de rayos X. Estos fenómenos proporcionan diferentes tipos de imágenes que aportan una amplia información acerca de la topografía (electrones secundarios) y de la composición superficial (electrones retrodispersados) apareciendo en la imagen, más brillantes las zonas en las que los elementos son más pesados. La fluorescencia de rayos X permite la identificación de los elementos y se detecta en un equipo de espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDX). El acoplamiento del SEM al EDX (SEM-EDX)^[83] es la forma más común para su uso en el estudio de patrimonio obteniendo así información de los elementos presentes en la muestra, asociándolos a su imagen aportada por el SEM.^[84] La principal desventaja de esta técnica es el requerimiento de metalizar las muestras. Esto ha sido superado con el desarrollo del SEM ambiental (ESEM), en el cual no es necesario metalizar la muestra, de forma que ésta queda intacta para poder ser reutilizada en otras técnicas.^[85]

Las técnicas espectroscópicas, especialmente las vibracionales, fueron aumentando su relevancia hasta convertirse en unas de las técnicas de estudio de patrimonio más poderosas.^[86,87] Asimismo, se ha avanzado mucho en la microespectroscopía, que surge del acoplamiento de la microscopía a la espectroscopía, de forma que se consigue dirigir la medida a una micro-área concreta de interés. Estas técnicas pueden utilizar desde luz infrarroja, visible y ultravioleta hasta radiación del tipo rayos X. Entre éstas, se distinguen las de análisis molecular y las que aportan información elemental. Gracias a este acoplamiento también se puede hacer uso de mapas de imágenes hiperespectrales permitiendo asociar cada punto de una imagen a su correspondiente espectro. De este modo se observa la distribución de los componentes de una muestra en una imagen. Además, esto ofrece la

posibilidad de crear imágenes que representen tal distribución en falso color, mostrando la abundancia de un determinado componente, apareciendo en colores cálidos las zonas de mayor intensidad y en fríos las de menores.^[88-90]

Actualmente, las técnicas analíticas aplicadas a patrimonio más destacadas en el campo de la identificación elemental son la fluorescencia de rayos X (FRX)^[91,92] y la espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS),^[93,94] mientras que la espectroscopía Raman^[67,87,95,96] e Infrarroja^[97,98] son las más empleadas para el estudio a nivel molecular. La fluorescencia de rayos X es una técnica completamente no destructiva basada en la fluorescencia emitida por los átomos al ser excitados con radiación de rayos X. Gracias a su equipo portátil de mano se convierte en la opción no invasiva más extendida para el análisis elemental en el estudio del patrimonio.^[99] En el caso del LIBS el análisis es microinvasivo, ya que el efecto de los láseres con alta energía que emplea genera un pequeño cráter sobre la muestra. El proceso consiste en hacer incidir un pulso de energía láser sobre la zona de estudio dándose el fenómeno de ablación originando un microplasma. Este microplasma emite fluorescencia que es característica de cada elemento. Para el LIBS también se cuenta con equipos portátiles manuales.^[58]

La espectroscopía infrarroja (FT-IR), basada en la vibración de los átomos de una molécula, se utiliza para caracterizar tanto materiales orgánicos como componentes inorgánicos, de una forma rápida y sin mucha preparación de muestra en el estudio del patrimonio.^[98] Para medir en transmisión la muestra debe tener un espesor lo suficientemente delgado para que llegue radiación al detector, por lo que es conveniente preparar secciones delgadas con un microtomo. Como alternativa, cuando no se cuenta con secciones delgadas, existen accesorios como la celda de diamante. En esta celda, la micromuestra se coloca entre dos ventanas de diamantes y se presiona para conseguir disminuir su espesor. Otra opción para evitar la destrucción de la muestra es medir en reflexión, tanto externa como interna. En el caso de la externa se puede tener la de tipo especular si la superficie es lisa, siendo reflejada la luz en una única dirección; y la de tipo difusa (DRIFT) si la muestra tiene una superficie rugosa, situación en la que la luz se refleja en muchas direcciones. En esta última se tiene también influencia de la reflexión especular por lo que los espectros son muy difíciles de interpretar. En la reflexión interna la radiación infrarroja se emite a través de un cristal con un alto índice de refracción. La muestra se coloca sobre este cristal, de forma que parte de la radiación es absorbida por la superficie de la muestra que está en contacto con dicho cristal, disminuyendo así la energía de la radiación saliente. Para garantizar el contacto de la muestra con la superficie del cristal se utiliza un accesorio que presiona la muestra contra el cristal. Este modo de medida se denomina reflectancia total atenuada (ATR). Los equipos actuales de microespectroscopía infrarroja permiten medir en transmisión, reflexión y reflexión total atenuada modificando simplemente los objetivos.

Como opciones portátiles se tienen equipos equipados con fibra óptica (FORS) para medidas en reflectancia en infrarrojo cercano.^[100] Para las medidas en infrarrojo medio se desarrolló un dispositivo manual de reflectancia difusa (DRIFT).^[101]

Otra técnica de espectroscopía vibracional es la espectroscopía Raman, que puede considerarse como la técnica no destructiva por excelencia debido a que la muestra puede analizarse directamente sin ningún tipo de preparación, identificando tanto materiales inorgánicos como orgánicos. El tamaño de la muestra puede ser microscópico o macroscópico. En el compartimento donde se encuentra el microscopio en microespectroscopía Raman puede incluso introducirse directamente una pieza arqueológica de unos 30 cm³, sin necesidad de tomar muestra. Algunos equipos también cuentan con una sonda de fibra óptica que permite medir objetos de mayor tamaño, ya que se hace en el exterior del compartimento. El único problema que presenta son los posibles fenómenos de fluorescencia que puedan surgir según las características de la muestra. Comenzó a emplearse para el estudio del patrimonio cultural en Francia, lugar donde se recoge la primera investigación sobre esta aplicación, llevada a cabo por Guineau sobre unos manuscritos pintados en 1984.^[102] A partir de ese momento se sucedieron varios estudios utilizando espectroscopía Raman, alcanzando a principios de los noventa un gran auge.^[70] El primer prototipo portátil fue desarrollado en 2004^[65] gracias al acoplamiento de una fibra óptica. Esto la convierte en una técnica ideal para el estudio de patrimonio de forma completamente no invasiva. Una de las últimas innovaciones es la espectroscopía Raman con desplazamiento espacial a escala micrométrica (micro-SORS). Este avance, posibilita la opción de obtener información estratigráfica sin necesidad de realizar una toma de muestra, de forma que se pueden obtener espectros de capas bajo la superficie desde unos cuantos milímetros hasta incluso centímetros. Lo interesante en el caso del estudio de la policromía es su versión micro-SORS que permite analizar las capas a unas micras bajo la superficie.^[103]

La difracción de rayos X (XRD) también es una técnica de identificación molecular sólo que en este caso, sólo aporta información de la composición mineralógica de la muestra.^[104] La más conocida es la difracción de rayos X en polvo la cual tiene el inconveniente de necesitar grandes cantidades de muestra en forma de polvo para llevar a cabo la medida. Sin embargo, actualmente se cuenta con equipos de microdifracción de rayos X. Ésta fue muy usada durante años combinada con el SEM-EDX para llevar a cabo un estudio completo que incluyese identificación elemental y molecular de la composición de las obras de arte y hallazgos arqueológicos. En los últimos años se están desarrollando equipos portátiles de XRD, los cuales normalmente, aparece acoplados a una técnica de análisis elemental como la XRF.^[105–107]

También ha sido muy usada la espectrometría de masas ya que son muy útiles debido a su

alta sensibilidad, selectividad y especificidad. En ellas la muestra se convierte en iones gaseosos al ser bombardeada con electrones de alta energía para ionizar los componentes. Posteriormente estos iones se separan en un campo magnético en función de sus masas, quedando caracterizados por su relación masa/carga (m/z) y su abundancia relativa. Entre ellas se encuentran aquellas que aportan información molecular, que suelen ir acopladas a las técnicas cromatográficas y las que aportan información atómica, donde destaca la espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP/MS) y la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), las cuales son muy apropiadas para el estudio de materiales inorgánicos.^[108] Para este tipo de análisis la muestra debe ser atomizada previamente a su ionización, así en el caso del ICP/MS la muestra se atomiza gracias un plasma y después se volatiliza e ioniza, mientras que en el SIMS la muestra pasa directamente al estado de iones gaseosos. El problema de éstas es su carácter microdestructivo ya que en ellas la muestra sufre cambios químicos que provocan la destrucción de la misma. La misma situación ocurre también en el caso de las técnicas de separación como las cromatográficas en las que además se necesita un proceso muy laborioso de preparación de muestra. Las técnicas cromatográficas, han sido de gran utilidad para el estudio del patrimonio, desde las más sencillas como la cromatografía en papel y en capa fina hasta las más elaboradas como la cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución. La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) es habitual para el estudio de la materia orgánica, como por ejemplo, los aglutinantes en las policromías. Esta combinación permite el estudio de mezclas complejas debido a la unión de la capacidad de separación de la cromatografía y de identificación de la espectrometría de masas. Para ello, se usan bases de datos de espectros de masas de estándares que ayudan a la identificación de los picos cromatográficos, ya que cada pico tiene su propio espectro de masas. También se utiliza este acoplamiento con la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) la cual es muy útil cuando los compuestos de análisis no pueden ser analizados por GC debido a su baja volatilidad.^[109,110] Con los años, se incrementó el empleo de sistemas de pirólisis para disminuir el tratamiento de muestra necesario para inyectarla en el cromatógrafo de gases. Sin embargo, los cromatogramas y espectros de masas obtenidos son más complejos de interpretar.

Los avances en la investigación en los últimos años, intenta conseguir que los estudios sean mayoritariamente realizados *in situ* para que el proceso sea completamente no invasivo. Estos avances no sólo se han centrado en obtener equipos portátiles sino que también se han focalizado en el desarrollo de tecnología que permita trabajar en modo remoto,^[111,112] de forma que faciliten los análisis en lugares de difícil acceso (stand-off). Asimismo, estos estudios persiguen la búsqueda de equipos más compactos y accesibles económicamente,

para facilitar su implementación en pequeños laboratorios como por ejemplo en los propios museos. Sin embargo, a la par se ha llevado a cabo una corriente completamente opuesta pero complementaria, que incluye estudios que requieren de grandes instalaciones como las fuentes de energía de sincrotrón. El uso de esta energía acoplada a equipos de infrarrojo (SR-FTIR), fluorescencia de Rayos X (SR-XRF) o difracción de rayos X (SR-XRD) han llevado a cabo muchos estudios sobre patrimonio. Con ella se aporta una mejora de la resolución espacial y la relación señal/ruido de los espectros obtenidos, debido a que el haz de sincrotrón presenta gran coherencia y luminosidad.

Como se puede observar, las opciones de métodos analíticos con posibilidad de aportar información acerca de la composición de obras de arte, son muy amplias y variadas. Lo habitual es un estudio en el que se combinen varias técnicas analíticas, ya que cada una aporta una información que complementa a la otra.^[113] Esto es necesario debido a la heterogeneidad de la composición del objeto de estudio, ya que, una obra de arte policromada se compone de materiales de diversa naturaleza, tales como orgánicos o inorgánicos, que a su vez pueden ser sintéticos o naturales. Por ello, emplear una metodología multitécnica sería lo más adecuado.

1.4 Antecedentes de estudios científico-técnicos en la Alhambra

Dada la importancia a nivel cultural de un complejo monumental patrimonio de la humanidad como lo es la Alhambra, han sido numerosos los estudios que se han desarrollado a lo largo de la historia acerca de este lugar. Probablemente debido a la curiosidad de encontrar, ya fuese zonas u objetos para tratar de datarlos,^[114] o interpretar las caligrafías de las paredes,^[115,116] con el fin de conocer la vida y la serie de sucesos que se desarrollaron dentro y fuera de sus murallas,^[117] se cuenta con numerosos estudios de carácter histórico-arqueológico. Del mismo modo, con el propósito de entender la arquitectura del lugar, conocer sus técnicas, no sólo estructurales sino también ornamentales,^[114,118,119] se han realizado varios estudios arquitectónicos elaborando planos y dibujos de la imagen original del recinto junto con protocolos de conservación y restauración para evitar su derrumbe.^[120] Éstos, dejaron en un segundo plano la investigación desde un punto de vista científico-técnico, sobre lo que puede considerarse la seña de identidad de la Alhambra, sus fascinantes revestimientos decorativos policromados. El número de trabajos científico-técnicos publicados y puestos al servicio de la comunidad científica relacionados con este tema es escaso. Se cuenta con algunos realizados sobre yeso,^[34,121–127] un único análisis sobre madera^[128] y un último acerca de las pinturas realizadas sobre cuero.^[129] Este último tipo de revestimiento no se aborda en esta tesis dado que su presencia sólo se encuentra en una de las bóvedas de la Sala de los Reyes. Del mismo modo, son también muy limitados el

número de análisis en monumentos islámicos medievales en todo el mundo.^[130]

Dado el reducido número de estudios acerca del resto de revestimientos sobre diferentes soportes en la Alhambra, se planteó esta tesis donde se han estudiado varios motivos decorativos sobre mármol, madera, yeserías restauradas y pintura mural.

Entre los análisis previos llevados a cabo en las yeserías de la Alhambra, son de especial relevancia la caracterización de las policromías de las yeserías de la Sala de los Reyes. Este trabajo fue realizado dentro del marco del Proyecto de Investigación del Plan Nacional de I+D+i financiado por el MINECO, “Integración de técnicas analíticas para el estudio de las yeserías nazaríes del Palacio de la Alhambra” (CTQ2009-09555). El estudio, empleando microespectroscopía Raman portátil, permitió identificar muchos de los materiales *in situ*, de una forma totalmente no invasiva y por tanto caracterizar globalmente la Sala de los Reyes, de un modo muy representativo y a la vez totalmente respetuoso con la obra.^[123] Utilizando esta información y guiada en todo momento por la observación y la experiencia de los conservadores, se realizó la toma de un reducido número de muestras, lo que permitió completar la caracterización.^[125] Especialmente destacable de este proyecto fue la información que obtuvieron de las decoraciones doradas, muy deterioradas, y sobre las que apenas existían datos.^[124] Los resultados que obtuvieron no sólo identificaron los pigmentos utilizados sino también sus degradaciones.^[124,131] Algunos de los fenómenos identificados coincidieron con degradaciones observadas en pinturas^[132] y policromías de otros monumentos.^[133] Otros trabajos científico- técnicos sobre yeserías en diferentes zonas de la Alhambra fueron realizados por Cardell et al.^[126] concretamente en la Sala del Mexuar, el Patio de los Leones, y el palacio del Partal. Cardell et al. llevaron a cabo la caracterización de las policromías mediante el uso de técnicas de microscopía y de análisis elemental combinando la microscopía electrónica de barrido con la energía de dispersión de rayos-X (SEM-EDX). También cabe destacar la tesis “Yeserías de la Alhambra: historia, técnica y conservación”^[34] de Ramón Rubio Domene, Jefe del Taller de Restauración de yeserías y labranza del Patronato de la Alhambra y Generalife, y miembro del grupo multidisciplinar que conforman el equipo de trabajo de la investigación llevada a cabo para la elaboración de esta tesis. Otros trabajos sobre yeserías fueron realizados en piezas de museos^[121,122]. En cuanto a revestimientos sobre otro tipo de soporte, sólo se cuenta con un estudio realizado por Cardell et al. del techo de madera de la Sala del Mexuar^[128] utilizando también muestras para su análisis. Como técnicas se emplearon SEM-EDX para identificar la composición de los pigmentos y pruebas de tinción y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) para determinar los aglutinantes.

Como se puede ver, entre estos trabajos científico-técnicos publicados sólo se tratan las decoraciones sobre yeso y un solo trabajo sobre madera. Se plantea por tanto, la necesidad de ampliar el número de investigaciones sobre madera y generar trabajos sobre aquellos

soportes no estudiados en la Alhambra como el mármol y la pintura mural. De esta forma se contribuiría al conocimiento que permita establecer una base sólida sobre la técnica hispanomusulmana nazarí.

Para ello, se propuso un nuevo proyecto “Los revestimientos decorativos en la arquitectura hispanomusulmana: La Alhambra. Caracterización y Conservación” (BIA 2013-41-686-R) concedido dentro del Programa de I+D+i orientado a los Retos de la Sociedad 2013, al cual se asocia el desarrollo de esta tesis. Con ella se procede a la caracterización de las policromías y sus procesos de degradación sobre diferentes soportes, proporcionando así datos necesarios para un futuro proceso de conservación. La investigación de esta tesis ha analizado no sólo los pigmentos y sus productos de alteración, sino también otros compuestos presentes, a fin de establecer la técnica de ejecución empleada en cada caso, incluso la influencia de ésta en la degradación de la capa pictórica, es decir entre los pigmentos y los materiales empleados como aglutinantes o capas de preparación incluso con el propio material de soporte. Del mismo modo se procedió a identificar los pigmentos y demás materiales originales así como los pertenecientes a redecoraciones y restauraciones. Fuera de la Alhambra, se encuentran algunas investigaciones sobre las decoraciones hispano-musulmanas que pueden ayudar a entenderla y a interpretar su aplicación en la Alhambra. Referidos al periodo nazarí se cuenta con el análisis de la policromía presente en las yeserías de Dar al Manjara I-kubra, la habitación real de Santo Domingo (Granada),^[134] la pintura mural del Real Alcázar de Sevilla^[135] y los estucos, la madera y la pintura mural del oratorio de la Universidad Islámica Madraza de Granada^[136]. Aquellos referidos al arte mudéjar, pueden servir de apoyo para la interpretación del arte hispano-musulmán, dada su enorme relación.^[137–140]

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

'...¡Cuánto recreo aquí para los ojos!...'
(Poema de la Sala de Dos Hermanas)

2. Objetivos

El desarrollo de esta tesis nace de la necesidad creciente que se ha instaurado en el ámbito del patrimonio cultural de establecer unas bases científicas consolidadas sobre las que apoyar posibles trabajos futuros de conservación y restauración. Sorprendentemente se cuenta con un escaso número de estudios científicos publicados acerca de los revestimientos decorativos de la Alhambra y concretamente sobre sus policromías. De entre los pocos que hay, la mayoría son relacionados con las yeserías policromadas quedando apenas sin estudiar las decoraciones sobre otro tipo de soportes como el mármol, la madera o la pintura mural. Por ello se plantea esta tesis en la que la hipótesis de partida es la investigación de los materiales presentes en diferentes revestimientos policromados de la Alhambra mediante el uso de metodologías analíticas combinando diferentes técnicas. De modo que este estudio pueda aportar información relevante histórica acerca del arte hispano-musulmán y posteriores intervenciones. Partiendo de esta premisa se plantea este trabajo en el que se pretende alcanzar los siguientes puntos:

- Evaluar las ventajas y limitaciones de los estudios completamente no invasivos realizando análisis *in situ* mediante el uso de equipos portátiles de microespectroscopía Raman y microespectroscopía de fluorescencia de rayos X.
- Caracterizar las policromías sobre diferentes soportes como mármol, madera, yeso y pintura mural sobre cal y arena. Ello implica identificar, todos los materiales presentes en las diferentes capas que las componen: pigmentos, aglutinantes y posibles capas de preparación mediante.
- Identificar los productos de degradación, su influencia en el aspecto actual de la policromía y el motivo del origen de los mismos.
- Establecer la influencia del soporte así como de la técnica de ejecución en la degradación de la policromía y la formación de productos de alteración.
- Generar los datos suficientes para poder recoger los rasgos generales de los materiales y el modo de ejecución del arte nazarí que se empleó para la decoración de la Alhambra, completando así el conocimiento sobre el arte hispanomusulmán existente hasta el momento.
- Realizar una comparación con las intervenciones posteriores que se han llevado a cabo en este complejo monumental.

- Proponer una metodología multimodal analítica que pueda ser utilizada como referente para posteriores estudios de obras de arte, minimizando su impacto en la integridad de la obra y contribuyendo a su conservación.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA MULTIMODAL PARA EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO

'...Yo soy el jardín que con la belleza ha sido adornado,
contempla mi hermosura y mi rango te será explicado...'
(Poema de la cúpula de la Sala de Dos Hermanas)

3. Metodología para el estudio del patrimonio

En este capítulo se describe la metodología general empleada en esta tesis doctoral para el estudio de policromías sobre diferentes materiales en el complejo monumental de la Alhambra y el Generalife. El proceso engloba desde la gestión de la toma de decisiones para seleccionar el objeto de estudio hasta obtener su caracterización completa. Éste se esquematiza en la Figura 9.

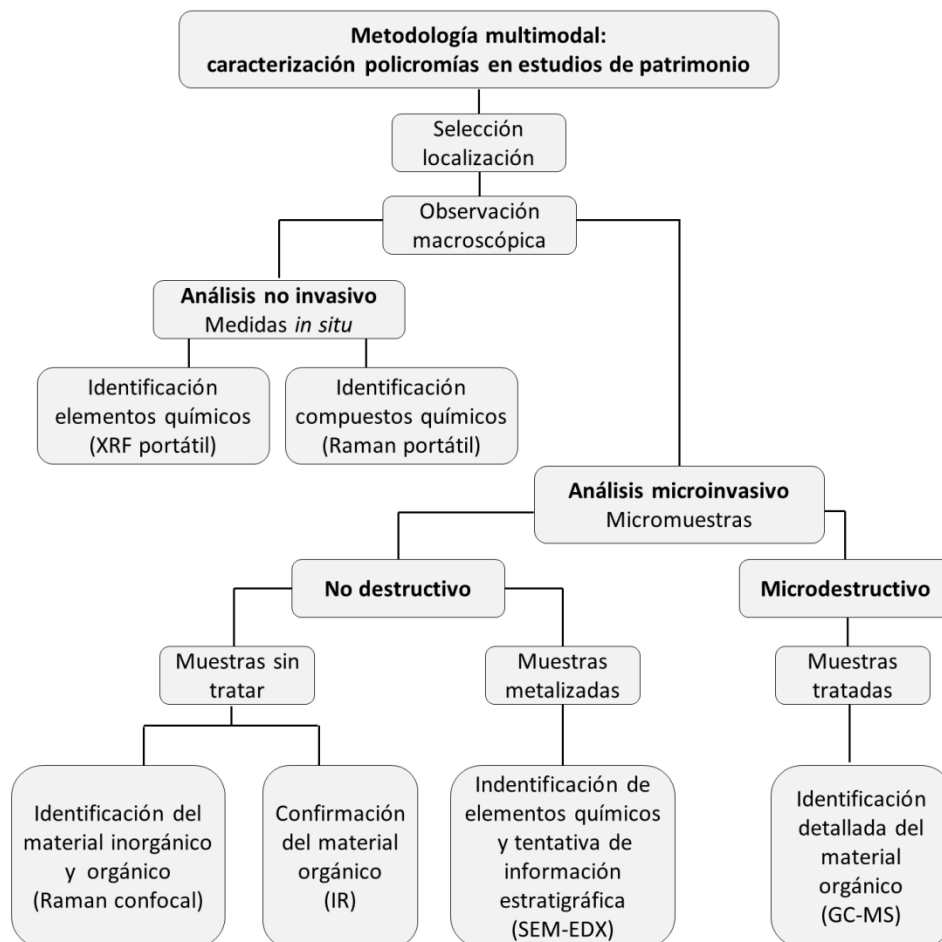


Figura 9 Esquema general de la metodología empleada.

El esquema completo del proceso no siempre se ha podido seguir por diversas razones. El orden de aplicación de las diferentes técnicas analíticas que se han utilizado se han adaptado a los requerimientos del momento, dependiendo del tipo de revestimiento que fuese objeto de estudio. En la siguiente Tabla 2 se hace un resumen de las que se han empleado en cada caso.

Tabla 2 Tabla resumen de las técnicas analíticas aplicadas en los distintos revestimientos decorativos del complejo de la Alhambra y el Generalife estudiados en esta tesis.

	Localización	Medidas <i>in situ</i>			Medidas en el laboratorio			
		FRX	Raman	Micro- muestra	Raman confocal	IR	SEM/EDX	CG-MS
Piedra	Patio de la Acequia	-	-	✓	✓	-	-	✓
	Sala del Mexuar capitel A	-	✓	✓	✓	-	-	✓
	Sala del Mexuar capitel B	-	✓	-	-	-	-	-
	Capitel Patio de Arrayanes	-	✓	✓	✓	-	-	✓
	Capitel Sala de Abencerrajes	-	✓	✓	✓	-	✓	✓
	Capitel Sala de los reyes	-	✓	-	-	-	-	-
Madera	Sala de Abencerrajes	-	✓	✓	✓	✓	-	✓
	Sala de Dos Hermanas	-	✓	-	-	-	-	-
Yeso	Sala de las Camas	✓	✓	✓	✓	-	✓	-
	Sala de los Reyes*	-	✓	✓	✓	✓	¿	✓
Pintura mural	Patio del Descabalgamiento	✓	✓	-	-	-	-	-
	Casa de Astasio	✓	-	-	-	-	-	-
	Casitas del Partal	✓	✓	-	-	-	-	-
	Baño de Comares	✓	-	-	-	-	-	-
	Patio del Peinador Bajo	✓	-	-	-	-	-	-
	Puerta de la Justicia	✓	-	-	-	-	-	-
	Torre de las Infantas, entrada	✓	✓	-	-	-	-	-
	Torre de las Infantas, 1 ^{er} piso	✓	✓	-	-	-	-	-

*De las yaserías de la Sala de los Reyes sólo se han realizado los análisis de GC-MS en esta tesis.

3.1 Localizaciones de estudio

Tal y como se expone en la introducción, los trabajos en patrimonio deben ser realizados por grupos que se conformen de forma multidisciplinar. Por ello, en esta tesis, la elección de los lugares de estudio la llevaron a cabo miembros del equipo de restauradores y conservadores del Patronato de la Alhambra y Generalife. Los revestimientos decorativos policromados se clasificaron en función de su material de soporte, seleccionando así zonas con motivos sobre piedra (mármol), madera, yeso y pintura mural. En la toma de decisión, se priorizó la búsqueda de lugares donde se suponía que la policromía existente era original, aunque también en algunos casos, se han propuesto zonas con redecoraciones y restauraciones para así poder llevar a cabo las consecuentes comparativas. La Figura 10 sitúa la ubicación de los espacios estudiados dentro del complejo monumental. Como se puede observar, se han contado con localizaciones situadas tanto al interior como al exterior. La mayoría se encuentran dentro del recinto de la Alhambra, concretamente en la zona de los palacios nazaríes. Fuera de este espacio central, también se eligieron algunos detalles decorativos situados en la zona amurallada. Además de esto, también se tuvieron en cuenta algunos revestimientos del palacio del Generalife. En las tablas 2, 3, 4 y 5 se desarrollan las características de cada lugar y de los detalles de los revestimientos estudiados en cada uno.

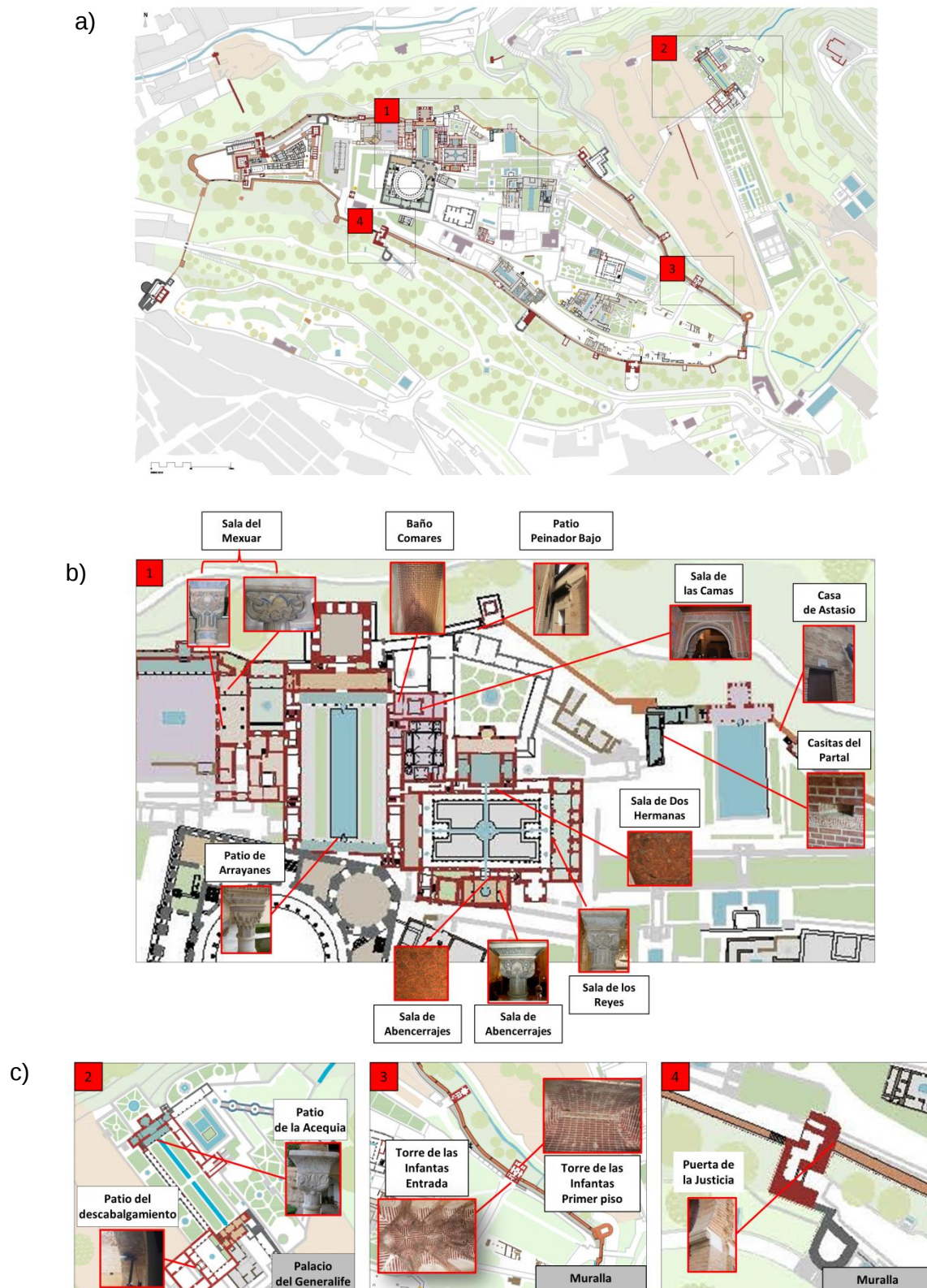


Figura 10 Localización en mapa de los revestimientos decorativos caracterizados en esta tesis. a) mapa general del complejo monumental de la Alhambra y Generalife donde se marcan las zonas estudiadas, b) zoom de la sección 1, c) zoom de la sección 2, 3 y 4.

Tabla 3 Revestimientos decorativos sobre mármol.

Localización: Patio de la acequia. Generalife	
 Etapa de Muhammad III (1302-1309) Zona de exterior	 Motivo: Capitel Se estudia la cara oeste del capitel oeste del pabellón sur. Policromía en color azul verdoso.
Localización: Sala del Mexuar	
 Etapa de Ismail I (1314-1325). La decoración fue adaptada por Yusuf I y Muhammad V. También se sabe que esta sala tuvo influencia cristiana al convertirse en Capilla Real en primera época cristiana (s. XVI).	 Motivo: Capitel Capitel A Tercera columna al oeste de la sala (orientación sur-norte). Cara sur, norte y oeste analizadas del capitel. Policromía azul, roja y detalles en negro. Capa superpuesta con doradura y azul claro.

Localización: Sala del Mexuar



Etapa de
Ismail I
(1314-1325)

El capitel estudiado fue restaurado en el siglo XX

Motivo: Capitel

Capitel B

Primera columna situada al oeste
(orientación sur-norte)

Policromía con tonos azules, rojos y
naranjas.

Localización: Patio de Arrayanes



Etapa de
Yusuf I
(1333-1354)
Zona de exterior.

Motivo: Capitel

Capitel de mocárabes al este del pórtico sur.
Las medidas fueron realizadas en la cara este
y en la esquina entre la cara norte y oeste.

Policromía con tonos azules y negros.

Localización: Sala de Abencerrajes



Etapa de

Muhammad V, segundo reinado

(1362-1391)

La sala ha sufrido varias intervenciones, los capiteles conservan su primitiva decoración casi con toda probabilidad.

Motivo: capitel

Capitel central de la alcoba este. Cara este analizada.

Muestra una decoración más elaborada que los demás capiteles.

Policromía con colores azul, rojo, negro y dorado.

Localización: Sala de los Reyes



Etapa de

Muhammad V, segundo reinado

(1362-1391)

Desde el Patio de los Leones, galería este hacia sala de los Reyes

Motivo: Capitel

Es de los pocos capiteles que sobrevivieron a los lijados realizados por los Contreras en el resto de capiteles y columnas del patio.

Columna sur, situada al oeste de la bóveda central de la Sala de los Reyes. Cara este analizada.

Policromía con colores azul y negro.

Tabla 4 Revestimientos decorativos sobre madera.

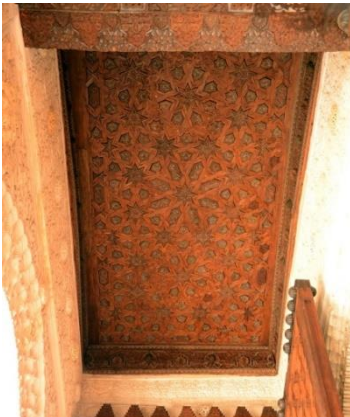
Localización: Sala de Abencerrajes	
	Etapa de Muhammad V (s.XIV) Alfarje ataujerado situado en la zona central de la galería sur del Patio de los Leones que da acceso a la Sala de Abencerrajes. Motivo: Piezas poligonales de madera Estrella y zafates Policromía con colores rojo, azul y azul verdoso.
	
Localización: Sala de Dos Hermanas	
	Etapa de Muhammad V (s.XIV) Alfarje ataujerado de la alcoba este de la Sala de Dos Hermanas del Patio de los Leones. Motivo: Zafates Dibujos ocultos del reverse de los zafates de este alfarje. Policromía con negro, rojo, blanco, amarillo y naranja.
	

Tabla 5 Revestimientos decorativos sobre yeso.

Localización: Sala de Camas	
	Etapa de Yusuf I (1333-1354) Sala de Camas del Baño de Comares. Zona con mucha humedad debido a su antiguo uso como baño, a su ubicación subterránea y a las filtraciones de agua de lluvia que se producen por roturas en el techo.
Motivo: Yeserías 	Completamente restaurada en 1848-1866 por Rafael Contreras. Policromía con rojo, azul, marrón, verde y negro.

Tabla 6 Revestimientos decorativos sobre pintura mural.

Localización: Patio del Descabalgamiento	
 Etapa de Muhammad II (1273-1302) Se ubica en el palacio del Generalife. Zona exterior.	 Motivo: Falso ladrillo Falso ladrillo en la parte interior del arco de la portada que da acceso al patio del descabalgamiento. Policromía en rojo y blanco.
Localización: Casitas del Partal	
 Etapa de Yusuf I (1333-1354) Zona interior	 Motivo: Falso ladrillo La pintura mural se localiza en el interior de la Casa de las Pinturas. Concretamente en la pared contigua a la Torre de las Damas del Palacio del Partal. En la imagen se señala con un rectángulo azul. Policromía en rojo y blanco.

Localización: Torre de las Infantas



Etapa de
Muhammad VII
(1392-1408)

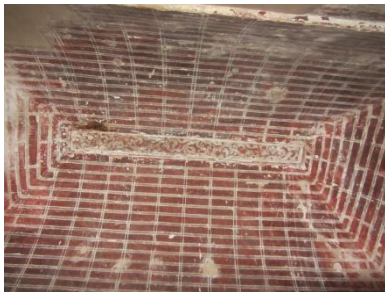
Motivo: Falso ladrillo y pintura mural de la entrada



Bóveda de falso ladrillo de la
entrada.

Policromía en rojo y blanco.

Motivo: Falso ladrillo del primer piso



Bóveda de falso ladrillo de una de las alcobas de la primera
planta

Muy sucia con capa superpuestas gris, probablemente
debido a una restauración de los años 60 con aguada de
cemento.

Policromía en rojo y blanco.

Localización: Casa de Astasio Bracamonte



Etapa de
Muhammad III
(1302-1309)

Motivo: Falso ladrillo

Resto de falso ladrillo en la fachada.

Pertenece al conjunto de las casas alrededor
del palacio del Partal

Policromía en rojo y blanco.

Localización: Patio del Peinador Bajo



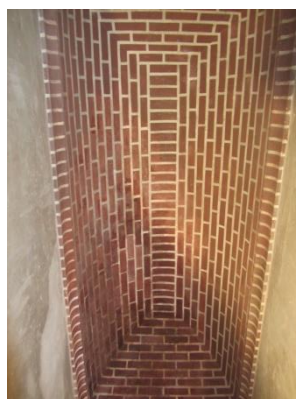
Etapa de
Yusuf I- Muhammad V

Motivo: Falso ladrillo

Resto de falso ladrillo al exterior en la fachada
de la puerta que da acceso al Peinador Bajo.

Policromía en rojo y blanco.

Localización: Baño de Comares



Etapa de
Ismail I
(1314-1325)

Motivo: Falso ladrillo

Bóveda de falso ladrillo que conecta la Sala de Camas con la Sala Fría del Baño de Comares.

Policromía en rojo y blanco.

Localización: Puerta de la Justicia



Etapa de
Yusuf I
(1333-1354)

Motivo: Falso ladrillo

Zona exterior. Parte del falso ladrillo está sobre mármol.

Policromía en rojo y blanco.

3.2 Análisis no invasivos. Medidas *in situ*

La metodología desarrollada comenzó por un proceso de trabajo de campo, no sólo por las ventajas que aporta la investigación *in situ* para el estudio del patrimonio, sino además debido a que los revestimientos decorativos analizados son de tipo arquitectónico, tales como columnas, techos y paredes. Dichos elementos siguen haciendo su función estructural actualmente por lo que no es posible retirarlos de su lugar de origen y llevarlos a un laboratorio. Por otro lado, no hay que olvidar que el trabajo se realiza en un complejo monumental declarado patrimonio de la humanidad, de forma que había que tener en cuenta las leyes de protección de la Alhambra, las cuales intentan restringir en la medida de lo posible la salida de cualquier pieza más allá de los talleres de restauración del Patronato de la Alhambra y Generalife. Por todo ello, la primera etapa del estudio se realizó de forma completamente no invasiva.

Como punto de partida fue imprescindible una primera observación macroscópica para tomar la decisión de las zonas concretas donde se iban a realizar las medidas, con el objetivo de que éstas aportasen una información lo más representativa posible. Para realizar un correcto examen visual de las policromías, se prestó atención a los diferentes colores, las tonalidades dentro de cada uno de ellos, los grados de degradación y las aparentes restauraciones. Además, con el fin de asegurar zonas originales, se buscaron áreas donde la policromía superior se encontrase descascarillada o hubiera grietas que permitiesen acceder a las capas inferiores. Era importante también, no olvidar tomar medidas del soporte en un lugar que estuviese libre de policromía para así registrar la señal del material de base para no confundirla con las de los pigmentos. Dicha información podía considerarse el “blanco” de medida. Asimismo, se evaluaron las condiciones de la zona a investigar, como las propias de logística físicas, las ambientales y las del entorno. De forma que se tuvo en cuenta la altura, dificultad y peligrosidad de acceso al lugar. La posibilidad de transporte de las instalaciones necesarias para acceder al área como andamios, escaleras, etc hasta el lugar de interés también era un punto bastante relevante. Además se debía tener conocimiento de la disponibilidad o localización de la fuente eléctrica más cercana para alimentar el equipo Raman, determinando la necesidad de llevar batería externa. En el caso de los factores ambientales se tenían presente sobretodo cuando el lugar de estudio se encontraba en el exterior. En estas localizaciones se tenía en cuenta la influencia del exceso de luz, el viento, el polvo y la probabilidad de lluvia. Por otro lado, también era de importancia conocer si la investigación se realizaría en una zona de paso de turistas, lo cual conllevaba las vibraciones de suelo, la influencia de la luz de los flashes de las cámaras fotográficas y el riesgo para los equipos al pisar algún cable por ejemplo. En la Figura 11 se presentan ejemplos de las instalaciones utilizadas para acceder a los revestimientos, así como algunos de los factores externos que afectan a las medidas *in situ*.



Figura 11 Ejemplos de situaciones en los trabajos *in situ* en la Alhambra realizados en esta tesis. a) Transporte de los equipos portátiles, b) microscopio Raman montado sobre un trípode subido en un andamio para alcanzar el revestimiento decorativo, c) andamio para llegar a observar los detalles del motivo estudiado, d) escalera extensible para llegar al motivo estudiado con el analizador de mano ED-XRF, e) escalera (subidas por escaleras al primer piso de la Torre de las Infantas) para llegar a la bóveda para análisis con ED-XRF, f) interacción de turistas mientras se trabaja con microespectroscopía Raman, g) lona para tapar el microscopio Raman para evitar la influencia de la luz solar, h) lona para evitar la intensa luz solar que impedía incluso ver el ordenador, i) requerimiento de batería externa para alimentación del espectrómetro Raman.

Otro de los aspectos que se tuvieron en cuenta fue la morfología del revestimiento, ya que algunas decoraciones presentan un relieve tan profundo (Figura 12) que no permitían el enfoque en el caso del microespectrómetro Raman, o relieves con diferentes volúmenes y formas que dificultaban el apoyo del instrumento de Fluorescencia de Rayos X sobre la superficie, con la consecuente inhabilitación de su funcionamiento debido al sistema de seguridad con el que cuenta tal equipo para evitar emitir radiación fuera del punto de análisis.



Figura 12 Ejemplo de motivo decorativo donde habría dificultad para medir con el analizador de ED-FRX.

Una vez completada esta fase de observación y valoración, se procedió al análisis de los materiales con las técnicas no invasivas que se describen a continuación:

3.2.1 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva portátil (ED-XRF)

En este tipo de espectroscopía atómica se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, de forma que, los electrones de las capas más internas de sus átomos son expulsados al ser excitados. Este movimiento, deja un hueco vacante en el lugar original del electrón lo cual genera una situación de gran inestabilidad en el átomo, de forma que, para solventarla los electrones de las capas más externas se trasladarán a dichos huecos. Al producirse este recolocamiento de electrones para volver a la estabilidad, se emite una cantidad determinada de energía de rayos X, denominada fluorescencia o emisión secundaria, debida al exceso de energía que se desprende por el movimiento de electrones situados en un nivel energético mayor a uno menor, este fenómeno es característico de cada átomo, debido a que cada elemento tiene su propia diferencia de energía entre cada nivel atómico. Se identifican como K, L, M, N y O a las diferentes capas de energía, siendo la más interna la K y la más externa la O. En función del origen y destino del salto electrónico se establecen las siguientes transiciones: K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} ^[83,141,142] (Figura 13).

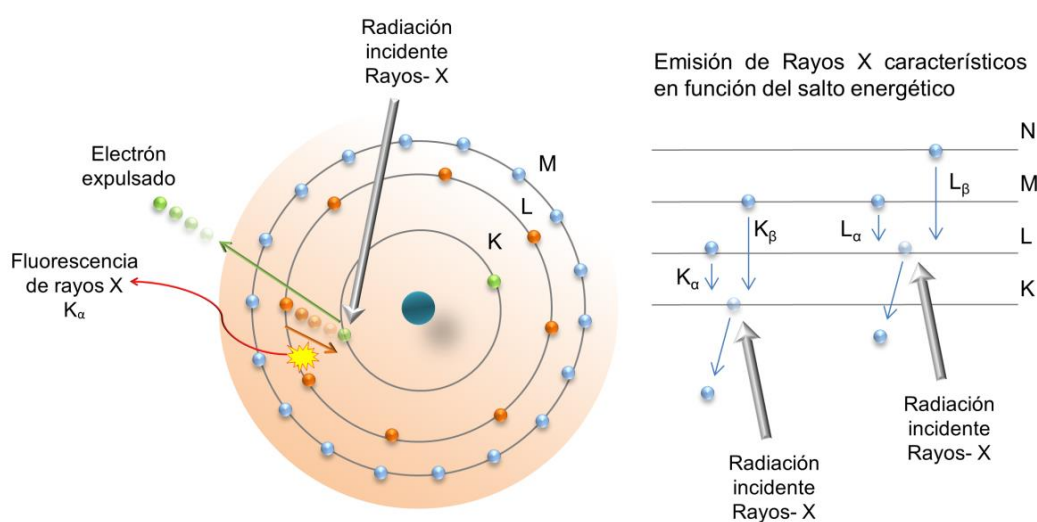


Figura 13 Fundamento teórico de la espectroscopía de fluorescencia de Rayos X.

En este caso, se ha utilizado un equipo portátil de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF), concretamente el analizador Niton XL3t GOLDD+ el cual presenta una forma fácil de sujetar manualmente (Figura 14).



Figura 14 Analizador portátil (Niton XL3t GOLDD+) de espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (ED-XRF).

Éste tiene un peso ligero de 1.3 Kg y unas dimensiones de 244 x 230 x 95.5 mm. Utiliza un detector de movimiento en gran área geoméricamente optimizado GOLDD+ (*Geometrically optimized large drift detector*) que favorece la medida de los elementos ligeros (Mg-S) y aumenta la rapidez del análisis. La radiación X es emitida por un ánodo de Rodio (Rh) que permite alcanzar los 45 kV y tener una penetración de unos 40 μm máximo. Entre una de sus ventajas está la incorporación de una cámara a color CCD (dispositivo de carga acoplada) en la parte superior de la ventana de medida, que permite cerciorarse de que se está apuntando en la micro-área de interés correctamente y además las imágenes pueden ser guardadas para su posterior revisión, ayudando a la interpretación de los resultados. Adicionalmente, dispone de un colimador para conseguir reducir el punto de medida de 8mm a 3 mm. Las condiciones de medida pueden ser establecidas eligiendo el tiempo de exposición y el tipo de método. Cuenta con cuatro filtros que emiten a distintas energías 40kV (*main*), 30 kV (*high*), 20kV (*low*) y 10kV (*ligh*t), observándose en cada uno un determinado rango de elementos. Cada uno de estos filtros necesita un tiempo de exposición para conseguir excitar todos los elementos presentes. Respecto a los métodos de medida establecidos, el utilizado para este estudio fue “Mining and soils” con unos tiempos de exposición medios de 60-80 segundos. Este tiempo de exposición es suficiente para cubrir los cuatro filtros (*main*, *high*, *low* y *light*) de los que dispone.

Con esta técnica se obtiene una rápida identificación de los elementos presentes.

Sin embargo, unas de las limitaciones que presenta son las expuestas anteriormente, ya que nuestro equipo portátil de FRX no puede ser usado en superficies que no permitan el completo apoyo de la parte delantera del analizador donde se emiten los rayos X al contar con un sistema de seguridad que obliga a que se activen a la vez el gatillo y el botón de apoyo situado bajo la ventana de medida. En la Figura 15 se muestran algunas de las

localizaciones donde se ha medido *in situ* con XRF durante este trabajo.



Figura 15 Ejemplos del trabajo de medidas *in situ* con ED-XRF en diferentes localizaciones de la Alhambra.

3.2.2 Espectroscopía Raman portátil

Posteriormente o conjuntamente a la ED-XRF, dependiendo de la accesibilidad del lugar, se utilizó la microespectroscopía Raman portátil. El uso de una técnica que aporte datos a nivel molecular permite la identificación inequívoca de los materiales, ya que el análisis elemental no concreta el tipo de compuesto sino que sólo aporta información de los elementos de los que se compone, situación en la cual pueden encajar muchos materiales sin la posibilidad de discernir entre ellos. La espectroscopía Raman se consideró la opción más adecuada debido a su carácter no destructivo y la rapidez de sus medidas.

El fundamento teórico de la espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz, es decir, parte de la radiación que se hace incidir sobre la muestra a una determinada longitud de onda será dispersada de forma elástica, a la misma longitud de onda que ha sido emitida (Rayleigh), pero una pequeña porción de los fotones dispersados modificará su longitud de onda (dispersión inelástica), ya sea aumentándola (stokes) o disminuyéndola (anti-stokes) provocando lo que se conoce como efecto Raman (Figura 16). El efecto Raman ocurre debido a las transiciones entre los niveles de energía vibracionales y rotacionales propios de las moléculas covalentes cuando éstas son excitadas con una radiación monocromática (láser) en el rango de la luz visible o en el de infrarrojo y UV cercanos, siempre y cuando se provoque un cambio en la polarizabilidad molecular. Las modificaciones que se generan en la frecuencia de la radiación incidente se recogen en un espectro característico de cada molécula permitiendo así su identificación.^[87]

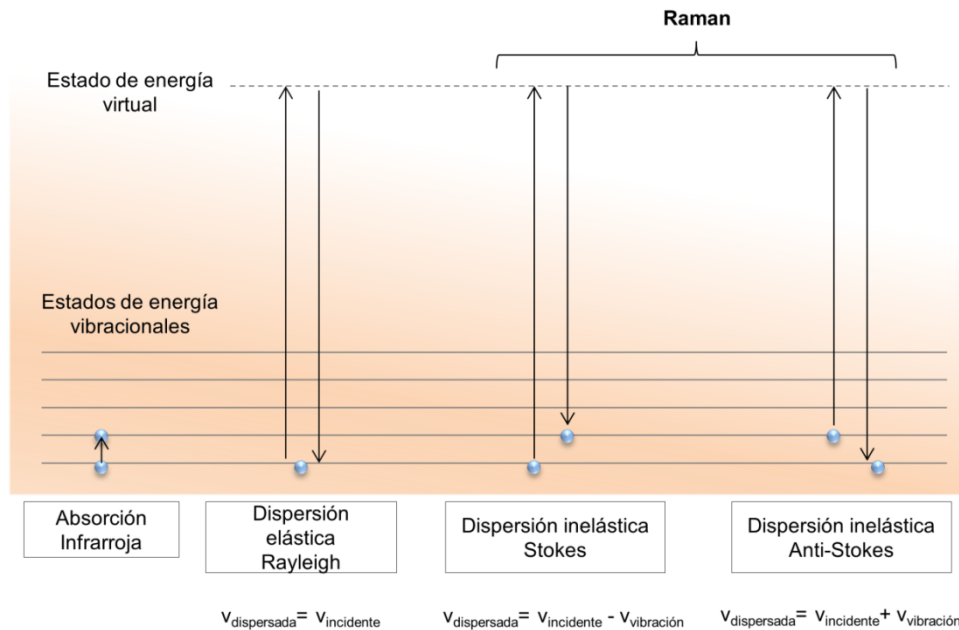


Figura 16 Fundamento teórico de la espectroscopía vibracional Raman e Infrarroja.

Para este estudio se ha hecho uso de un equipo portátil de microespectroscopía Raman innoRam (B&W TEK Inc., Newark, USA) (Figura 17).

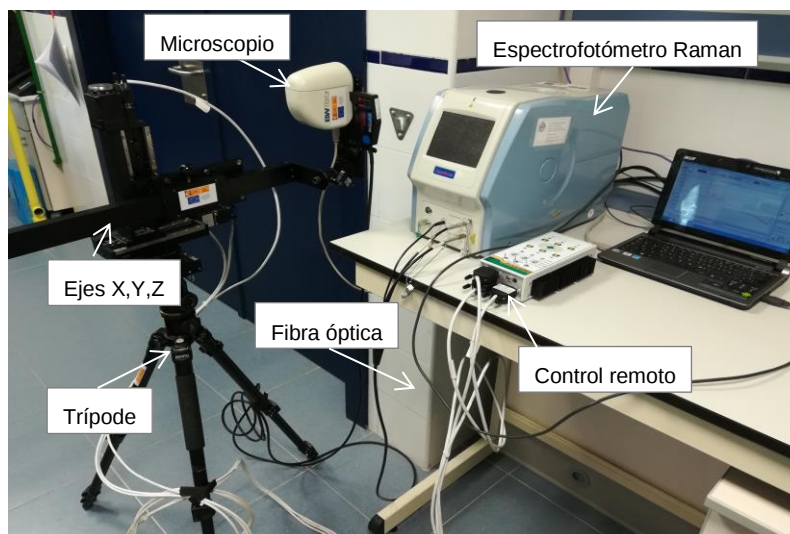


Figura 17 Equipo de microespectroscopía Raman portátil (innoRam (B&W TEK))

Éste dispone de una fibra óptica de 5 metros de longitud para favorecer el acceso a zonas elevadas como en el caso del estudio de los capiteles de mármol. Las medidas se pueden realizar directamente sujetando la sonda manualmente pero en este caso, se ha acoplado a un microscopio con un objetivo de 20x de aumento, lo cual permite situar la medida exactamente en el detalle deseado y además guardar las imágenes para la posterior interpretación de los resultados. El láser del que dispone es de 785 nm con una potencia de 300 mW. El detector es un CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) enfriado

termoeléctricamente a -20°C , su alta sensibilidad lo convierte en un detector adecuado para la espectroscopía Raman ya que la intensidad de la señal Raman es muy débil. El rango espectral recoge desde 61 a 3018 cm^{-1} con una resolución espectral de 2 cm^{-1} . Para facilitar la comodidad y el acceso a zonas de elevada altura así como el control remoto de la posición del microscopio, éste junto con la sonda se colocan en un sistema de sujeción articulado y motorizado en los ejes X Y Z que a su vez se ensamblan en un trípode. El conjunto completo alcanza una altura de 3 metros y permite la colocación del microscopio en todos los ángulos y tanto de forma vertical como horizontal. Las condiciones de adquisición de medidas se adaptaron a las características de cada punto estudiado con el fin de obtener la mayor relación señal ruido y precaución con el pigmento evitando altas potencias de láser que pudieran quemar o alterar el pigmento. En general se utilizaron un tiempo de exposición medio de 10 segundos, junto con 5 acumulaciones y 30mW de potencia de láser.

Ejemplos de las diferentes posibilidades del equipo pueden verse en la Figura 18 donde se muestran algunos de los trabajos realizados *in situ* para este estudio.



Figura 18 Ejemplos de medidas *in situ* con espectroscopía Raman portátil en diferentes localizaciones de la Alhambra

3.3 Análisis microinvasivo

En ocasiones, los análisis *in situ* no fueron suficientes para caracterizar completamente un espacio. Por ejemplo, en los casos en los que la identificación de la policromía no quedaba completa. Esto podía darse como consecuencia de un problema de fluorescencia en los datos obtenidos por microespectroscopía Raman o debido a la influencia en los resultados de los agentes externos como la luz, el viento o las vibraciones del trípode. Para solventar esta situación se continuó con análisis microinvasivos. Se ha considerado estos análisis como aquellos en los que es necesario realizar una toma de micromuestra para llevar a cabo el estudio en el laboratorio. Otro de los motivos por lo que fue necesario este tipo de análisis se debe a que los estudios *in situ* suelen limitar la investigación mayoritariamente a la capa superficial por lo que, para conocer de forma más exhaustiva la estratigrafía de la policromía es conveniente disponer de muestras para un estudio más profundo. No obstante, dado que en la metodología propuesta prima la conservación de la integridad del objeto, el número de muestras ha sido el más reducido posible y siempre con tamaños próximos a los microgramos. Además también influyeron las características del material. Así, el número de muestras por cada capitel fue muy reducido y sólo se cogieron cuando fue estrictamente necesario, ya que la dureza del mármol convertía la tarea de toma de muestra en una labor muy compleja. Teniendo así, una micromuestra del capitel A de la Sala del Mexuar, dos del Patio de Arrayanes, una del Generalife y cinco de la Sala de Abencerrajes. La información detallada de estas muestras está en el capítulo 10 “*Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*”. En el mismo capítulo también se describen las de la madera. La toma de muestra en los revestimientos de madera fue necesaria debido a que los resultados útiles de los análisis *in situ* fueron muy reducidos. El motivo se encontraba en la presencia de una capa superficial que cubría toda la superficie, la cual no permitía identificar los pigmentos localizados bajo ésta. Por ello se tomaron cinco micromuestras del alfarje de la Sala de Abencerrajes. En el caso de las yeserías de la Sala de Camas del Baño de Comares, debido a la humedad del lugar, la policromía sufre una gran falta de adherencia que facilitó enormemente la toma de muestra pudieron disponer de diez micromuestras, dos de cada uno de los colores observados en la policromía: rojo, azul, negro, marrón y verde.

Por el mismo motivo de primar la metodología no invasiva, fue primordial el uso de técnicas no destructivas que permitiesen la reutilización de las micromuestras un número ilimitado de veces sin provocarles ningún tipo de degradación, realizando todas las medidas necesarias en los equipos pertinentes. Para el análisis de estas muestras se utilizaron las técnicas analíticas que se desarrollan a continuación.

3.3.2 Microespectroscopía Raman confocal

Los trabajos en el laboratorio con microespectroscopía Raman confocal aportaron una serie de ventajas respecto a los resultados obtenidos con el equipo portátil propias del acondicionamiento de un laboratorio frente a las del trabajo *in situ*. Por ejemplo, se consiguió evitar la influencia de los agentes externos al introducir la muestra en un habitáculo que queda completamente cerrado e inmóvil. Se empleó el microespectrómetro Raman confocal (LEIKA DM LM) del Centro de Instrumentación Científico Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén (Figura 19).



Figura 19 Microespectroscopio Raman confocal (Renishaw inVia Raman microscope) del Centro de Instrumentación Científico Técnico (CICT) de la Universidad de Jaén

Este equipo proporciona un contraste mejorado y con mayor resolución de imagen que el portátil, que en este caso es de 1 μm lateral y 2 μm en profundidad y además su característica de confocal permite eliminar la contribución del entorno, ya que consigue focalizar la luz en un área reducida y en un plano determinado. En esto último radica sobretudo la ventaja frente al microscopio estándar ya que la confocalidad proporciona la capacidad de moverse no sólo en el espacio X, Y sino también en el eje Z, pudiendo así tener consciencia del volumen y diferenciar el enfoque en las diferentes capas. Esto permite llevar a cabo medidas en puntos más concretos contando con un rango de spot del láser entre 1 y 300 μm lo que ayuda incluso a reducir la fluorescencia, ya que se elimina el efecto producido por todo el entorno del material que rodea al punto de interés. A diferencia del equipo portátil, éste cuenta con varios objetivos 5x, 20x, 50x, alcanzando incluso un aumento de 100x. Dispone de un detector cámara CCD refrigerado a -70°C por sistema Peltier. Otra ventaja frente al portátil recae en su resolución espectral, la cual supera 1cm^{-1} y el rango espectral alcanza los 4000cm^{-1} para el láser de 785 nm y los 9000cm^{-1} para el de 514 nm. Precisamente, el hecho de disponer de dos láseres, uno de diodo de 785 nm (300mW) y otro de ión Ar de 514 nm (20mW), incorporando dos redes de difracción de alta resolución, de 1200L/m y 1800L/m respectivamente, permitió obtener información en casos en los que no fue posible conseguirla *in situ* sólo con el láser de 785 nm del que dispone el

equipo Raman portátil. Las condiciones de potencia de láser y número de acumulaciones, así como el tiempo de medida, han sido similares a las, ya descritas, empleadas en el microespectrómetro Raman portátil.

3.3.3 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se utilizó para profundizar en el estudio del material orgánico presente en las micromuestras e incluso la detección de algún material inorgánico.

En la Figura 16 se mostraba el fundamento teórico el cual muestra que en este método la muestra es irradiada con luz infrarroja, absorbiéndose de forma que provoca un salto vibracional que genera un cambio en el momento dipolar de la molécula^[143].

Se utilizó un espectrómetro infrarrojo modelo FT-IR 6300 de Jasco perteneciente al CICT de la Universidad de Jaén (Figura 20) con detector DLATGS ($8000\text{-}350\text{ cm}^{-1}$) termostatzado por sistema Peltier.



Figura 20 Microscopio infrarrojo del Centro de Instrumentación Científico Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén

Este espectrómetro está acoplado a un microscopio IRT-7000, el cual dispone de un detector de mercurio cadmio y telurio (MCT) que necesita ser enfriado con nitrógeno líquido. Disponer de un microscopio hace posible obtener imágenes que ayudan a dirigir la medida a diferentes puntos de forma que se consigue información acerca de la distribución de los materiales identificados en la muestra. Los espectros se registraron en el rango del infrarrojo medio ($4000\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$) y empleando un objetivo Cassergrain de 16x. La medida en transmisión supone que el espesor de la muestra sea lo más fino posible para que ésta no absorba toda la energía. Para ello, en este trabajo, se hizo uso de una celda de micro compresión de diamante Spectra-Tech (Thermo Scientific, USA). De esta forma, la micromuestra es comprimida entre dos ventanas de diamante hasta conseguir un espesor de unos pocos micrómetros. Las condiciones de medidas fueron 4 cm^{-1} de resolución y 200 repeticiones con una apertura de ventana de $50\times 50\text{ }\mu\text{m}$.

3.3.4 SEM-EDX

Basado en la radiación de rayos X generada por los átomos tras una excitación para obtener información acerca de la composición elemental de un material se presenta el equipo SEM-EDX, en el que se acopla la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X a un microscopio electrónico de barrido. Esto que permite asociar la identificación de los elementos con su disposición en la muestra, teniendo una imagen asociada a cada punto de medida que muestra su estructura y textura. En este caso, a diferencia de la ED-XRF, la excitación de los átomos se origina a partir de un haz de electrones en lugar de emplear radiación de rayos X.

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido MERLIN (Carl Zeiss SMT AG) de alta resolución del CICT de la Universidad de Jaén (Figura 21). Las imágenes utilizando electrones secundarios (SE) han mostrado la topografía de la superficie de la muestra y las obtenidas con electrones retrodispersados (BSE) proporcionan información de la variedad de elementos que forman la muestra. A pesar de que esta técnica no es destructiva, sí requiere preparación de muestra ya que éstas deben ser conductoras, de forma que en caso que no lo sea, es necesario recubrirla con un material conductor. En este trabajo, las muestras fueron metalizadas con carbono. Para los microanálisis se ha empleado un detector para la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX), Oxford Inca Energy 350X-Max 50.



Figura 21 Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) del Centro de Instrumentación Científica Técnico de la Universidad de Jaén

3.5. Análisis microdestrutivo

El análisis microdestrutivo se refiere a aquél que utiliza técnicas analíticas en las que no sólo se requiere de muestra sino que además éstas serán destruidas en el proceso, impidiendo seguir disponiendo de ella para la repetición de las medidas o su análisis en otros equipos. Sin embargo, a pesar de su carácter invasivo y destructivo, podemos denominarlas como microdestrutivas debido a que el tamaño de muestra que se requiere es del orden de las micras. Se utiliza en aquellos casos en los que los datos aportados por los estudios *in situ* y las técnicas no invasivas no son suficientes para obtener información completa para caracterizar la policromía. En esta tesis, se ha empleado cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas como análisis microdestrutivo para conseguir una identificación más específica del material orgánico, no sólo de forma cualitativa sino también a nivel cuantitativo.

3.5.1 Cromatografía de gases-Espectrometría de masas

Las ventajas de esta técnica radican en la capacidad de separación que ofrece la cromatografía acoplada a la condición de identificar que se consigue con la espectrometría de masas. La técnica requiere de una elaborada preparación de la muestra, ya que permite extraer y separar de una sola micromuestra aminoácidos, lípidos y azúcares. Además, fue necesario realizar las rectas de calibrado para el material proteico, el material lipídico y el sacárido. Así como también se calcularon los límites de detección y de cuantificación mediante el análisis de blancos.

El proceso, detallado por Lluveras et al,^[144] se esquematiza en la Figura 22.

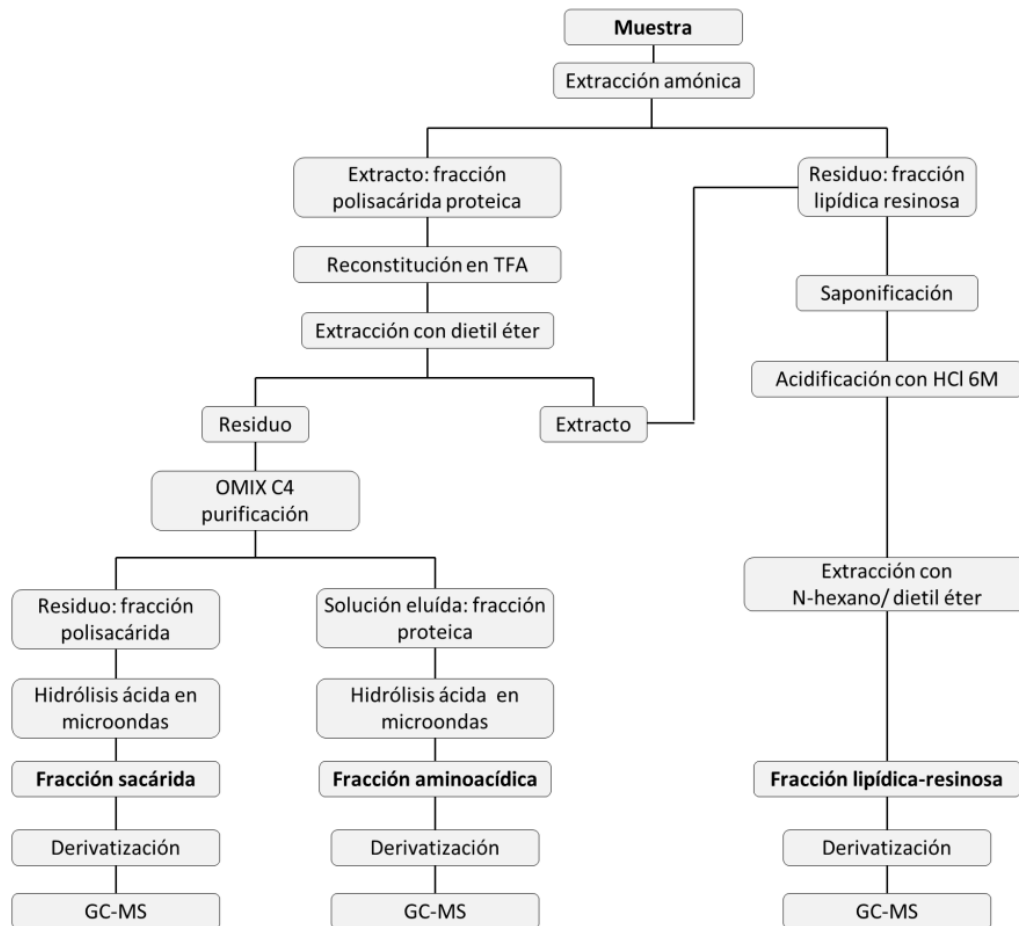


Figura 22 Esquema del proceso de preparación de muestra para análisis con GC-MS. Esquema modificado de Lluveras et al. ^[144]

El resumen del proceso de desarrollo a continuación: primero se realiza una extracción amónica para disolver las proteínas y el material sacárido presente en la muestra y separarla de las sales inorgánicas insolubles. A continuación se realiza una separación del material lipídico de la disolución inicial mediante extracciones con dietiléter y diéter. Este paso se sigue de una saponificación con disoluciones de KOH/MeOH y KOH/H₂O al baño maría. La saponificación difiere del proceso seguido en el artículo donde se utiliza microondas y una disolución de KOH/EtOH. Se sigue con extracciones con n-hexano/dietiléter. Tras este paso, la fracción lipídica queda separada. Una vez completado este punto se procede a la separación de las proteínas de la disolución inicial, para ello se utilizan puntas para micropipetas del tipo Omix C4 para realizar una extracción en fase sólida consiguiendo la separación del material sacárido con trifluoroacético al 0.1% (TFA) como eluyente y del material proteico empleando ácido fórmico como eluyente. Posteriormente se lleva a cabo una hidrólisis en microondas tanto de la fracción aminoacídica como de la del material sacárido, Por último se realiza la derivatización de las tres fracciones para otorgarles la capacidad de ser volátiles. Para ello, se realiza la derivatización con N-terc-butildimetilsilil-N metiltrifluoroacetamida (MTBSTFA) para la

fracción aminoacídica, N, O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA) para la lipídica-resinosa y una mercaptalación con ETSH:TFA (2:1) y sililación con BSTFA primero y BSTFA (+TMCS1%) después para la fracción polisacárida.

Se ha empleado un equipo de cromatografía de gases (GC) 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), el cual dispone de un inyector de vaporizador de temperatura programable. Para la identificación se ha acoplado el GC con un espectrómetro de masas de cuadrupolo simple 5975 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Se usó el modo de impacto electrónico positivo (70eV) y una temperatura de 280°C para la línea de transferencia, mientras que para la fuente de iones se mantuvo 230°C y para el cuadrupolo 150°C.

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

'...Cada una de las artes me ha enriquecido con su especial belleza
y dotado de su esplendor y perfecciones...'
(Poema del arco de entrada al mirador de Daraxa)

4. Discusión conjunta de resultados

Seguindo la normativa de la Universidad de Jaén para la defensa de tesis doctorales por conjunto de una serie de trabajos publicados, se realiza un resumen general de los resultados obtenidos junto con la discusión conjunta de éstos. Los resultados se muestran de forma más detallada en los trabajos publicados que se muestran en los capítulos del 6 al 10. Éstos cuentan con un apartado de bibliografía en cada uno de ellos. Se va a comenzar la discusión presentando los pigmentos identificados, a continuación se desarrollan las técnicas de ejecución observadas en los diferentes revestimientos y finalmente se muestran los productos de degradación presentes.

4.1 Pigmentos identificados

Los pigmentos son la parte visible de una policromía y los responsables de otorgarle el color a la misma. La capa pictórica suele ser la más externa, por lo que es la más susceptible de sufrir modificaciones a lo largo de los años, como retoques o restauraciones, con la consecuente modificación del aspecto de la obra original.

Las policromías estudiadas en esta tesis presentan mayoritariamente tonos rojos, azules y pequeños detalles en negro, los cuales son los colores que predominan en los motivos decorativos de la arquitectura nazarí.^[145,146] La presente discusión muestra los resultados organizados por colores. Empezando por el azul, el cual es el color más abundante y relevante en la Alhambra, y siguiendo con el desarrollo de los demás.

En la Tabla 7 se muestra un resumen de todos los pigmentos identificados en cada tipo de revestimiento. Para una información más detallada consultar los capítulos 6 “*In situ Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble*” para el caso del mármol, el capítulo 7 “*Romantic restorations in the Alhambra monument: Spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares*” para las yeserías restauradas de la Sala de las Camas, el capítulo 8 “*Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology*” para la madera y el capítulo 9 “*On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble*” para la pintura mural.

Tabla 7 Resumen de los pigmentos identificados en los distintos revestimientos decorativos estudiados.

Motivo	Color	Pigmento
capitel Patio de la Acequia del Generalife	azul verdoso	azurita
	negro	negro de carbón
capitel A Mexuar	azul	lapislázuli natural
	azul claro	azurita
	negro	negro de carbón
	rojo	cinabrio
capitel B Mexuar	azul	lapislázuli natural
		ultramar sintético
	rojo	cinabrio
	naranja naranja rojizo	rojo de plomo cinabrio y rojo de plomo
capitel Sala de Abencerrajes	azul	lapislázuli natural
	negro	negro de carbón
	rojo	cinabrio
	rojo oscuro	cinabrio+ negro de carbón
capitel Patio de Arrayanes	azul	lapislázuli natural
	negro	negro de carbón
capitel Sala de los Reyes	azul	lapislázuli natural
	negro	negro de carbón
alfarje Sala de Abencerrajes	azul	lapislázuli natural
	azul verdoso	azurita
	rojo	cinabrio
reverso alfarje Sala de Dos Hermanas	negro	negro de carbón
	rojo	cinabrio
	naranja	rojo de plomo
	blanco	blanco de plomo
	amarillo	oropimente
yeserías Sala de Camas	azul	ultramar sintético
	negro	negro de carbón
	rojo	cinabrio
	marrón	hematite + negro de carbón
	verde	arsenato de cobre
pintura mural falso ladrillo	rojo	hematite

En las decoraciones de color **azul**, se ha identificado el pigmento más destacable de todos los empleados por los artesanos nazaríes, el lapislázuli natural. Este valioso pigmento, de característico color azul intenso, llegó a alcanzar en la edad media, un valor superior al del oro debido a su naturaleza de piedra semipreciosa y al minucioso trabajo manual necesario para extraer el polvo. Su color se debe al mineral lazurita ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$), que muestra una señal Raman a 548 cm^{-1} debido a la vibración simétrica de *stretching* del S_3^- . Asimismo se observa la banda a 252 cm^{-1} que se pueden asociar a la vibración *bending* del S_3^- . La intensidad de la banda de la lazurita a 548 cm^{-1} será un indicador del grado de calidad del pigmento empleado, ya que mostrará la mayor o menor presencia de este mineral responsable del color azul.^[147] Así en la madera se obtuvieron espectros donde la banda de 548 cm^{-1} aparecía muy débil lo cual está de acuerdo al color azul más apagado que mostraban estas decoraciones en comparación con el azul vibrante que se aprecia en los capiteles de mármol. Dado su carácter natural, la lazurita no aparece sola en el laspilazuli natural sino que se encuentra acompañada de otros materiales, entre los que se ha identificado diópsido, wollastonita, hayuna o sodalita, entre otros, dependiendo del origen de la roca. Estos componentes adicionales generan una serie de bandas de luminiscencia a 1290 , 1385 , 1485 , 1533 , 1684 , 1806 , 1965 cm^{-1} (Figura 23).

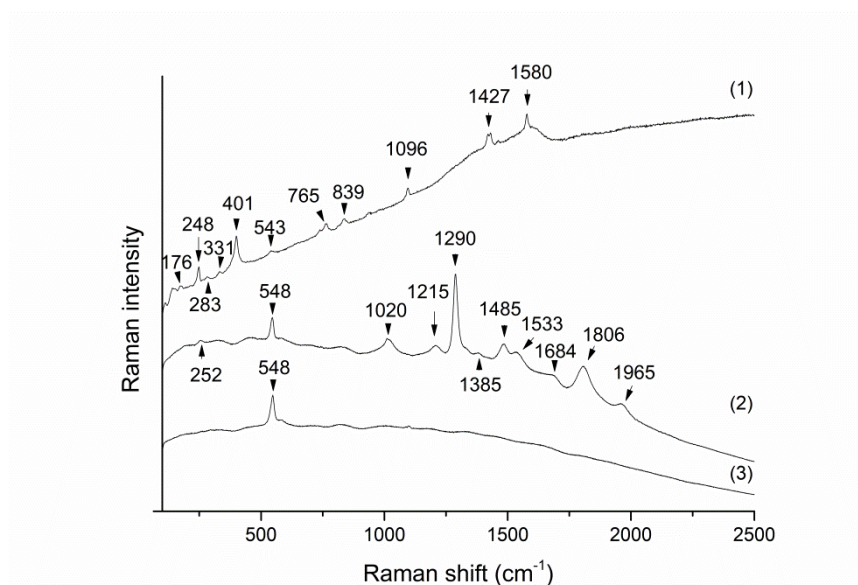


Figura 23 Ejemplos de los espectros Raman de los pigmentos azules identificados en los diferentes revestimientos decorativos de la Alhambra y el Genaralife analizados en esta tesis: (1) azurita con láser de 514nm, (2) lapislázuli natural con láser 785nm, (3) azul ultramar sintético con láser de 785nm.

Precisamente estas bandas son las que permiten diferenciar el laspilazuli natural del azul ultramar sintético. Este pigmento, el azul ultramar sintético, fue sintetizado en el siglo XIX como una alternativa más económica al lapislázuli natural. Aunque el color azul intenso puede llegar a ser similar y se basa en una composición química igual que la lazurita, es

posible diferenciarlo del natural con espectroscopía Raman gracias a la ausencia de las bandas de luminiscencia, mostrando únicamente la banda a 548 cm^{-1} (Figura 23). El azul ultramar sintético se encontró presente en el capitel B de la Sala del Mexuar. Su presencia se debe a su aplicación durante una restauración en el siglo XX de este capitel. La otra localización donde también se observó este pigmento fue en las yeserías de la restauración de Contreras de la Sala de Camas (s.XIX). No obstante, a pesar de que en algunas zonas se encuentra como vemos, azul ultramar sintético, el pigmento mayoritario empleado en la Alhambra para las tonalidades azules es el lapislázuli natural. Éste se localizó en el alfarje de la Sala de Abencerrajes y en todos los capiteles de mármol, excepto en el más antiguo de ellos, el del Patio de la Acequia del Generalife en el que se observó otro tipo de pigmento de color azul, la azurita ($2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$). Este pigmento de color azul claro muestra varias bandas Raman y una principal a 401 cm^{-1} (Figura 23). En este caso, fue necesario el empleo del láser a 514 nm disponible en el microespectrómetro Raman confocal debido a que presenta una señal muy débil con el láser de 785nm. También se identificó en el capitel A de la Sala del Mexuar, en cuyo caso se atribuyó su presencia a una redecoración de época cristiana. Esto se debe a que en este capitel la azurita se encontraba sobre una gruesa capa de yeso bajo la que se identificó lapislázuli natural, el cual sería el pigmento de la policromía original nazarí. Se sabe que esta sala se convirtió en Capilla Real en el siglo XVI bajo el reinado cristiano, redecorando a su vez gran parte de la estancia. La afirmación de la originalidad de la azurita en el capitel del Patio de la Acequia del Generalife se debe a que previos estudios revelan que la azurita fue el pigmento azul que se empleó en las decoraciones de la época más temprana del reinado nazarí.^[134,136] Sin embargo, más tarde durante el periodo de esplendor se sustituyó por el uso de lapislázuli natural el cual, muy posiblemente, era traído de Afganistán donde existen minas de esta piedra semipreciosa. Al darse el fin del reino musulmán y empezar el periodo cristiano tras la reconquista, se romperían esos lazos con la zona árabe lo que conllevaría al fin del uso del lapislázuli en la Alhambra y la vuelta al empleo de la azurita, ya que en España se cuenta con yacimientos de este mineral. Esto último explicaría el empleo de azurita en la redecoración cristiana del capitel del Mexuar. En la madera, también se encontró este pigmento, pero en esta decoración, no fue posible determinar si pertenece a la obra original o si se debe a un repinte posterior.

Son muchos el resto de colores que se pueden observar en la Alhambra a parte del azul, en la Figura 24 se muestra el espectro Raman de cada uno de ellos, los cuales se van a desarrollar a continuación:

En las zonas de color **rojo** de los capiteles de mármol y de las piezas geométricas de los alfarjes se ha identificado sulfuro de mercurio, gracias a los espectros Raman registrados que muestran sus típicas bandas intensas a 255, 285, y 344 cm^{-1} (Figura 24).

Probablemente, dada la cercanía de las minas de Almadén (Ciudad Real) donde se extraía el mineral cinabrio (HgS), el pigmento usado se obtuviese de este mineral natural. Sin embargo, también es sabido, que este pigmento ha sido sintetizado desde el siglo VIII, denominándose bermellón. La información aportada por la espectroscopía Raman no permite confirmar si se trata de cinabrio natural o de bermellón sintético.^[148] También se observó sulfuro de mercurio en las yaserías de la restauración de Contreras, en la Sala de Camas. En este caso, se realizaron además medidas con fluorescencia de rayos X para tratar de esclarecer el origen natural o sintético del color rojo. Sin embargo, a pesar de la ausencia de elementos como hierro o silicio, propios de las arcillas que podrían aparecer asociadas al mineral cinabrio natural, no se consideró información concluyente para establecer que se tratase de la opción sintética. En la pintura mural de falso ladrillo se identificó un pigmento de color rojo diferente al cinabrio. Los análisis de EDX-XRF revelaron la presencia de Fe en estas decoraciones. El empleo de hematite (Fe_2O_3) en las zonas rojas se confirmó gracias a las medidas con espectroscopía Raman que revelaron sus bandas típicas a 224, 251, 292, 413, and 614 cm^{-1} (Figura 24). Este mineral es el responsable del color rojo de los pigmentos conocidos como ocre rojo.^[149] Posiblemente se trate del pigmento conocido como almagre, el cual es de origen natural y posee hasta un 83% de hematite en su composición. Almagre o almagra fue el nombre que comenzó a utilizarse para denominar a las tierras rojas durante la época hispanomusulmana.^[150] No obstante, los resultados obtenidos no permiten determinar si se trata de un ocre rojo natural o si se obtuvo de forma sintética a partir del calentamiento de ocre amarillo.

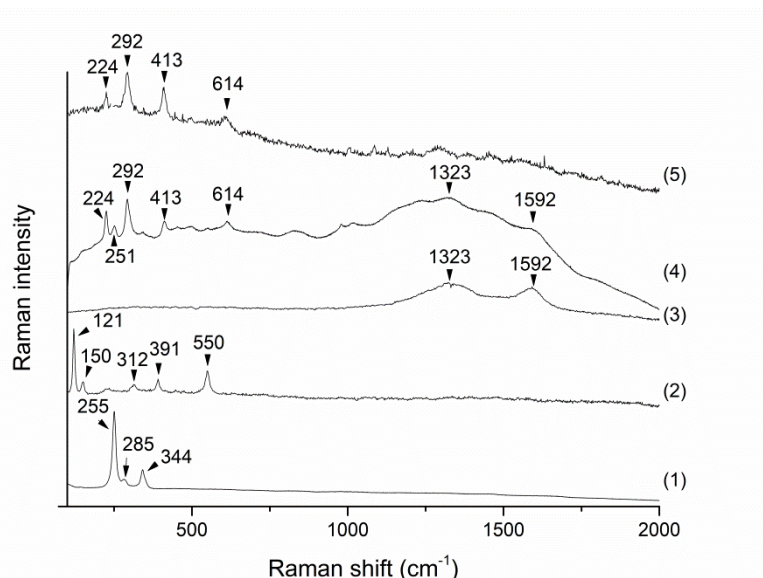


Figura 24 Ejemplos de los espectros Raman medidos con láser de 785 nm de los pigmentos rojos, naranjas, marrones y negros identificados en los diferentes revestimientos decorativos de la Alhambra y el Generalife: (1) cinabrio, (2) rojo de plomo, (3) negro de carbón, (4) ocre rojo (Fe_2O_3) + negro de carbón, (5) ocre rojo (Fe_2O_3).

Las medidas con ED-XRF también identificaron hierro en los motivos de color **marrón** de las yeserías de la Sala de Camas. En este caso, los espectros Raman con el equipo de laboratorio mostraban las bandas de la hematite junto con las del negro de carbón (Figura 24). La mezcla del ocre rojo con el negro de carbón aporta la tonalidad más oscura y menos rojiza. Contreras en su restauración completa de la sala pretendía imitar los colores observados en las demás yeserías para devolverle el aspecto original nazarí. Sin embargo, estudios previos han demostrado que esta tonalidad marrón no se aplicó en las yeserías originales intencionadamente, sino que su presencia es fruto de la degradación del pigmento naranja rojo de plomo.^[151] El color **negro** identificado como negro de carbón debido a sus bandas anchas a 1323 y 1592 cm^{-1} características del carbón amorfo (Figura 24), no sólo se encuentra en las zonas marrones, sino también en las decoraciones negras de esta sala. En un principio, la presencia de una banda adicional a 979 cm^{-1} hizo pensar que se tratase de negro de hueso.^[87] Sin embargo, la ausencia de Pb en los análisis con ED-XRF y SEM-EDX descartaron esta opción. Más tarde, se consiguió revelar que esta banda adicional se debía a la capa de preparación. En el caso de los capiteles de mármol, este pigmento se ha observado en todos excepto en el capitel B de la Sala del Mexuar. En estas decoraciones, el negro de carbón se utilizó para trazar detalles como diminutos puntos, líneas, pequeños dibujos representando decoración vegetal, e incluso animales y figuras humanas como se aprecia en el capitel de mocárabes del patio de Arrayanes. Además aparece mezclado con cinabrio en alguna zona del capitel de la Sala de Abencerrajes probablemente fruto de una redecoración o restauración debido a que los pigmentos se encuentran sobre una capa de preparación blanca. El negro de carbón podría haberse aplicado para aportarle un aspecto más oscuro al repinte con cinabrio de color rojo intenso. Del mismo modo, se aprecia en los dibujos encontrados en el reverso de los zafates del alfarje de la Sala de Dos Hermanas. Éstos, en los que se muestran figuras geométricas, humanas, animales e incluso esquemas o números hechos con yeso que indican la posición de la pieza en el alfarje, habían estado ocultos desde su construcción, conservando, de esta forma, en muy buen estado los pigmentos. Además del negro de carbón, en estos dibujos, aparecen otros pigmentos observados en el anverso como cinabrio, minio y blanco de plomo ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), así como oropimente (As_2S_3), el cual no es muy habitual en las decoraciones de la Alhambra.

Las policromías estudiadas, también incluyen el color **naranja**. Éste se localizó en unos motivos del capitel B de la Sala del Mexuar. En ellos, las bien definidas bandas Raman a 121, 150, 312, 391, 550 cm^{-1} (Figura 24) indicaban la presencia de rojo de plomo (Pb_3O_4) (también conocido como minio). Adicionalmente, este pigmento se encontró mezclado con cinabrio en algunas zonas de este capitel aportando una terminación más rojiza. El rojo de plomo se identificó también en la madera, sin embargo, en este caso, no se encuentra en la capa pictórica sino en la capa de preparación.

El color **verde** se observó en la restauración de la Sala de Camas. En dicha localización las yeserías mostraban unos motivos de color verde claro intenso. En este caso, la identificación de los elementos fue extremadamente útil. Los análisis con ED-XRF mostraban cobre y arsénico como los elementos principales presentes (Figura 25).

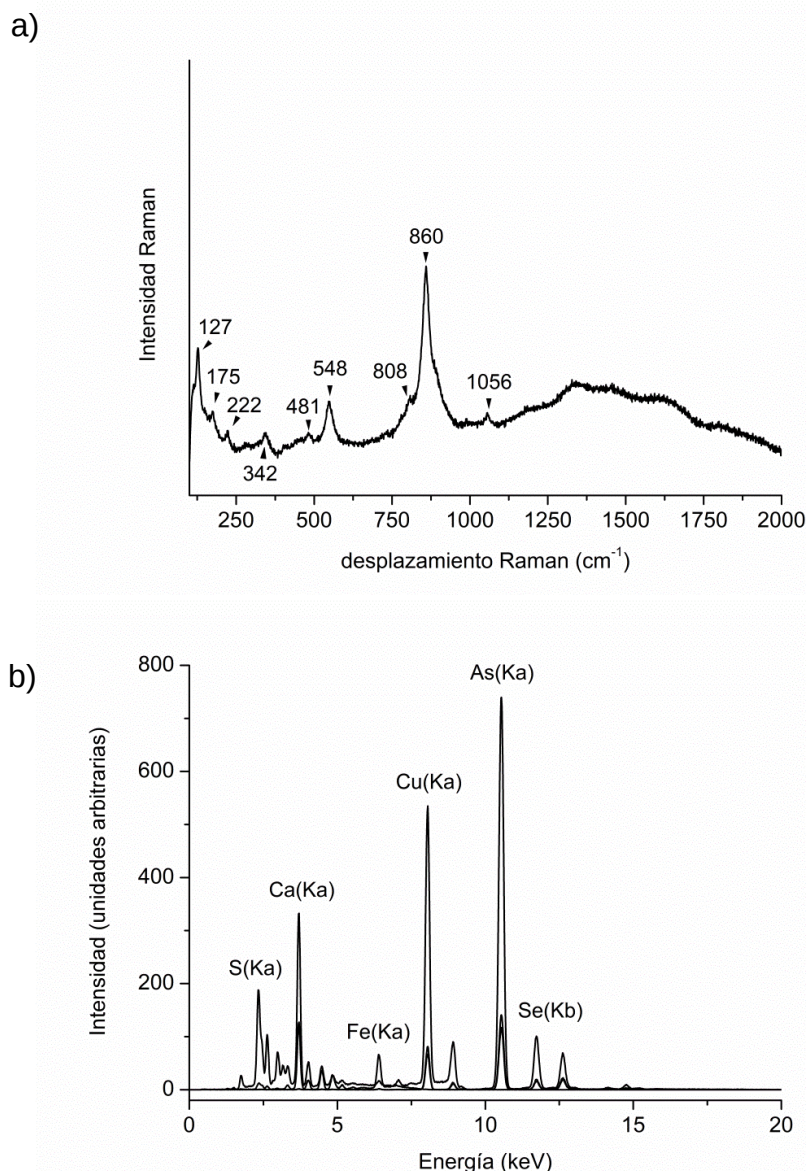


Figura 25 a) Espectro Raman y b) espectro ED-XRF de la muestra de color verde de las yeserías de la Sala de Camas del Baño de Comares de la Alhambra.

Con esta información, fue más fácil interpretar el espectro Raman. Sin embargo, la identificación completa del pigmento no fue posible ya que su espectro no coincidía con el de los pigmentos verdes que contenían arsénico y cobre más utilizados durante el siglo XIX como el verde de Scheele o el verde esmeralda.^[149] Estos pigmentos, altamente tóxicos y prohibidos actualmente, son arsenitos de cobre y sus espectros Raman^[152] diferían bastante del obtenido en las yeserías estudiadas. Tales resultados se asemejaban más al espectro

Raman de algunos minerales verdes que se componen de arsenato de cobre como la cornwallita ($\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$). De esta forma la banda a 860 cm^{-1} se asignó a la vibración *stretching* del anión arsenato (AsO_4^{3-})^[153,154] (Figura 25). No obstante, dado que la composición del pigmento verde de Scheele puede variar en función de la receta utilizada para su elaboración, éste también podría tener en algunas ocasiones una mezcla de compuestos que también podrían incluir arsenatos de cobre. Asimismo, también existe la posibilidad de que la formación de iones arsenatos sea el resultado de la degradación de pigmentos de arsenitos de cobre. Lo interesante de este color verde es que Contreras lo aplicó intencionadamente probablemente tras la observación de las yeserías originales nazaríes. Sin embargo, estudios previos llevados a cabo por este grupo de investigación sobre las yeserías policromadas de la Sala de los Reyes, revelaron que el color verde que se puede ver en estos motivos fue originariamente azul, siendo esta tonalidad verdosa una degradación de la azurita.^[125] No obstante, otros estudios realizados sobre yeserías en otras localizaciones de la Alhambra apuntan a la presencia de malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) como pigmento verde original nazarí.^[126,145]

4.2 Técnicas de ejecución

Los resultados obtenidos han revelado las distintas técnicas de ejecución empleadas en los revestimientos policromados estudiados en esta tesis.

En este apartado se explicarán las técnicas de ejecución identificadas separándolas en función de las empleadas para cada revestimiento decorativo en base al tipo del material de soporte. Esta discusión, engloba un resume tanto de las capas de preparación identificadas como de los aglutinantes aplicados para fijar los pigmentos. Para más información acerca de las técnicas de ejecución consultar el capítulo 6 *“In situ Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble”* para el mármol, el capítulo 7 *“Romantic restorations in the Alhambra monument: Spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares”* para las yeserías de la restauración de Contreras, el capítulo 8 *“Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology”* para el caso de la madera y el capítulo 9 *“On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble”* para la pintura mural. Consultar el capítulo 10 *“Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)”* donde se recogen detalladamente los resultados del material orgánico obtenido con GC-MS de los capiteles de mármol y alfarje de madera estudiados en la tesis y de yesos originales de la Sala de los Reyes.

Dichas técnicas varían en función del soporte sobre los que se aplica la policromía, la época en la que se realizó o la ubicación del motivo decorativo.

En la Tabla 8 se realiza un resumen de los resultados obtenidos para cada tipo de revestimiento y a continuación se desarrolla una discusión de los mismos.

Tabla 8 Resumen de las técnicas de ejecución empleadas en los diferentes revestimientos decorativos de la Alhambra y el Generalife estudiados en esta tesis.

	Mármol		Madera		Yeso Sala de Camas		Yeso Sala de los Reyes		Pintura mural falso ladrillo	
	preparación	aglutinante	preparación	aglutinante	preparación	aglutinante	preparación	aglutinante	preparación	aglutinante
Original nazarí	ninguna	cola animal	-minio	-cola animal			-ninguna	-huevo	- yeso	
			-blanco de Pb	-huevo	-	-	-yeso negro y yeso blanco	-miel	-calcita	-
				-goma arábica				-goma polisacárida		
Redecoración cristianas	-yeso	-cola animal	-	-	-	-	-	-	-	-
	-bol rojo	-huevo								
Intervenciones posteriores					-blanco de Pb	-material proteico				
	-	-	-	-	-barita	-material lipídico	-	-	-	-
					-anglesita					

Los análisis obtenidos con microespectroscopía Raman *in situ* sobre **mármol** mostraban, en el caso de los dos capiteles del Mexuar, espectros donde se apreciaban las bandas del pigmento y aquellas propias de la calcita (CaCO_3) a 281, 712 y 1086 cm^{-1} debido al soporte de mármol (Figura 26). Esto llevó a la interpretación de que la policromía se encontraba directamente aplicada sobre el mármol. Por otro lado, en los espectros registrados en el resto de capiteles se observaba una banda adicional, muy intensa en algunos casos, a 1009 cm^{-1} , la cual es característica del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figura 26).

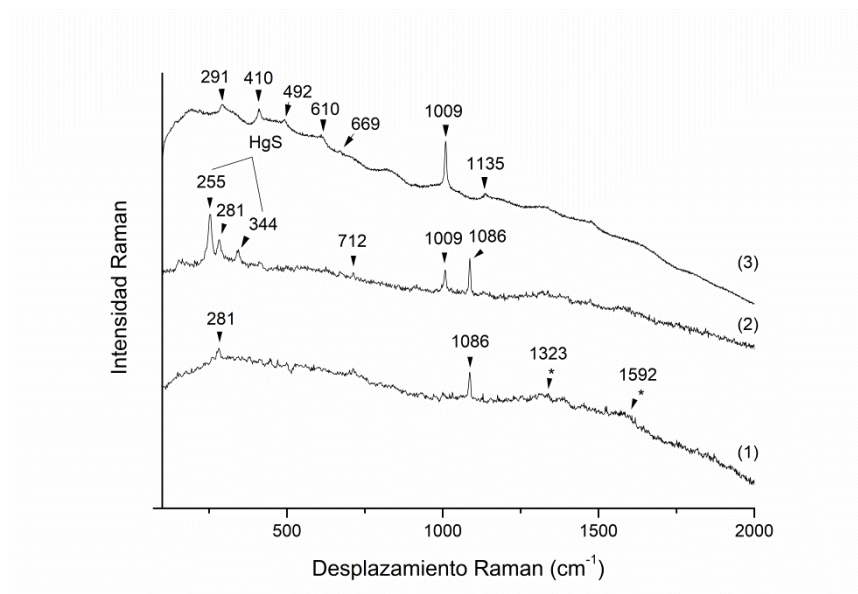


Figura 26 Ejemplo de los espectros Raman (láser 785 nm) obtenidos en los capiteles de mármol de la Alhambra y el Generalife. (1) Policromía original nazarí aplicada directamente sobre el mármol (*) bandas del pigmento negro de carbón. (2) Policromía original nazarí de cinabrio más las bandas propias del yeso y las del soporte de mármol. (3) Policromía de redecoración cristiana usando una gruesa capa de yeso y bol rojo como capa de preparación para doradura.

Tal situación, como se puede ver en el capítulo 6, se interpretó como la posibilidad de la existencia de una finísima capa de yeso a modo de preparación. Sin embargo, la posterior examinación de las muestras en el microscopio mostró claramente la posición del pigmento directamente sobre el mármol. Dichas imágenes al microscopio permitían observar una capa de color grisáceo sobre el pigmento lo cual podría deberse al yeso identificado con la espectroscopía Raman. Esto explicaría que el yeso no se localiza bajo el pigmento sino sobre él. La posible causa de este hecho se encuentra en una tarea de restauración que se llevó a cabo en la Alhambra durante años y que consistía en aplicar una pátina de agua-barro a las zonas que restauraban, posiblemente para aportarles un aspecto más envejecido. Esta capa superficial de aspecto marrón se identificó claramente en unos estudios previos (pertenecientes a un proyecto OTRI) realizados sobre una taca de mármol de la Sala de la Barca. Dado que esto se aprecia claramente también en las yeserías, la

explicación de la presencia de yeso sobre el mármol se encontró en que la pátina de agua-barro se dio a todo los revestimientos de forma continua sin cambiar el recipiente, el agua ni el pincel con los que se aplicaba, arrastrando así el yeso de las yeserías y quedando impregnados de este material los revestimientos de mármol. En el caso de los capiteles estudiados la pátina no es tan evidente de forma macroscópica porque éstos, excepto el de la Sala de los Reyes, han sido limpiados mecánicamente en los últimos años con agua, alcohol y amoniaco, mientras que la limpieza del Mexuar ha sido realizada con disolventes como la dimetilformamida, lo cual puede ser el motivo de una limpieza más profunda que ha conllevado a la eliminación completa del yeso. Por otro lado en la Sala de Abencerrajes se puede intuir la presencia de una restauración o redecoración en pequeñas zonas determinadas, ya que algunas muestras mostraban una capa de preparación de color blanco bajo el pigmento, apreciable incluso macroscópicamente. Los análisis de SEM-EDX de éstas permitieron identificar yeso en dicha capa (Figura 27) al presentar azufre y calcio como los elementos mayoritarios en su composición.

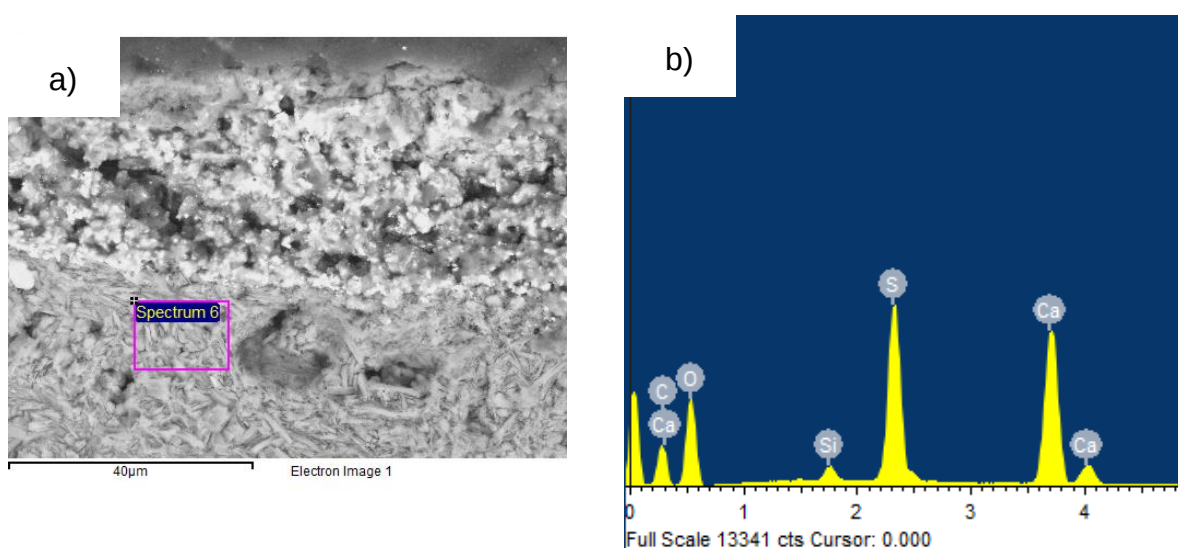


Figura 27 Resultados SEM-EDX de la capa de preparación de una de las muestras del capitel de mármol de la Sala de Abencerrajes donde se observa S y Ca atribuibles al yeso. a) Imagen SEM, b) resultados EDX.

Por tanto, en vista a los resultados, la técnica de ejecución utilizada en la época nazarí, en el caso de los capiteles de mármol, es la de aplicar los pigmentos directamente sobre el soporte mezclados con un aglutinante para fijarlos. El aglutinante utilizado se identificó como cola animal, gracias a los resultados obtenidos por GC-MS donde se muestra un perfil proteico que contiene el aminoácido hidroxiprolina, el cual es abundante en el colágeno presente en el tejido animal. Además de las zonas coloreadas, se observaron algunos restos de dorados en el mármol, concretamente en la Sala de Abencerrajes. Los espectros Raman recogidos *in situ* en dicho motivo revelaron la presencia de óxido de estaño (SnO). Estos

resultados encajan con los presentados en trabajos anteriores realizados sobre doraduras en las yeserías de la Sala de los Reyes.^[124] La técnica descrita consistía en preparar el material de oro sobre una capa de estaño previamente a su colocación con la finalidad de facilitar el manejo de las finas láminas de oro para conseguir aplicar las doraduras.

Una técnica muy diferente a la sutileza de la policromía nazarí se observó en los restos de redecoración cristiana presentes en el capitel A del Mexuar. En este caso, una gruesa capa de yeso cubre toda la superficie, de forma que, de este modo, se consiguió modificar la estética del lugar pero salvaguardando las policromías originales nazaríes, las cuales quedan ocultas debajo. Esta tarea se asocia a las remodelaciones estéticas que se realizaron durante el periodo cristiano. Así pues, la redecoración cristiana de estos capiteles consistió en cubrirlos de dorado y azul claro. Para ello, una vez aplicada una cantidad considerable de yeso (492, 671, 1009, 1135 cm^{-1}) sobre el mármol, se aplicó sobre éste una capa de bol rojo (identificado por sus bandas Raman a 291, 410, 610 cm^{-1}) (Figura 26). La finalidad del uso de esta tierra roja consistía en aportar un aspecto de oro brillante con reflejos rojizos al oro que se colocaría sobre él. El dorado se aplicó empleando el mismo método nazarí colocando previamente las finas láminas delgadas de oro sobre una base metálica de estaño. Aunque esta policromía se asignó claramente a una redecoración, es necesario decir que esta técnica de dorado aplicando bol rojo como base ya se utilizó en las decoraciones nazaríes más antiguas tal y como recoge la bibliografía.^[124] Los análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, revelaron el empleo de cola animal para aplicar el bol rojo sobre el yeso. Dicho resultado puede verse en la ubicación de la submuestra PMC1-2M-2 cercana al cluster de cola animal en el gráfico de puntuaciones generado por el análisis de componentes principales (PCA) (Figura 28).

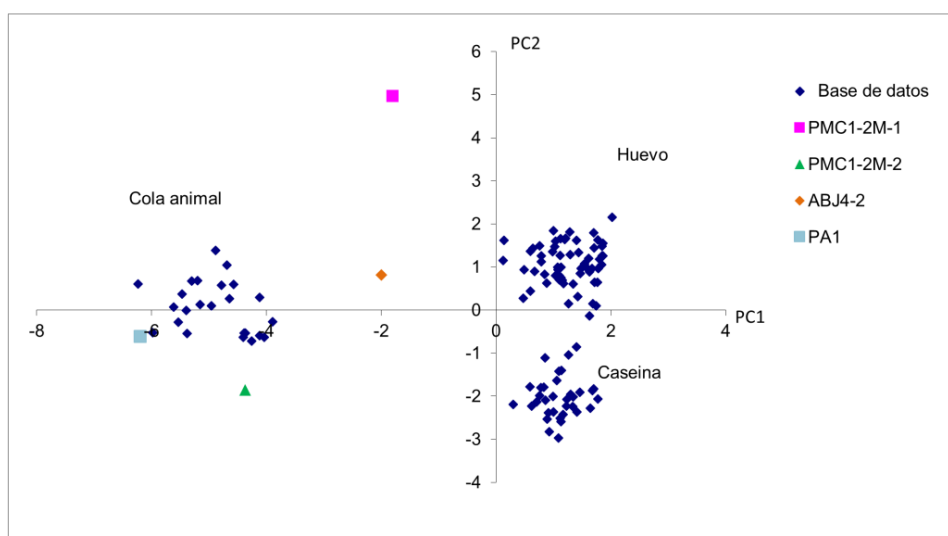


Figura 28 Gráfico de puntuaciones resultado de PCA del material proteico obtenido por GC-MS de las muestras de los capiteles de mármol de la Alhambra estudiados en esta tesis.

Las hojas de oro podrían haber sido fijadas con huevo tal y como se deduce de los datos que identifican material proteico con ausencia del aminoácido hidroxiprolina en la submuestra PMC1-2M-1, junto con resultados de la fracción lipídica por encima del límite de cuantificación con un perfil propio de un material semisecante. Esta técnica difiere por tanto, de la identificada en estudios anteriores sobre los dorados nazaríes en la Sala de los Reyes en los que se identificó cola animal.^[124]

Mucho más compleja es la técnica de ejecución de los revestimientos de **madera**, donde gracias a la microespectroscopía Raman confocal se identificaron dos capas de preparación, una para proteger el material de soporte y otra para aplicar los pigmentos sobre ella.

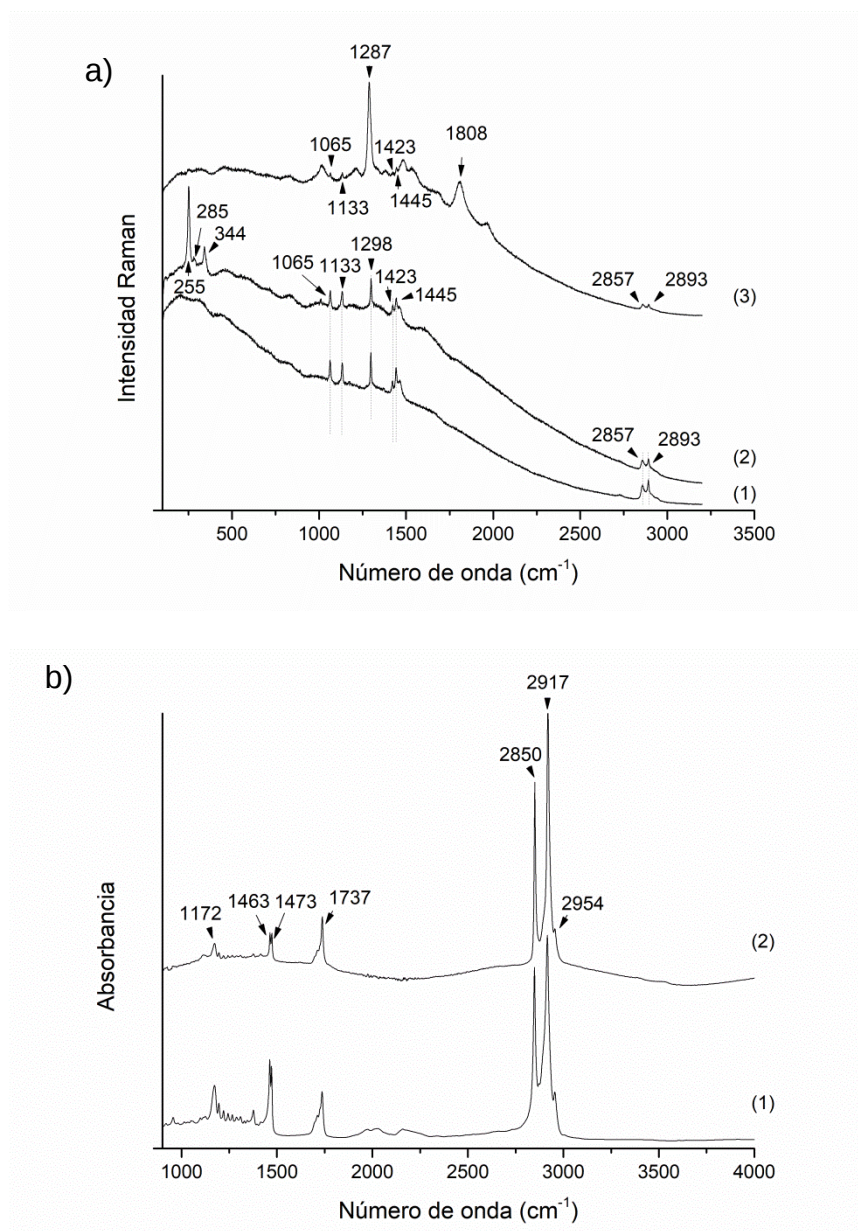


Figura 29 a) Espectros Raman (1) patrón de cera de abeja, (2) muestra de color rojo con bandas de cinabrio + cera de abeja (3) muestra de color azul con bandas de lapislázuli natural + cera de abeja. b) Espectros IR (1) patrón de cera de abeja, (2) cera de abeja en muestra.

Además, estas muestras presentaban una capa superficial protectora, la cual se identificó como cera de abeja tanto por su bandas Raman a 1065, 1133, 1298, 1423, 1445, 2857, 2893 cm^{-1} (Figura 29 a), como por su espectro Infrarrojo con bandas características a 1172, 1463, 1473, 1737, 2850, 2917 y 2954 cm^{-1} (Figura 29 b), asimismo también se observó en los resultados de GC-MS. Esta capa de cera debe su origen posiblemente a una restauración documentada que se llevó a cabo por Torres Balbás en el siglo XIX y principio del XX en varios revestimientos de madera de la Alhambra.

La capa de preparación en contacto con la madera, de color naranja intenso, se utilizó probablemente para proteger de los insectos xilófagos a la madera. Para ello, se empleó rojo de plomo (Pb_3O_4) tal y como muestran los espectros Raman con las bandas a 121, 312, 390 y 548 cm^{-1} obtenidos en esta capa. La toxicidad del plomo que contiene este pigmento sirve para alejar a estos insectos. En esta capa se identificó además de rojo de plomo, litargirio (tetragonal PbO) (147 cm^{-1}), masicote (ortorrómbico PbO) (142, 287 cm^{-1}) y amarillo de plomo y estaño (Pb_2SnO_4) (127, 194, 456 cm^{-1}) (Figura 30).

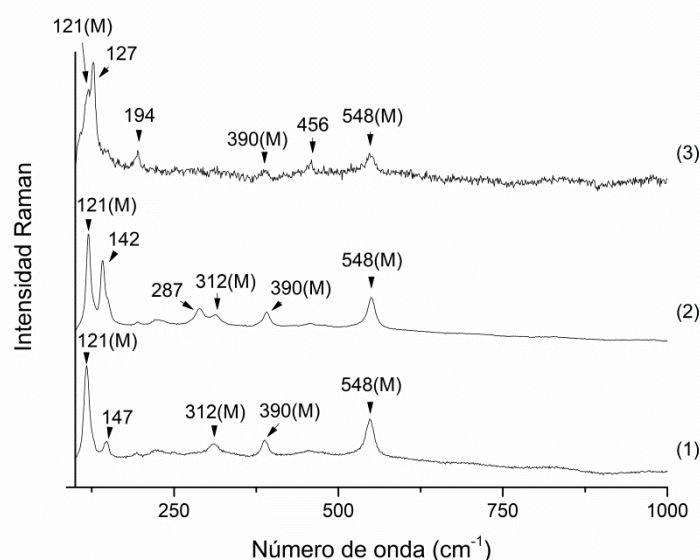


Figura 30 Espectros Raman (785) de la capa de preparación naranja de las muestras de madera del alfarje de la Sala de Abencerrajes de la Alhambra. (1) Espectro de minio (M) y litargirio, (2) espectro de minio (M) y masicote y (3) espectro de minio (M) y amarillo de plomo y estaño.

La presencia de estos tres últimos pigmentos de forma intencionada se descartó desde un primer momento ya que éstos de color naranja y amarillo, se habrían mezclado con el minio para conseguir una tonalidad determinada, hecho que no tiene sentido en una capa de preparación que va a quedar completamente oculta. La posible explicación de la presencia de estos materiales adicionales se encontró en un proceso de obtención del rojo de plomo alternativo al habitual que parte del blanco de plomo ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). En este caso, se utilizaría un subproducto de la extracción de plata, el litargirio. En este proceso también se

genera amarillo de plomo y estaño como subproducto. Para obtener el rojo de plomo, el litargirio, una vez separado del amarillo de plomo y estaño, se calienta en torno a unos 500°C. Si durante el proceso de calentamiento del litargirio para obtener rojo de plomo, se sobrepasa esta temperatura, el rojo de plomo puede convertirse en masicote.

En algunas muestras se observa una capa blanca sobre el minio, la cual se ha identificado como blanco de plomo gracias a la banda a 1053 cm^{-1} del espectro Raman. Esta zona mostraba gran cantidad de fluorescencia lo que hacía sospechar la presencia de material orgánico, de hecho, se consiguieron identificar algunas bandas Raman propias de material proteico a 1450, 1668, 2884 y 2949 cm^{-1} (Figura 31 a), material que se confirmó con análisis en microespectrometría infrarroja (Figura 31 b). Los estudios con GC-MS revelaron además, gracias a la presencia del aminoácido hidroxiprolina, el empleo de cola animal como aglutinante en esta policromía. Estudios previos sobre otras decoraciones musulmanas sobre madera también han identificado cola animal como aglutinante^[126,130]. Adicionalmente, los análisis de Infrarrojo mostraron el espectro propio de una resina en una muestra (Figura 31). El espectro obtenido era muy similar a los obtenidos en zonas doradas en estudios previos sobre yeserías. Este hecho podría indicar la posibilidad de decoraciones doradas en la madera completamente desaparecidas actualmente. Por otro lado, los análisis con GC-MS de la fracción lipídica mostraron niveles por encima de los límites de cuantificación en algunas de las muestras. Éstos no presentaron un perfil similar en todos los casos, lo que en parte puede deberse a la influencia sobre los resultados que podría ejercer la cera de abeja de la capa superficial presente en algunas muestras. Los resultados obtenidos apuntaban al uso de un material no secante. Sin embargo, en algunas muestras los valores encajaban más con un tipo de material semi-secante, lo cual estaría acorde a estudios previos sobre madera en la Alhambra, donde se identificaba la técnica de tempera grassa que consta de huevo y un aceite secante o semi secante como el aceite de linaza. La presencia de huevo en la madera se asoció a la capa de preparación naranja ya que se identificó en la fracción lipídica de una muestra que presentaba una alta cantidad de dicha capa. Además, esta muestra también mostró un perfil proteico diferente al resto. Por último, en relación a los aglutinantes presentes en la madera, se obtuvieron resultados en la fracción sacárida, la cual dada la cantidad de arabinosa y galactosa manifestada en algunas muestras, podría indicar el uso de una goma polisacárida como la goma arábica. Sin embargo, los datos no fueron suficientes para determinar la función de esta goma en la policromía aunque posiblemente se usase como vehículo de aplicación de los pigmentos.

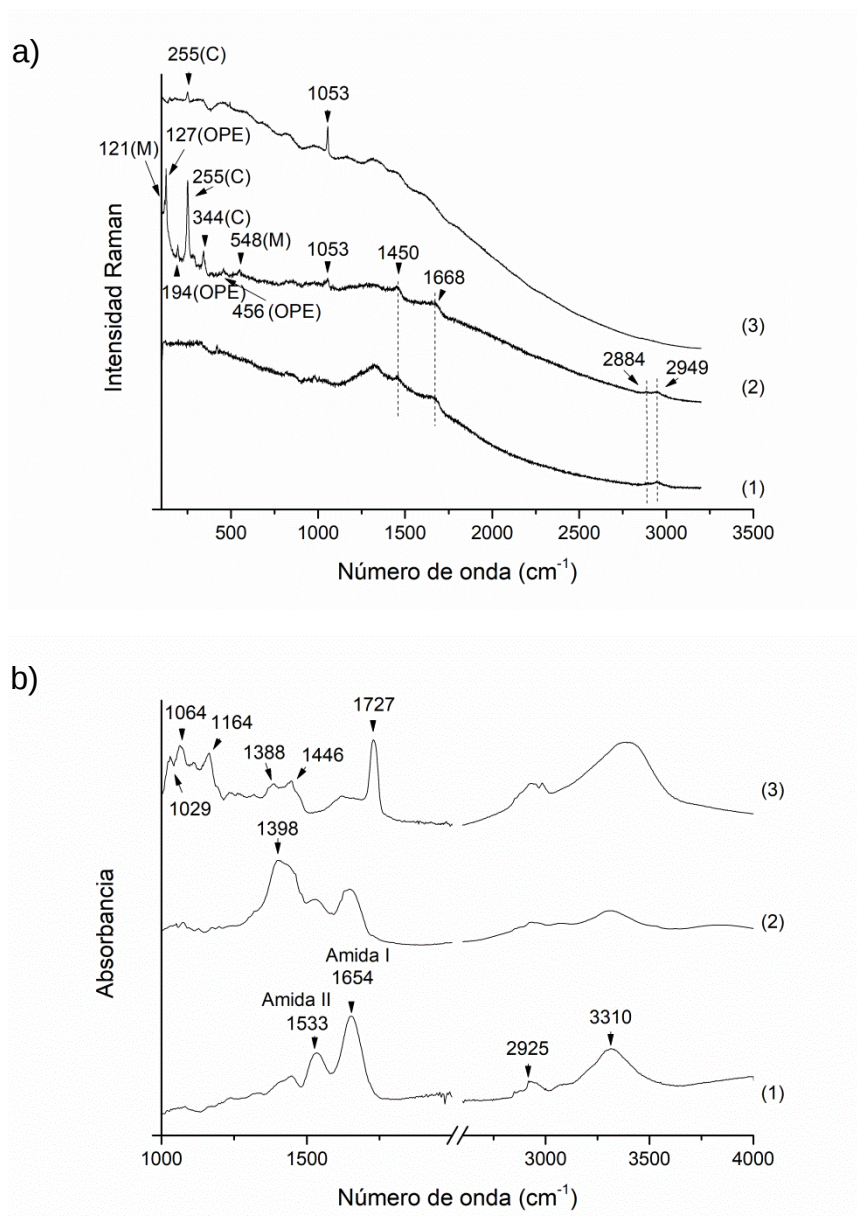


Figura 31 a) Espectros Raman (785 nm) de la capa de preparación blanca de las muestras de madera del alfarje de la Sala de la Alhambra. (1) patrón de cola animal, (2) material proteico y blanco de plomo en una muestra roja C: cinabrio, M: minio, OPE: óxido de plomo y estaño (3) blanco de plomo en una muestra roja C: cinabrio. b) Espectros infrarrojo (1) material proteico en una muestra, (2) material proteico y blanco de plomo en una muestra (3) resina en una muestra.

Los estudios en las **yaserías de la restauración** de la Sala de Camas, también mostraron blanco de plomo en la capa de preparación. Las medidas realizadas en el reverso de las muestras revelaron la banda Raman propia del blanco de plomo a 1053 cm^{-1} (Figura 32 a) y se identificó plomo mediante análisis de SEM-EDX. El estudio elemental en esta capa, registró también bario (Figura 32 b), lo cual permitió asignar las bandas Raman a 453, 462, 617, 647 y 990 cm^{-1} al sulfato de bario (BaSO_4) (Figura 32 a). La finalidad del blanco de plomo como capa de preparación recae en el alto índice de refracción de este material, lo cual aporta mayor luminosidad a los pigmentos que se aplican sobre él. Respecto al sulfato

de bario, éste se utilizó desde principios del siglo XIX como un extensor que ayudaba a cubrir la mayor superficie posible con la menor cantidad de pigmento. En esta zona también se obtuvo otro tipo de espectro que se asignó al sulfato de plomo (anglesita). Sin embargo, no fue posible determinar si la anglesita fue aplicada intencionadamente formando parte de la capa de preparación o si se originó posteriormente como producto de degradación, opción que se discutirá más adelante.

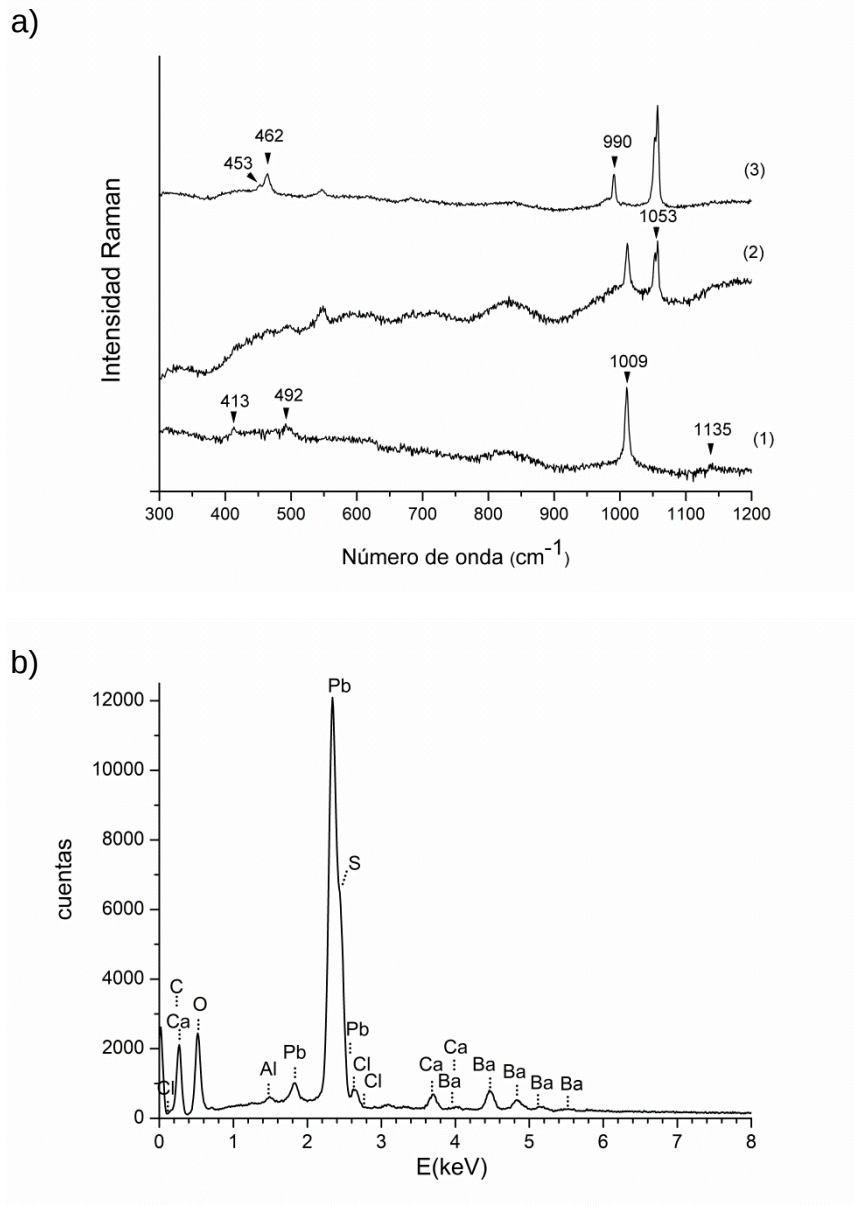


Figura 32 a) Espectros Raman registrados en la capa de preparación de las yaserías de la Sala de Camas del Baño de Comares de la Alhambra. a) (1) soporte de yeso, (2) capa de preparación de blanco de plomo, (3) capa de preparación con blanco de plomo y barita. b) análisis con SEM-EDX de esta capa blanca de preparación.

En cuanto al material orgánico utilizado como aglutinante en estos revestimientos de las yaserías de la Sala de Camas, los resultados proporcionados por microespectroscopía infrarroja mostraron el espectro propio de material proteico con bandas a 1650, 1545 y 1336

cm^{-1} pertenecientes a la amida I, amida II, y amida III respectivamente (Figura 33). Este material proteico podría deberse al uso de cola animal o clara de huevo como aglutinante. Adicionalmente, en las muestras de color verde se observó al microscopio una capa amarillenta muy elástica a la presión ejercida por la celda de diamante. Las medidas infrarrojas en esta zona mostraban además bandas a 1733 cm^{-1} propia del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del grupo éster y a 2850 y 2917 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones stretching de los enlaces CH de los lípidos (Figura 33). Puede atribuirse el uso de huevo completo a estos resultados. Este aglutinante extra en las muestras verdes puede deberse a que en algunas zonas de este motivo decorativo se aprecian decoraciones doradas, de forma que se hubiese utilizado un aglutinante diferente para las doraduras. De hecho, esta técnica se asemejaría a la identificada en la doradura de la redecoración cristiana sobre mármol, en la que se identificó huevo mediante GC-MS.

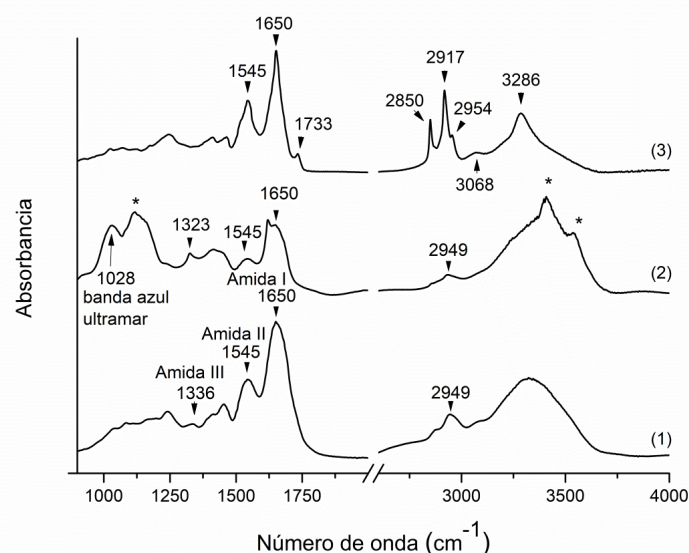


Figura 33 Espectros infrarrojos de las muestras de las yeserías de la Sala de Camas del Baño de Comares de la Alhambra. (1) Material proteico en muestra de color verde, (2) material proteico y bandas del soporte de yeso (*) de muestra azul, (3) material lipídico en muestras verdes.

Con los datos obtenidos, se puede llevar a cabo la comparación entre las técnicas de ejecución empleada en la restauración de las yeserías de Rafael Contreras en la Sala de Camas y las originales nazaríes de otras localizaciones. La información de las capas de preparación de las yeserías originales pertenece a trabajos previos y los datos acerca de los aglutinantes sí que se han obtenido en esta tesis. Así pues, en las bóvedas de mocárabes de **yesos originales** nazaríes de la Sala de los Reyes, no se observó ningún tipo de capa de preparación diferente al yeso. Se puede diferenciar entre las yeserías del primer periodo y aquellos propios de una época posterior. En los primeros, los mocárabes eran tallados directamente sobre la placa de yeso *in situ*, y en los segundos la técnica consistía en utilizar

moldes para elaborar los mocárabes a partir de un yeso muy grueso y oscuro (yeso negro) de aspecto más basto. Éste se obtenía por calcinación de piedras de yeso impuras, y contenía cenizas y manchas de los gases de combustión por haber sido elaborado en hornos rudimentarios. Presenta una cantidad baja de hemihidrato (50-60%) y se acompaña de anhidrita. Sobre este yeso negro se aplicaba una fina capa de yeso muy fino y blanco elaborado con piedras de mayor pureza y mayor proporción de hemihidrato (66%).^[34] De esta forma, las muestras presentaban varias capas, una primera de soporte realizada con yeso negro, una segunda de yeso blanco y finalmente la policromía. Los análisis de GC-MS para las muestras de yeso, no fueron una tarea sencilla, ya que se presentaron muchas dificultades provocando el atascamiento de la columna debido a la presencia de sulfatos de calcio. Por ello, los resultados, no pueden considerarse concluyentes inequívocamente. No obstante, los datos permitieron confirmar la presencia de material proteico. Además, se identificó material sacárido, en las muestras que no presentaban la capa base de yeso negro. Los cromatogramas de estas submuestras que tenían únicamente la capa blanca de yeso y pigmento sin el soporte de yeso negro, mostraban la presencia de glucosa, proponiéndose por ello, la posibilidad de miel. La hipótesis planteada para este resultado fue el uso de miel para ralentizar el fraguado del yeso de esta capa de preparación blanca. Por otro lado, sólo en una muestra se identificó material lipídico lo cual junto al material proteico detectado podría indicar el uso de huevo, tal y como se ha encontrado en estudios anteriores. En esta misma muestra, además se identificó arabinosa y galactosa lo que hacía suponer el empleo de una goma polisacárida.

Por último, se consiguió identificar la técnica empleada en la **pintura mural** de falso ladrillo. Los resultados de microespectroscopía Raman *in situ* y ED-XRF indican que el modo de desarrollo de la pintura mural de falso ladrillo, cuyo soporte es una mezcla de cal y arena, era pintar toda la pared de blanco y sobre esta base se dibujaban rectángulos rojos los cuales simularían los ladrillos. Entre cada rectángulo se deja un espacio donde se aprecia el material blanco aplicado inicialmente. Estas líneas blancas simulan las juntas debidas al material usado para fijar los ladrillos de una pared de ladrillos real. Se trata de un caso curioso ya que, se ha observado, que el tipo de material blanco para la base empleado depende de la ubicación del revestimiento, teniendo en cuenta si éste va a estar expuesto al exterior o si por el contrario se encuentra localizado en una zona de interior. En todas las medidas con ED-XRF en las zonas de color blanco se identificaba calcio. Sin embargo, los espectros Raman revelaron que en las zonas de interior se utilizó yeso (banda Raman 1009 cm^{-1}) (Figura 34), mientras que en las localizaciones exteriores se identificó el espectro típico de la calcita con bandas a 154, 281, 712 y 1086 cm^{-1} (Figura 34).

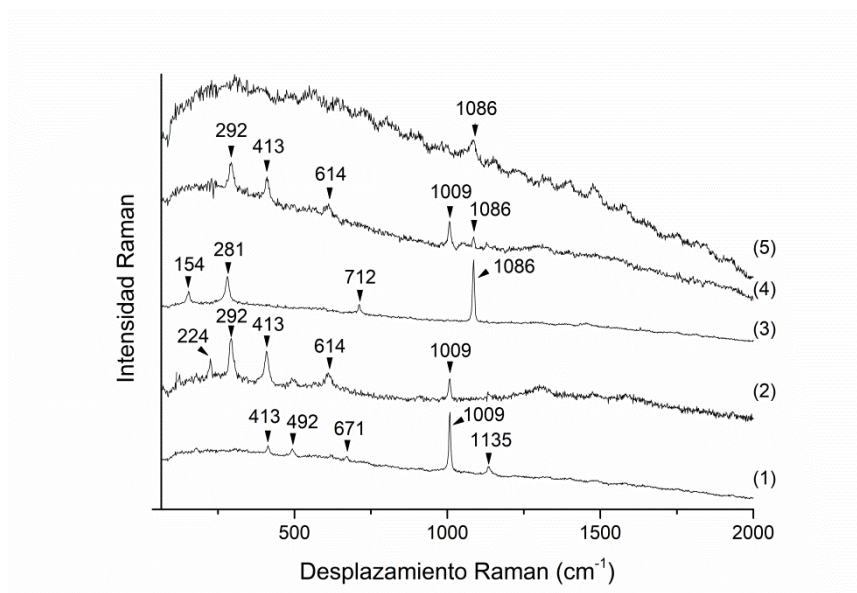


Figura 34 Espectros Raman registrados *in situ* en el falso ladrillo de pintura mural. (1) yeso en las zonas blancas de decoración de interior, (2) ocre rojo + yeso en las zonas rojas de decoración de interior, (3) calcita en las zonas blancas de decoración de exterior, (4) ocre rojo + yeso en las zonas rojas de decoración de exterior, (5) cemento en las zonas grises.

Estos resultados revelan que los materiales fueron aplicados intencionadamente teniendo presente las propiedades de cada compuesto frente a diversos agentes externos. Así el yeso que es un material más débil frente a las inclemencias del tiempo en comparación a la calcita, se utilizaría para el interior mientras que la calcita, más resistente, se aplicaría en el exterior. Esta identificación permitió revelar que la pintura mural de la Casa de las Pinturas de las conocidas como casitas del Partal, que actualmente se encuentra en el interior, originalmente fue una pared exterior perteneciente a la Torre de las Damas del palacio de Comares. Esto se debe a que las casas se construyeron posteriormente y por ello, en estos falsos ladrillos se identificó calcita como base. Las zonas rojas de todas las localizaciones mostraban el mismo patrón en sus espectros Raman. En todos los casos, el pigmento hematite aparecía mezclado con yeso (Figura 34) el cual quizás se utilizase a modo de extensor. Por otro lado, en algunas zonas del falso ladrillo de todas las localizaciones se observa un aspecto más grisáceo. Los espectros Raman del material grisáceo mostraban calcita y mucha fluorescencia. Esta situación es sobretodo muy acusada en el primer piso de la Torre de las Infantas. La explicación se encuentra en una intervención que se realizó en el siglo XX en la cual se aplicó una aguada de cemento a toda la pintura mural. De forma que la señal de calcita pertenece a la caliza del cemento y la fluorescencia puede provocarla los silicatos presentes en las arcillas que se utilizan para la elaboración del mismo (Figura 34).

4.3 Productos de degradación

Identificar los productos de degradación es un punto clave de la investigación, ya que éstos aportan una información muy relevante para los futuros tratamientos de conservación, indicando el estado de deterioro en el que se encuentra la policromía, detectando la transformación que están sufriendo sus componentes. En este apartado se resumen los resultados relacionados con los productos de degradación identificados en los diferentes revestimientos. Se puede encontrar información más detallada en el capítulo 6 *“In situ Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble”* para el caso del mármol, en el capítulo 7 *“Romantic restorations in the Alhambra monument: Spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares”* para las yeserías de la restauración de Contreras y en el capítulo 9 *“On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble”* para la pintura mural.

Tras el análisis de los resultados, se ha observado que el material más propenso a generar productos de alteración es el yeso. Los compuestos se ven alterados cuando éste forma parte de la policromía, no sólo como soporte sino incluso cuando se encuentra en la capa de preparación o aplicado sobre la capa pictórica. Mientras que en la madera no se han detectado ninguna alteración química en los pigmentos o capas de preparación, siendo lo más deteriorado el propio soporte. Para el caso del mármol, los productos de degradación identificados están más relacionados con la presencia de yeso en estas policromías, que debido al propio material de soporte.

La mayoría de los productos de degradación del mármol se debe a la formación de oxalatos de calcio como la whewellita y la weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La whewellita se ha observado sólo en el capitel del Generalife, donde sus bandas a 898, 1467 y 1496 fueron registradas con el equipo Raman de laboratorio (Figura 35).

En el resto de capiteles, excepto en los del Mexuar, se identificó la forma dihidratada, weddellita^[155] ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), gracias a la banda a 910 y 1475 cm^{-1} , la cual aparecía incluso en las medidas realizadas *in situ* (Figura 35). En ambos casos, el espectro de estos oxalatos de calcio estaba siempre acompañado del espectro propio del yeso. Su relación con el yeso explica que los únicos capiteles en los que no se detectaron fueron los capiteles del Mexuar, donde no se obtuvieron tampoco señales del yeso. La weddellita se identificó también en el falso ladrillo de la pintura mural de las zonas de interior, donde se utilizaba yeso para la base de color blanco y en las yeserías de la Sala de Camas (Figura 35), confirmado también por su espectro de infrarrojo donde se obtuvo la banda a 1323 cm^{-1} propia de la vibración *stretching* simétrica CO_2 ^[156] (Figura 33). El origen de la formación de estos oxalatos de calcio puede deberse a la degradación de los aglutinantes utilizados para fijar los pigmentos en un ambiente rico en calcio proporcionado por el sulfato de calcio del yeso. Otro tipo de oxalato

fue además observado en las yaserías de la Sala de Camas. Los análisis Raman en las muestras de color negro mostraban bandas adicionales a 886 y a 1445 cm^{-1} , las cuales pudieron ser asignadas a los oxalatos de potasio o sodio (natroxalato) ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ó $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (Figura 35).^[155,157] En este caso, el motivo de la formación de éstos podría deberse a la enorme humedad del espacio, de forma que la abundancia de iones debido a las sales disueltas en el agua interaccionen con el ácido oxálico generado por la degradación del material orgánico utilizado como aglutinante.^[158]

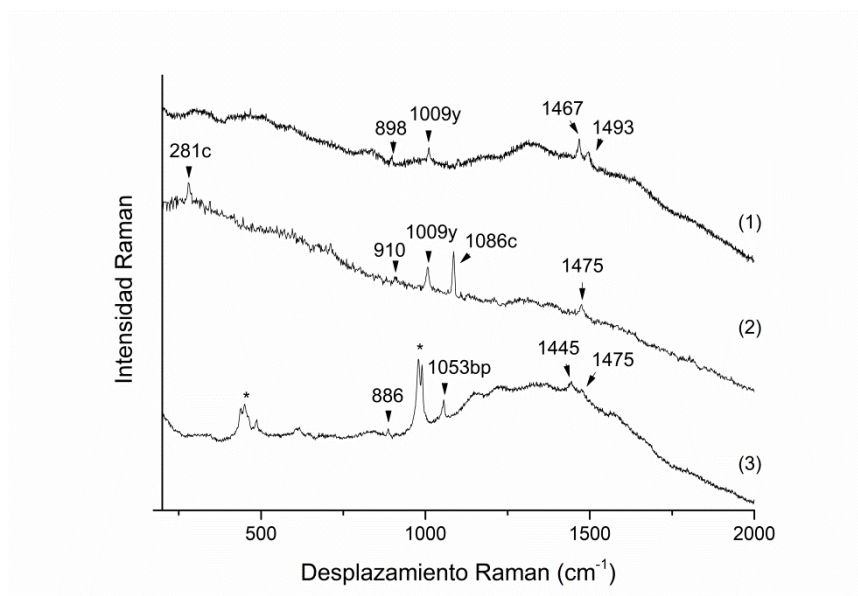


Figura 35 espectros Raman registrados a 785 nm en muestras de la Alhambra (1) wewhellita en el capitel del Generalife, y: yeso; (2) weddellita en capitel de mármol y: yeso, c: calcita, (3) oxalato de sodio ó potasio y weddellita, bp: blanco de plomo, *: barita y anglesita.

En esta última sala, la capa de preparación de blanco de plomo sobre el yeso, junto con la elevada humedad del lugar, ha propiciado la formación de otro producto de degradación como la anglesita (PbS) (bandas Raman a 438, 450, 620, 979 cm^{-1}) (Figura 36).

La presencia de la anglesita puede deberse al resultado de la transformación del blanco de plomo en sulfuro de plomo al encontrarse en un ambiente húmedo y rico en sulfato debido al soporte de yeso. Sin embargo, tampoco puede descartarse firmemente la opción de que la anglesita fuese añadida de forma intencionada a la capa de preparación junto con el sulfato de bario y el blanco de plomo. En esta capa de preparación, se observó también una banda adicional a la del blanco de plomo a 1057 cm^{-1} (Figura 36). Dicha banda podría deberse según la literatura consultada^[159,160] a la formación de sales del tipo $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ o $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ productos de la interacción de las soluciones salinas presentes debido a las humedades con la hidrocerusita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), componente mayoritario del blanco de plomo.

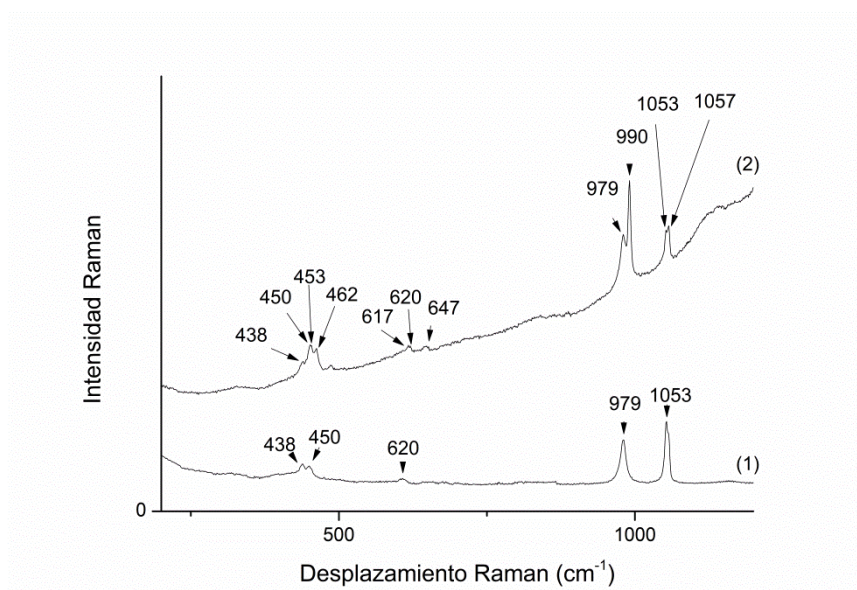


Figura 36 Espectros Raman con láser de 785 nm registrados en la capa de preparación de las muestras de la Sala de Camas del Baño de Comares de la Alhambra (1) anglesita y blanco de plomo, (2) anglesita, barita, blanco de plomo y sales del tipo $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ o $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$.

En el caso del mármol, otro producto de alteración fue identificado, éste se localizó en la Sala de Abencerrajes en el único resto de doraduras originales nazarís que se observaron en todos los capiteles estudiados. En este detalle, se identificó incluso *in situ* con el equipo Raman portátil, monóxido de estaño (SnO) en una zona de color negro en las que se obtuvieron bandas Raman a 110 y 207 cm^{-1} (Figura 37).

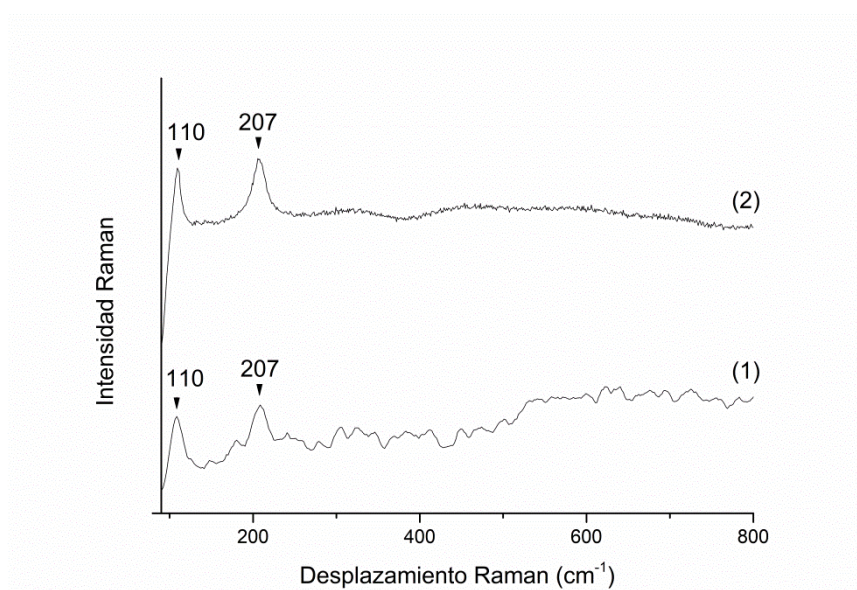


Figura 37 (1) Espectro Raman *in situ* de SnO con equipo portátil con láser de 785 nm en zona dorada del capitel de la Sala de Abencerrajes de la Alhambra. (2) espectro Raman de SnO con equipo de laboratorio con láser de 785 nm en muestra de la doradura de la redecoración cristiana del capitel de la Sala del Mexuar.

Este mismo producto de alteración se observó en la muestra, tomada de la zona asignada a una redecoración del periodo cristiano en el capitel A de la Sala del Mexuar (Figura 37). Dicha situación indica que en ese aspecto, los cristianos siguieron el mismo método empleado por los nazaríes ya que, el origen del óxido de estaño recae en las láminas de estaño metálico empleado para la aplicación de las delgadas hojas de oro. Este estaño, con el paso del tiempo, se oxida adquiriendo un color negro, provocando el oscurecimiento de las doraduras y su consecuente craquelado y destrucción.

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

5. Bibliografía

En este capítulo se muestra la bibliografía empleada en los capítulos del 1 al 4. Los siguientes capítulos (del 6 al 10) tienen su bibliografía propia individualmente en cada uno de ellos.

- [1] M. I. Sardón de Taboada, *Reflexiones sobre el sentido la Conserv. del Patrim. Arqut.* **2015**, 16.
- [2] C. López Bravo, *El patrimonio cultural en el sistema de derechos fundamentales*, Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones, **1999**.
- [3] Constitución de la UNESCO, http://portal.unesco.org/es/ev.php-URL_ID=15244&URL_DO=DO_TOPIC&URL_SECTION=201.html, (accessed 10 December 2018).
- [4] Convención sobre la Protección del Patrimonio Mundial Cultural y Natural, http://portal.unesco.org/es/ev.php-URL_ID=13055&URL_DO=DO_TOPIC&URL_SECTION=201.html, (accessed 18 December 2018).
- [5] J. L. Alvarez Alvarez, *Estudios sobre el patrimonio histórico español y la Ley de 25 de junio de 1985*, **1989**.
- [6] UNESCO World Heritage Centre, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. World Heritage Convention, <https://es.unesco.org/themes/patrimonio-mundial>.
- [7] A. Gámiz Gordo, *La Alhambra nazarí: apuntes sobre su paisaje y arquitectura*, Universidad de Sevilla, **2001**.
- [8] G. Curiel, *Orientes-occidentes: el arte y la mirada del otro*, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Estéticas, **2007**.
- [9] J. Bermúdez López, *La Alhambra y el Generalife: guía oficial*, Patronato de la Alhambra y Generalife, Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, **2010**.
- [10] J. D. Dodds, N. Y. . Metropolitan Museum of Art (New York, S. Patronato de la Alhambra y Generalife (Granada, *al-Andalus: the art of Islamic Spain*, Metropolitan Museum of Art, **1992**.
- [11] Consejería de Turismo y Deporte - Junta de Andalucía, <http://www.juntadeandalucia.es/turismoydeporte/opencms/>.

- [12] J. Romaní Fernández, E. Valcarce Vayá, **2013**.
- [13] A. González Palencia, *Historia de la España musulmana*, Maxtor, **2005**.
- [14] L. Suárez Fernández, *Historia de España antigua y media*, Rialp, **1976**.
- [15] R. Collins, *La conquista árabe, 710-797*, Editorial Crítica, **1991**.
- [16] J. M. Mínguez Fernández, *La España de los siglos VI al XIII: guerras, expansión y transformaciones: en busca de una frágil unidad*, Nerea, **2004**.
- [17] B. Boloix Gallardo, *De la Taifa de Arjona al Reino Nazarí de Granada (1232-1246): en torno a los orígenes de un estado y de una dinastía*, Instituto de Estudios Giennenses, **2005**.
- [18] J. P. Wert, C. e-libro, *El Reino nazarí de Granada*, Akal, **2010**.
- [19] L. Suárez Fernández, *Historia general de España y América. T. V, Los Trastámara y la unidad española (1369-1517)*, Rialp, **1981**.
- [20] C. Alvarez de Morales y Ruiz-Matas, *Muley Hacén, el Zagal y Boabdil: los últimos reyes de Granada*, Editorial Comares, **2000**.
- [21] R. Arié, *El reino Naşrí de Granada, 1232-1492*, Editorial MAPFRE, **1992**.
- [22] L. Ulwencreutz, *Ulwencreutz's the royal families in europe.*, Lulu Com, **2013**.
- [23] B. Boloix Gallardo, *Muhammad I y el nacimiento del al-andalus nazarí (1232-1273) primera estructura del Reino de Granada*, Editorial de la Universidad de Granada, **2007**.
- [24] M. J. Viguera Molins, *El legado andalusí Una nueva Soc. mediterránea*.
- [25] B. Sarr, *La Granada Zirí, 1013-1090*, Alhulia, **2011**.
- [26] A. Orihuela, in *Arte y culturas de al-Andalus El poder de la Alhambra*, Patronato de la Alhambra y Generalife, Granada, **2013**.
- [27] A. E. Momplet Míguez, *El arte hispanomusulmán*, Ediciones Encuentro, S.A, **2008**.
- [28] M. J. Viguera, *El reino nazarí de Granada (1232-1492)*, Espasa Calpe, **2000**.
- [29] A. Fernández Puertas, O. Jones, *The Alhambra I: From the ninth century to Yūsuf I (1354)*, Saqi Books, London, England, **1997**.
- [30] M. E. Díez Jorge, *La Alhambra y el Generalife: Guía historico-artística*, Universidad de Granada, Granada, **2006**.
- [31] J. M. Barrios Rozúa, *Granada, historia urbana*, Editorial Comares, **2002**.
- [32] J. L. Pérez Rodríguez, *Applied study of cultural heritage and clays*, Consejo Superior

- de Investigaciones Científicas, **2003**.
- [33] M. C. López Pertíñe, *La carpintería en la arquitectura nazarí.*, Instituto Gómez Moreno de la Fundación Rodríguez Acosta, Granada, **2006**.
- [34] R. Rubio-Domene, *Yeserías de la Alhambra: historia, técnica y conservación*, Universidad de Granada, Granada, **2010**.
- [35] J. A. González Alcantud, A. Malpica Cuello, *Pensar la Alhambra*, Diputación Provincial de Granada, Centro de Investigaciones Etnológicas Angel Ganivet, **2001**.
- [36] E. E. Rosenthal, *El Palacio de Carlos V en Granada.*, Madrid, **1988**.
- [37] J. Cepeda-Adán, in *Cuadernos de la Alhambra vol .1 (1965)- vol. 41 (2005)*, Patronato de la Alhambra y Generalife, Granada, **2005**, pp. 21–50.
- [38] La Alhambra durante la invasión napoleónica, <http://www.alhambra-patronato.es/elblogdelmuseo/index.php/alhambra-invasion-napoleonica/>.
- [39] C. Viñes Millet, *La Alhambra que fascinó a los románticos*, Patronato de la Alhambra y Generalife, Granada, **2007**.
- [40] W. Irving, *Cuentos de la Alhambra*, ToExcel, **1999**.
- [41] J. M. Barrios Rozúa, in *La invención del estilo Hispano-Magrebí . Presente y futuros del pasado.*, Anthopos, Barcelona, **2010**, pp. 311–338.
- [42] F. J. Gallego Roca, *Restauración Rehabil.* **2002**, 70, 54.
- [43] A. G. Pérez, *Art Transl.* **2017**, 9, 29.
- [44] M. V. Álvarez Rodríguez, *El pensamiento arquitectónico en España en el siglo XIX a través de las revistas artísticas del reinado isabelino.*, Ediciones Universidad de Salamanca, **2015**.
- [45] J. M. Barrios Rozúa, .
- [46] J. Castillo-Ruiz, in *Cuadernos de la Alhamrbra n^o 29-30*, pp. 273–284.
- [47] Sobre el Patronato e Historia. Patronato de la Alhambra y el Generalife, <http://www.alhambra-patronato.es/index.php/Sobre-el-Patronato-e-Historia/20/0/>.
- [48] G. et al Ruiz Cabrero, *Leopoldo Torres Balbás y la restauración científica. Ensayos*, Patronato de la Alhambra, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Granada-Sevilla, **2013**.
- [49] A. Romero-Gallardo, Prieto-Moreno. *Arquitecto Conservador de la Alhambra (1936-1978). Razón y sentimiento*, Editorial Universidad de Granada; Patronato de la Alhambra y Generalife, **2014**.

- [50] M. del M. Villafranca, P. Salmeron, *Plan Director de la Alhambra*, Patronato de la Alhambra y Generalife, Granada, **2011**.
- [51] ICOMOS, *Principios para la preservación, conservación y restauración de pinturas murales (2003)*, **2003**.
- [52] ICOMOS, *Principios para el análisis, conservación y restauración de las estructuras de las estructuras del patrimonio arquitectónico (2003)*, **2003**.
- [53] P. Arjonilla, M., Durán, G., Ruiz, A., Sánchez, in *La conservación infalible: de la teoría a la realidad.III Congreso del CEIIC*, Oviedo, **2007**, pp. 387–396.
- [54] ICOM (consejo internacional de museos), <https://icom.museum/es/>.
- [55] M. Adriaens, *TRAC-TRENDS Anal. Chem.* **2004**, 23, 583.
- [56] A. Adriaens, G. Demortier, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2004**, 226, 3.
- [57] Plan Nacional de Investigación en Conservación de Patrimonio Cultural - IPCE Instituto... - Ministerio de Cultura y Deporte, <http://www.culturaydeporte.gob.es/planes-nacionales/planes-nacionales/investigacion-conservacion-patrimonio-cultural.html>, (accessed 12 December 2018).
- [58] J. Cuñat, S. Palanco, F. Carrasco, M. D. Simón, J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 295.
- [59] IPERION CH Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Cultural Heritage, <http://www.iperionch.eu/>.
- [60] E-RISH (European Research Infrastructure for Heritage Science), <http://www.e-rihs.eu/>.
- [61] M. Pérez-Alonso, K. Castro, M. Álvarez, J. M. Madariaga, *Anal. Chim. Acta* **2004**, 524, 379.
- [62] G. C. Scicolone, A. Viñas, *Restauración de la pintura contemporánea: de las técnicas de intervención tradicionales a las nuevas metodologías*, Nerea, **2002**.
- [63] B. Brunetti, C. Miliani, F. Rosi, B. Doherty, L. Monico, A. Romani, A. Sgamellotti, *Top. Curr. Chem.* **2016**, 374, 1.
- [64] G. Chiari, *Nature* **2008**, 453, 159.
- [65] P. Vandenabeele, T. L. Weis, E. R. Grant, L. J. Moens, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379, 137.
- [66] M. Vagnini, F. Gabrieli, A. Daveri, D. Sali, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol.*

- Spectrosc.* **2017**, 176, 174.
- [67] A. N. 67 Analytical Methods Committee, *Anal. Methods* **2015**, 7, 4844.
- [68] A. M. Pollard, *Analytical chemistry in archaeology*, Cambridge University Press, **2007**.
- [69] R. Mazzeo, *Analytical chemistry for cultural heritage*, Springer, **2017**.
- [70] J. M. Madariaga, *Anal. Methods* **2015**, 7, 4848.
- [71] E. Varella, *Conservation Science for the Cultural Heritage: Applications of Instrumental Analysis.*, Springer, **2012**.
- [72] B. Stuart, *Analytical techniques in materials conservation*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [73] J. S. (John S. Mills, R. White, *The organic chemistry of museum objects*, Butterworth-Heinemann, **1994**.
- [74] G. Pfaff, *Inorganic Pigments*.
- [75] I. Degano, E. Ribechini, F. Modugno, M. P. Colombini, *Appl. Spectrosc. Rev.* **2009**, 44, 363.
- [76] K. H. A. Janssens, R. van (René) Grieken, *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage*, Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [77] G. Banik, H. Stachelberger, A. Vendl, R. Kellner, M. Grasserbauer, *Mikrochim. Acta* **1981**, 76, 93.
- [78] F. Mairinger, *Radiat. Art Archeometry* **2000**, 40.
- [79] W. S. Taft, J. W. Mayer, P. I. Kuniholm, R. Newman, D. Stulik, *The science of paintings*, Springer, **2000**.
- [80] J. H. Stoner, R. A. Rushfield, *The conservation of easel paintings*, Routledge, **2012**.
- [81] W. C. McCrone, *J. Am. Inst. Conserv.* **1994**, 33, 101.
- [82] P. J. Goodhew, R. Beanland, F. J. Humphreys, *Electron microscopy and analysis*, Taylor & Francis, **2001**.
- [83] J. C. Russ, M. A. Frs, R. Kiessling, J. Charles, *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis : Butterworths Monographs in Materials.*, Elsevier Science, **1984**.
- [84] M. Schreiner, M. Melcher, K. Uhler, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 737.
- [85] H. H. M. Mahmoud, *Herit. Sci.* **2014**, 2, 18.
- [86] G. Bitossi, R. Giorgi, M. Mauro, B. Salvadori, L. Dei, *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, 40, 187.
- [87] H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art*

- History*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.
- [88] M. Kubik, *Phys. Tech. Study Art, Archaeol. Cult. Herit.* **2007**, 2, 199.
- [89] H. Deborah, S. George, J. Y. Hardeberg, Springer, Cham, **2014**, pp. 247–256.
- [90] C. Fischer, I. Kakoulli, *Stud. Conserv.* **2006**, 51, 3.
- [91] M. Ferretti, *Radiat. Art Archeometry* **2000**, 285.
- [92] B. Liss, S. Stout, Springer, Cham, **2017**, pp. 49–65.
- [93] D. Anglos, V. Detalle, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 531–554.
- [94] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 749.
- [95] H. G. M. Edwards, P. Vandenabeele, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* , DOI:10.1098/rsta.2016.0052.
- [96] J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher, *Confocal Raman microscopy*.
- [97] F. Casadio, L. Toniolo, *J. Cult. Herit.* **2001**, 2, 71.
- [98] M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, *Infrared spectroscopy in conservation science*, Getty Conservation Institute, **1999**.
- [99], DOI:10.1088/1757-899X/37/1/012001.
- [100] M. Bacci, M. Picollo, G. Trumpy, M. Tsukada, D. Kunzelman, *J. Am. Inst. Conserv.* **2007**, 46, 27.
- [101] J. M. Madariaga, M. Maguregui, K. Castro, U. Knuutinen, I. Martínez-Arkarazo, *Appl. Spectrosc.* **2016**, 70, 137.
- [102] B. Guineau, *J. Forensic Sci.* **1984**, 29, 11695J.
- [103] P. Matousek, C. Conti, M. Realini, C. Colombo, *Analyst* **2016**, 141, 731.
- [104] G. Artioli, *Rend. Lincei* **2013**, 24, 55.
- [105] P. Sarrazin, G. Chiari, M. Gailhanou, *A portable non-invasive XRD-XRF instrument for the study of art objects*, **2009**.
- [106] G. Chiari, P. Sarrazin, **2008**.
- [107] A. Mendoza Cuevas, F. Bernardini, A. Gianoncelli, C. Tuniz, *X-Ray Spectrom.* **2015**, 44, 105.
- [108] M. P. Colombini, F. Modugno, *Organic mass spectrometry in art and archaeology*, Wiley, **2009**.
- [109] S. L. Vallance, *Analyst* **1997**, 122, 75R.

- [110] M. T. Doménech-Carbó, *Anal. Chim. Acta* **2008**, 621, 109.
- [111] A. J. Hobro, B. Lendl, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2009**, 28, 1235.
- [112] P. Vandenabeele, K. Castro, M. Hargreaves, L. Moens, J. M. Madariaga, H. G. M. Edwards, *Anal. Chim. Acta* **2007**, 588, 108.
- [113] D. Tamburini, J. J. Lucejko, F. Modugno, M. P. Colombini, P. Pallecchi, G. Giachi, *Microchem. J.* **2014**, 116, 7.
- [114] G. Fernández-Rubio Hornillos, *Gladius* **2014**, 34, 125.
- [115] J. Ramírez del Río, *Al. Qantara*. **2018**, 38, 189.
- [116] O. Bush, *Muqarnas* **2009**, 26, 119.
- [117] J. Ženka, *J. Islam. Manuscripts* **2018**, 9, 341.
- [118] I. Ferrer-Pérez-Blanco, A. Gámiz-Gordo, J. F. Reinoso-Gordo, *Sustainability* **2019**, 11, 316.
- [119] R. De Marco, **2019**, pp. 664–676.
- [120] S. Potgieter-Vermaak, B. Horemans, W. Anaf, C. Cardell, R. Van Grieken, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 1570.
- [121] V. Borges, *V&A Conserv. J.*
- [122] L. Burgio, *V&A Conserv. J.*
- [123] A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-López, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *Analyst* **2012**, 137, 5763.
- [124] M. J. de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, U. Schade, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, 45, 1052.
- [125] A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-López, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, 45, 1006.
- [126] C. Cardell-Fernández, C. Navarrete-Aguilera, *Stud. Conserv.* **2006**, 51, 161.
- [127] E. J. Llorent-Martínez, A. Domínguez-Vidal, R. Rubio-Domene, M. I. Pascual-Reguera, A. Ruiz-Medina, M. J. Ayora-Cañada, *Microchem. J.* **2014**, 115, 11.
- [128] C. Cardell, L. Rodriguez-Simon, I. Guerra, A. Sanchez-Navas, *Archaeometry* **2009**, 51, 637.
- [129] M. A. Gómez-Morón, P. Ortiz, J. M. Martín-Ramírez, R. Ortiz, J. Castaing, *Microchem. J.* **2016**, 125, 260.
- [130] A. Andreotti, I. Bonaduce, V. Castelvetro, M. P. Colombini, A. Lluveras-Tenorio, M.

- Raihane, M. Ibnoussina, A. Boujamid, *J. Cult. Herit.* **2014**, 15, 300.
- [131] A. Lluveras, S. Boularand, A. Andreotti, M. Vendrell-Saz, *Appl. Phys. A* **2010**, 99, 363.
- [132] J. K. McCormack, *Miner. Depos.* **2000**, 35, 796.
- [133] D. Hradil, J. Hradilová, E. Kočí, S. Švarcová, P. Bezdička, J. Maříková-kubková, *Archaeometry* **2013**, 55, 691.
- [134] A. G. Bueno, V. J. Medina Flórez, *J. Cult. Herit.* **2004**, 5, 75.
- [135] A. Duran, J. L. Perez-Rodriguez, M. C. Jimenez de Haro, M. L. Franquelo, M. D. Robador, *J. Archaeol. Sci.* **2011**, 38, 2366.
- [136] J. Romero-Pastor, A. Duran, A. B. Rodríguez-Navarro, R. Van Grieken, C. Cardell, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 8420.
- [137] F. J. Blasco-López, F. J. Alejandre, V. Flores-Alés, I. Cortés, *Constr. Build. Mater.* **2016**, 107, 332.
- [138] O. López Cruz, A. García Bueno, V. J. Medina Flórez, A. Sánchez-Navas, *J. Cult. Herit.* **2016**, 20, 573.
- [139] O. López Cruz, A. García Bueno, V. J. Medina Flórez, *Arqueol. la Arquit.* **2011**, 0, 163.
- [140] A. I. Calero-Castillo, A. García-Bueno, O. López-Cruz, V. J. Medina-Flórez, *Al. Qantara*. **2016**, 37, 129.
- [141] J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*.
- [142] What is X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) - HORIBA, https://www.horiba.com/en_en/x-ray-fluorescence-spectroscopy-xrf/.
- [143] B. (Barbara H. . Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, J. Wiley, **2004**.
- [144] A. Lluveras, I. Bonaduce, A. Andreotti, M. P. Colombini, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 376.
- [145] Antonio Almagro Gorbea, in *Revestimiento y color en la arquitectura. Conservación y Restauración*, Universidad de Granada, **1996**.
- [146] Los colores de la Alhambra, <http://www.alhambra-patronato.es/elblogdelmuseo/index.php/colores-alhambra/>.
- [147] D. V. (Daniel V. Thompson, *The materials and techniques of medieval painting*, Dover Publications, **1956**.
- [148] R. Nöller, *Stud. Conserv.* **2014**, 60, 79.

- [149] R. Eastaugh, Nicholas; Walsh, Valentine; Chaplin, Tracey; Siddall, *Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier, Oxford, **2005**.
- [150] Tesauros - Diccionarios del patrimonio cultural de España - Almagre, <http://tesauros.mecd.es/tesauros/materias/1030576.html>.
- [151] A. Dominguez-Vidal, M. Jose De La Torre-Lopez, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *Analyst* **2012**, *137*, 5763.
- [152] A. M. Correia, R. J. H. Clark, M. I. M. Ribeiro, M. L. T. S. Duarte, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 1390.
- [153] R. L. Frost, W. N. Martens, P. A. Williams, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 475.
- [154] B. J. Reddy, R. L. Frost, W. N. Martens, *Mineral. Mag.* **2005**, *69*, 155.
- [155] R. . Frost, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *517*, 207.
- [156] I. Petrov, B. Šoptrajanov, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1975**, *31*, 309.
- [157] K. I. Peterson, D. P. Pullman, *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 1130.
- [158] C. Sabbioni, G. Zappia, *Aerobiologia (Bologna)*. **1991**, *7*, 31.
- [159] S. Bette, G. Eggert, A. Fischer, R. E. Dinnebier, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5762.
- [160] M. H. Brooker, S. Sunder, P. Taylor, V. J. Lopata, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 494.

CAPÍTULO 6.

In situ Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble

'...Las columnas en todo son tan bellas,
que en lenguas, corredora, anda su fama:
lanza el mármol su clara luz, que invade
la negra esquina que tiznó la sombra...'

(Poema de la Sala de Dos Hermanas)

6. *In situ* Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble

Este capítulo se corresponde con el artículo

Título: “***In situ* Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble**”,

Autores: P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, M. J. de la Torre López, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada,

Referencia: Applied physics A Materials Science & Processing, 2016, 122, 1014.

Abstract

The marble capitals of five different sites in the Alhambra complex (Granada, Spain) namely the Mexuar, the Hall of the Abencerrages, the Hall of the Kings, the Court of the Myrtles and the Court of the Main Canal, have been investigated. The decoration of the capitals exhibits mainly blue, red, black and gilding motifs with different state of conservation. The work has been carried out *in situ* by means of a portable Raman micro-spectrometer with an excitation laser of 785 nm. In addition to preserving the artwork with a non-invasive study, the on-site investigation gives a more representative knowledge of the art objects because the measurements are not limited to the samples that can be taken (few and small). The obtained Raman spectra were of good quality despite of challenging adverse conditions out of the laboratory. Cinnabar, minium, carbon black, natural lapislazuli and azurite were the main pigments found. Synthetic ultramarine blue was also detected in a capital as a result of a modern restoration. Degradation products as tin oxide in the gildings and weddellite in the preparation layers were also identified. All the results together with a careful visual inspection can be combined to elucidate the different execution techniques employed to apply the pigments on the marble substrate of the capitals in the Nasrid and Christian periods.

1. Introduction

In conservation science, the investigation of the physical-chemical condition of artworks can be very useful not only to diagnose the actual state of the materials but also to elucidate the deterioration causes and mechanisms, as well as the existence of previous interventions. In this sense, it is essential to carry out extensive scientific investigations based on chemical analysis to better know about the execution technologies, the raw materials employed, their degradation processes and the extension of undocumented restorations, as well as the kind of materials employed. [1].

In the last years, the development of non-invasive and non-destructive analytical techniques has been the main focus in cultural heritage investigations. The use of mobile or portable systems for the characterization of materials in non-invasive manner is a precious tool, particularly when dealing with architectural heritage [2,3]. It can be very useful to formulate initial hypotheses, that can then be verified through other kinds of analysis, carried out on microsamples [4–6]. The use of nondestructive techniques like Raman spectroscopy, X-Ray Fluorescence, X-Ray diffraction, diffuse reflectance infrared spectroscopy or digital microscopy with visible and infrared illumination for working *in situ* is increasing [5,7–10] in the investigations of different types of artwork as mural, manuscript, decorated glasses, plasterworks, pottery, wood or silk [11–17]. In addition to the main advantage of not damaging the artwork, working *in situ* allows a more complete understanding of the work under study and its environment than working with isolated samples in the laboratory. Furthermore, information can be obtained in real time. Thus, it is possible to make decisions based in the results at the moment and according to that gradually modify the study. Raman spectroscopy is one of the best suited techniques for performing this kind of studies. With the development of robust portable Raman spectrometers with no moving parts and increasingly sensitive CCD detectors, the interest on this technique for *in situ* investigations has increased extraordinarily [18,19].

The research presented here is devoted to the study of the decorated capitals in several spaces in the Alhambra monumental ensemble using a portable Raman instrument. The Alhambra complex (Granada, Spain), included in the World Heritage since 1984, is one of most famous examples of Islamic art overall, and it is certainly the culmination of medieval Islamic culture in the Iberian Peninsula. Its construction began in the XIIIth century under the reign of the Nasrid dynasty. The Alhambra was a courtly city, conceived and built to serve the royal court of the Nasrid Kingdom, which became the last Islamic sultanate on the Iberian Peninsula. It is a characteristic example of the Islamic architecture, where highly ornate interior spaces, particularly in the palatial zone, contrast with the plain walls of the exterior fortress. In the case of the marble capitals, object of our study, they were richly decorated with vivid colors and gildings.

It is interesting to point out that, in general, scientific studies on decorated marble items are scarce in literature. Most of them are referred to marble provenance, degradation processes, explanation of different natural colors or composition [20–24]. Only few papers report about decorated marble [25,26]. This can be explained by the fact that original polychromies in ancient Roman and Greek marble sculpture have largely been lost in burial. Thus, when they were rediscovered during Renaissance their white monochromatic appearance gave rise to new, modern canons of sculpture characterized by an emphasis on form and with little consideration of color. Furthermore, painting on marble surfaces is technically more complex than painting on materials like plaster, lime, cloth or wood because it is a very smooth and slippery surface. In contrast with marble, many investigations can be found about the pigments employed in artworks made with other types of stones [27,28] like alabaster [29,30] or in wall paintings like stuccoes [31,32].

2. Experimental

2.1 Instrumentation for the *in situ* study

To carry out the *in situ* study, a portable Raman spectrometer innoRam (B&W TEK Inc., Newark, USA) was used (Fig. 1).



Figure 1. Portable Raman spectrometer working in situ in the Mexuar. Capital Mexuar B

This spectrometer is equipped with an excitation near infrared laser of 785 nm, a 5 meters long fiber optic probe and a CCD detector thermoelectrically cooled to -20 °C. The Raman shift range is from 65 to 2565 cm^{-1} . The probe was coupled to a video-microscope sampling

system with a long focal distance objective (20x). The integrated camera allowed for precision Raman sampling through camera monitoring of the laser beam and the sample image details. The video microscope head was attached to an extensible bar placed in an accessory motorised in the X-Y-Z axes with remote control, which was mounted on a tripod. This allowed for the positioning and the focusing of the laser beam on the surface of the artwork even reaching areas of interest up to 3 meters height.

For spectra acquisition laser power was limited to a few milliwatts to avoid any damage to the materials. Other instrumental parameters, like exposition time and number of accumulations, were optimized for each measurement depending of the sensitivity of the signal, fluorescence effects, etc. Typical acquisition conditions were 30 mW of laser power, 10 s of exposition time and 5 accumulations.

2.2 Complementary study of samples in the laboratory

Eight micro samples ($\leq 1\text{mm}$ long) were taken from the studied capitals to analyse them in the laboratory. The morphology of the samples was studied using a Leica M205C stereomicroscope equipped with a Leica DFC450C digital camera. Raman spectra were registered using a Renishaw inVia Raman Confocal Microscope. This spectrometer is provided with two excitation lasers, one green (514 nm) and one near infrared (785 nm). Four objectives (5x, 20x, 50x or 100x) are also available.

2.3 Description of the sites of study

Marble columns with decorated capitals can be found in different locations in the Alhambra complex. For this study, the capitals of six columns located in five different sites have been selected (see Figure 2). Three of the columns are located inside halls, two are outside in courtyards and one is located semi-outside, in the limit between the hall and the courtyard. A brief description of the different sites, namely the Mexuar, the Hall of the Abencerrages, the Court of the Myrtles, the Court of the Main Canal and the Hall of the Kings is given below.

Mexuar

This was the place where the Surah or Counsel of Ministers met and the hall where the Sultan dispensed justice. Its construction is attributed to Ismail (1314-1325), and has undergone many alterations and modifications. The most important took place in the XVIth, after the Christian conquer of the city. The Catholic Kings ordered intense changes in this space adding an upper floor and transforming it into a chapel. Here, we have studied two of the capitals of the original marble columns that have been preserved. One is located northwest of the hall, under the choir railing (Mexuar A) and the other southwest (Mexuar B). Both capitals show polychrome decoration in blue, red and black colors.

Hall of the Abencerrages

It was a residential area situated in the Palace of the Lions, at the south end of the famous Court of the Lions. It has a square ground floor design with a central marble fountain flanked by two alcoves that are framed by double arches. The capital of the column situated in the middle of the arch of the east bedroom was studied. This capital is exquisitely decorated in different colors with a lot of details carved in the marble. Some remains of gilding can be also observed.

Court of the Myrtles

This area is the central part of the Palace of Comares. The name of this courtyard comes from the bushes which are on the longer sides of the central pond. This court features two porticoed galleries at the sides. The column studied is situated in the south gallery. The capital shows stalactites motifs decorated in blue and black. Curiously, small black drawings of human faces, flowers and animals can also be found in this capital.

Hall of the Kings

This hall was a place of rest and conversation and it was also used for the reception and festive representations. It is divided in seven areas, three square room separated by rectangular sections. The marble columns are located in a semi-outside area open to the Court of the Lions. Most of the columns of this area were sanded in a restoration in the XIXth century to eliminate the remnants of the pigments of the original decoration in order to give them a cleaner aspect. The decoration was only preserved in two capitals in the whole area of the Hall of the Kings and the Court of the Lions. The one situated in the west of the square central room was studied.

Court of the Main Canal

It is a long and narrow court in the Palace of Generalife. It has arcaded pavilions on the sides. The capital under study was located in the west side of the south pavilion. It shows a pale blue-greenish decoration.



Figure 2. Capitals studied in the different spaces in the Alhambra: (a) and (b) Mexuar, (c) the Hall of the Abencerrages, (d) the Court of the Myrtles, (e) the Hall of the Kings and (f) the Court of the Main Canal (Generalife).

3. Results and discussion

The *in situ* study in the Alhambra complex was performed on the five sites described above. Many different challenges were encountered during the analyses, depending on the specific experimental circumstances, which hampered the investigations. Before reporting the results, we would like to describe the main obstacles that can be found when working in the field in conditions that are very different to laboratory or even museum studies. Here, all the studies were carried out in spaces open to the public and thus, sometimes the flash of the cameras of the visitors interfered with the measurements and the pass of large groups of tourists caused vibration of the focusing optics. Furthermore, other difficulties also ensued from working during public exhibition time. Visitors were naturally curious about our work and therefore the members of our team had to provide them with information about the investigations and to be very careful to prevent visitors from touching the equipment or approaching the laser beam during the measurements.

The most challenging working conditions were found when working in the exterior and, particularly, in the Court of the Myrtles. The measurements were carried out on the north and west sides of the capital, which was located completely outside. Daylight was a big problem since the Raman effect is very weak and background radiation from sunlight interfered with the spectra. This problem was partially solved by attaching a cover of dark foam to prevent the sunlight from reaching the objective aperture. Nevertheless, the spectra obtained in exterior locations were always of less quality than those recorded in the darker interior halls. Furthermore, the height of the capitals of the columns in this court was around 3 meters; consequently the tripod and the extensible bar had to be completely extended and any wind, even very light, moved the equipment bringing the optics out of focus. Despite all these difficulties, spectra of reasonable good quality were obtained allowing the identification of different pigments and degradation products. To confirm some results, we also took small samples in selected locations for further analysis in the laboratory.

3.1 Pigments identified

A summary of the pigments identified in the different sites of study is presented in Table 1.

Table 1. Summary of the pigments identified in the different sites of study

Location	Colour	Pigment	Raman bands
Mexuar capital A	blue	Natural lapis lazuli	548, 1307, 1557, 1818 cm^{-1}
	clear blue	Azurite	142, 176, 248, 283, 331, 401, 765, 839, 1096, 1428, 1580 cm^{-1}
	black	Carbon black	1323, 1592 cm^{-1}
	red	Cinnabar	255, 344 cm^{-1}
Mexuar capital B	blue	Natural lapis lazuli	548, 1307, 1557, 1818 cm^{-1}
		Synthetic ultramar	548 cm^{-1}
	red	Cinnabar	255, 344 cm^{-1}
	orange	Minium	121, 150, 312, 391, 550 cm^{-1}
	reddish-orange	Cinnabar and Minium mixed	121, 150, 312, 391, 550 cm^{-1} 255, 344 cm^{-1}
Hall of the Abencerrages	blue	Natural lapis lazuli	548, 1307, 1557, 1818 cm^{-1}
	black	Carbon black	1323, 1592 cm^{-1}
	red	Cinnabar	255, 344 cm^{-1}
Court of the Myrtles	blue	Natural lapis lazuli	548, 1307, 1557, 1818 cm^{-1}
	black	Carbon black	1323, 1592 cm^{-1}
Hall of the Kings	blue	Natural lapis lazuli	548, 1307, 1557, 1818 cm^{-1}
	black	Carbon black	1323, 1592 cm^{-1}
Court of the Main Canal	clear blue	Azurite	142, 176, 248, 283, 331, 401, 765, 839, 1096, 1428, 1580 cm^{-1}
	black	Carbon black	1323, 1592 cm^{-1}

Figure 3 shows typical Raman spectra of all these pigments registered *in situ*. Mercurium sulphide (HgS) was identified in all the red decorations by the bands at 255 and 344 cm^{-1} . The Raman spectra of this pigment are very intense, which allowed its easy identification during the study. However, it was not possible to distinguish between the synthetic (vermillion) and natural (cinnabar) origin of it [33]. Even if impurities from the natural mineral were present, the extraordinary intensity of the Raman bands of the HgS with this laser would hinder their observation. In the capital Mexuar B another red-orange pigment was found showing Raman bands at 121, 150, 312, 391, 550 cm^{-1} that can be attributed to minium (Pb₃O₄) in a well preserved state. This pigment appeared sometimes mixed with HgS in this capital to provide a lighter tonality of reddish orange colour [19].

Black colour was also found in most of the studied capitals in the form of black lines, points, contour lines and in the drawings of flowers, animals and faces of Court of the Myrtles. The

in situ study allowed the observation of the characteristic Raman broad bands centred at ca. 1350 and 1580 cm^{-1} typical of amorphous carbon [34].

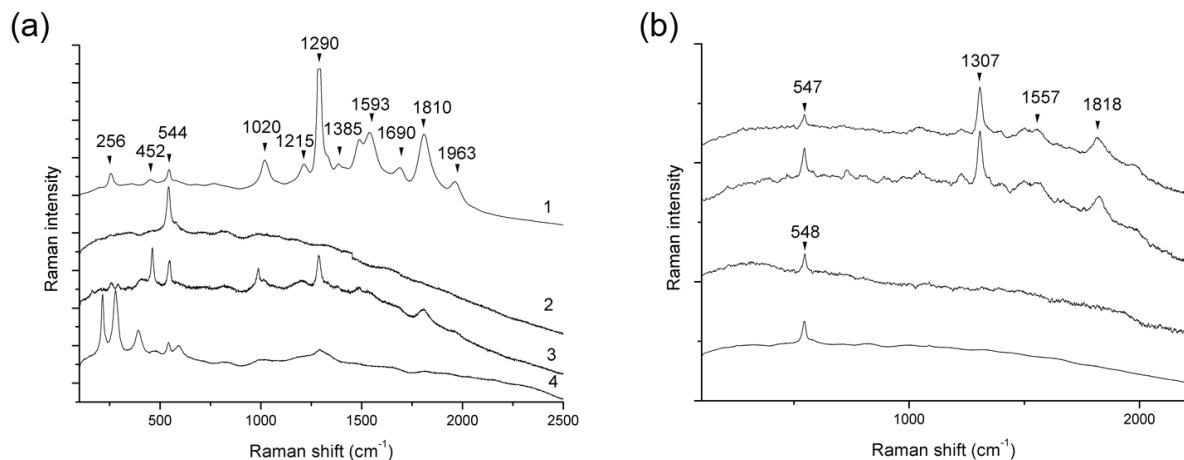


Figure 3. Typical Raman spectra of the pigments registered during the in situ study: (1) amorphous carbon, (2) mixture of cinnabar/vermillion and minium, (3) cinnabar/vermillion and (4) minium.

As can be seen in the images shown in Figure 2, blue decorations are the most abundant in the studied capitals. The precious blue pigment ultramarine obtained from lapis lazuli rock was found in all the capitals except in the Court of the Main Canal. Additionally, synthetic ultramarine blue (synthetic lazurite, first prepared in the XIXth century) was found only in one of the capitals of the Mexuar (Mexuar B). This place was object of a documented intervention involving chromatic reintegration in the second half of the XXth century. Figure 4 shows the comparison between the Raman spectra recorded during the in situ study and those of commercial pigments of natural lapis lazuli and synthetic lazurite. When using the 785 nm

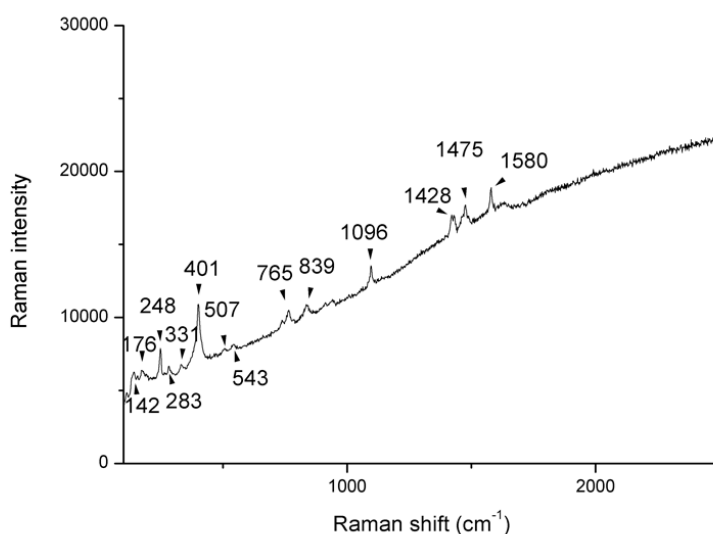


Figure 4. Raman spectra collected in situ in the Alhambra, Mexuar A (1) and Mexuar B (3). Spectra of commercial pigments of lapis lazuli (2) and synthetic ultramarine blue (4).

excitation laser, natural lapislazuli exhibits additional luminescence bands forming a complex pattern, with main bands at around 1300, 1550 and 1810 cm^{-1} , due to the impurities of the rock. However, the Raman spectra of synthetic lazurite do not present these luminescence patterns. This fact enables the distinction between both pigments [13,35].

Furthermore, in the capital of the Court of the Main Canal a different blue tonality was found. It was a lighter blue colour with a greenish hue. In addition, in the capital Mexuar A, remnants of another blue decoration were noticed lying over a deeper pictorial layer. Unfortunately the pigment responsible of these colours could not be identified during the *in situ* studies using the portable instrument. The spectra recorded in these areas had no characteristic Raman features. In order to identify the pigment, selected samples were analysed in the laboratory. Azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) with its characteristic band due to the vibration of Cu-O at 401 cm^{-1} and other bands at 142, 176, 248, 283, 331, 401, 765, 839, 1096, 1428 and 1580 cm^{-1} was easily identified in these samples when using the 514 nm excitation laser [36] (Figure 5).

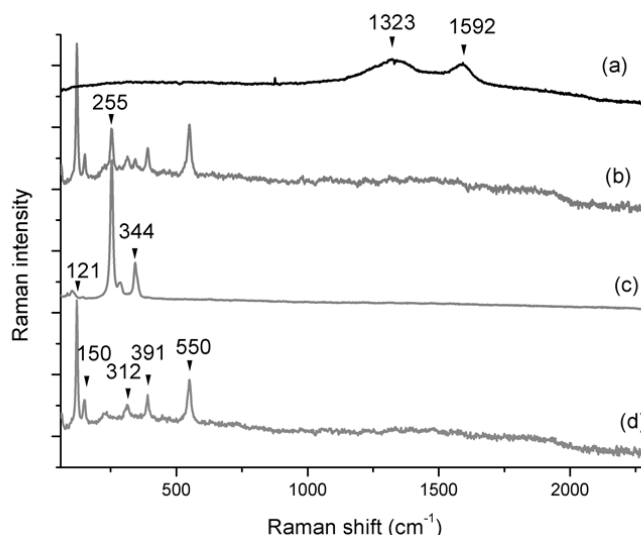


Figure 5. Raman spectrum collected using the 514 nm excitation laser in the sample of the Court of the Main Canal where azurite was identified as the blue pigment.

3.2 Degradation products

During the *in situ* study, the presence of several degradation products has been detected (Figure 6). In addition, a few complementary studies in the laboratory provided spectra with better signal to noise ratio and aided in their identification.

Tin monoxide (SnO) with typical Raman bands at 110 cm^{-1} and 207 cm^{-1} (Figure 6a) was found in dark areas in the gildings of the Hall of the Abencerrages. In fact, it was the unique compound that could be identified in these decorations with Raman spectroscopy working *in situ*. Similar findings were described in a previous work on gilded plasterwork in the Hall of the Kings [37]. These gildings were composed of two different metal layers, one over another. A thick tin layer was employed to make easier the application of very thin gold foils.

The oxidation of tin destroyed the gildings and gave them the dark colour due to the formation of SnO.

Calcium oxalate in the form of weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), was found in the capitals of the Hall of the Kings, the Court of the Myrtles, the Hall of the Abencerrages and the Court of the Main Canal. The characteristic band of weddellite at 1475 cm^{-1} due to the stretching vibration mode of the COO^- can be observed in Figure 6b [24]. Weddellite has also a characteristic band at 910 cm^{-1} that can also be observed in the spectra although is practically within the spectral noise. These bands appeared always associated to the spectrum of gypsum (main band around 1009 cm^{-1}) and here also to the spectral features of the marble substrate (281 , 712 and 1086 cm^{-1}). The origin of this degradation compound is not completely clear but it could be the result of the biodegradation of the organic binder used to fix the polychromies in a Ca-rich environment.

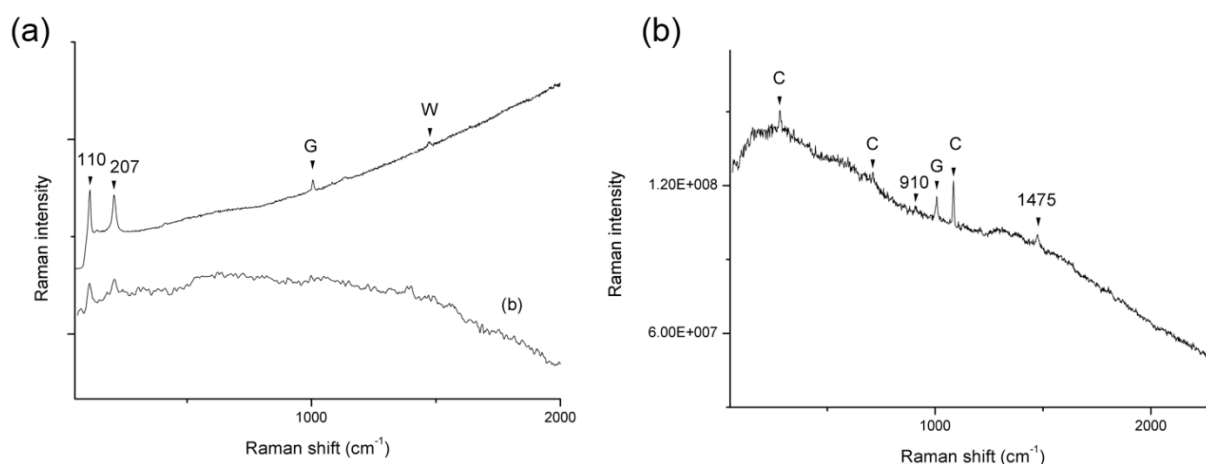


Figure 6. Raman spectra of degradation products found in the capitals of the Alhambra. (a) Tin monoxide found in the gildings of the Hall of the Abencerrages, (1) spectrum recorded in situ and (2) in the laboratory. Bands of gypsum, g; and weddellite, w, can also be observed. (b) Calcium oxalate in the form of weddellite accompanied with the bands of the marble substrate typical of calcite, c.

3.3 Execution techniques

Particular attention was paid during the study to gain information about the execution techniques of these polychrome works on marble. This was achieved by combining the information about the materials obtained from Raman spectra with a careful visual inspection of the decorations. Especially interesting were those areas where the deterioration of the most external painting layers could provide insight about the presence of priming layers over the underlying marble substrate.

In some cases, the presence of a preparation layer between the marble substrate and the pigment was imperceptible to the naked eye. Nevertheless, in areas where the pictorial layer

was very thin, the Raman spectra showed the characteristic band of gypsum at 1009 cm^{-1} together with the features of the marble substrate (with the strongest band of calcite located at 1086 cm^{-1}) as can be seen in Figure 7. Thus, it seems that the pigments were applied above a very thin preparation layer of gypsum. Weddellite was also frequently found together with gypsum in these cases, revealing the presence of an organic binder to fix the preparation on the substrate.

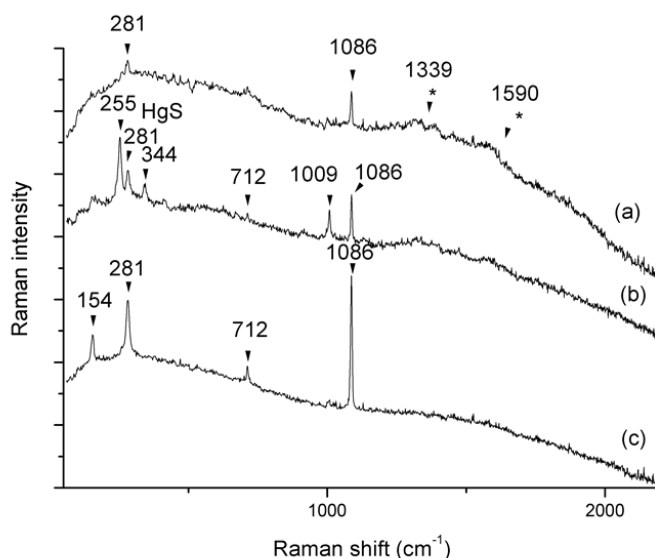


Figure 7. Raman spectra of (1) marble substrate without pictorial layer, (2) pictorial layer of cinnabar/vermillion showing the bands of the gypsum preparation layer and the marble substrate and (3) extremely thin pictorial layer of carbon black (marked with *) where spectral features of the marble substrate are clear.

This execution technique was found in almost all the locations, particularly on those capitals with more details in their decoration, except in the two capitals of the Mexuar and in the Court of the Main Canal in the Generalife. In these two locations, the pigments seemed to have been applied directly above the marble without any preparation layer or this is extremely subtle. No clear Raman signals from gypsum were detected in these spectra (see Figure 7), although the bands of marble were clearly observable, revealing that the pictorial layer was extremely thin. Of course, it must be also taken into account that marble is a metamorphic rock formed from limestone through a process of recrystallization due to heat or pressure. This gives it a dense crystalline structure that, apart from making possible its polished surface, leads to a very strong Raman signal.

Finally, it is interesting to highlight that in the capital Mexuar A, the remains of a very thick preparation layer of gypsum were found over the already painted marble (see Figure 8). This layer seems to have been applied to hide the original Nasrid decoration. However, this overlying pictorial layer is nowadays almost completely detached revealing the underlying

original decoration. Probably, this redecoration was part of the complete transformation of the Mexuar carried out after the Christian conquer. In this Christian redecoration, much less delicate in its execution than the Nasrid one, we could not find lapislazuli or cinnabar/vermillion during the *in situ* study. Only very fragmented rests of it are still preserved, but in the laboratory it was possible to identify a different gilding technique, based on the application of a red bole (preliminarily identified as red ochre) and gold. Additionally, azurite was later employed for repainting the gilding areas in blue colour.

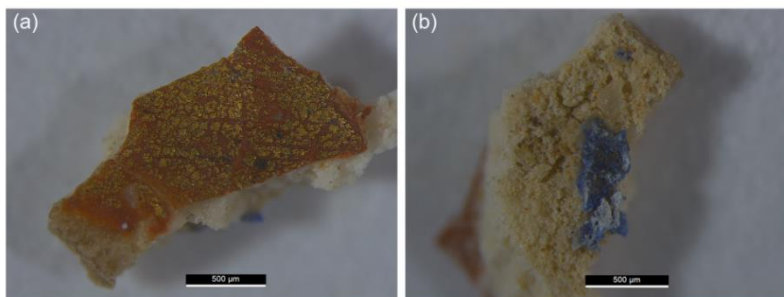


Figure 8. Images under stereomicroscope of the (a) obverse and (b) reverse sides of a sample from Mexuar (capital A). It can be observed the thick gypsum preparation layer over the Nasrid original blue to introduce the red and gilded redecoration.

4. Conclusions

The use of a portable Raman micro-spectrometer allowed for a non-invasive study of the pigments which are decorating the capitals in different locations in the Alhambra. It is remarkable that this study was successful in places open to the public during exhibition times and working both inside halls and in exterior courtyards. Typical Nasrid pigments were identified namely cinnabar/vermillion, carbon black, minium, lapislazuli and azurite. The use of a portable spectrometer equipped with a laser of 785 nm as excitation source is especially useful for the distinction between lapislazuli and synthetic ultramarine blue allowing the easy identification of modern restorations and redecorations. Furthermore, degradation products as tin monoxide and weddellite were found. More exhaustive studies in the laboratory using different analytical techniques, including for example SEM-EDS and micro-XRD for a better characterization of the different layers and estimation of their thickness, are needed to completely elucidate the execution techniques. Nevertheless the findings of the *in situ* study have provided an interesting preliminary insight in this topic. In the Nasrid period the pigments were found either applied directly above the marble without any preparation layer or over a very thin preparation layer of gypsum in the case of decorations with more elaborated drawings and motifs. The Christian redecoration in the Mexuar was characterized by a thick gypsum layer to hide the original Nasrid polychromy.

Acknowledgments

This work was financed by the research projects BIA2013-41686-R (Spanish Ministry of Economy and competitiveness and FEDER funds) and UJA 2014/06/12 (Universidad de Jaen, Caja Rural de Jaén). P. Arjonilla is also grateful for financial support from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through BES-2014-068793 predoctoral contract.

References

1. J. M. Madariaga, *Anal. Methods* 7, 4848 (2015).
2. G. Chiari, *Nature* 453, 159 (2008).
3. C. Miliani, F. Rosi, B. G. Brunetti, and A. Sgamellotti, *Acc. Chem. Res.* 43, 728 (2010).
4. M. Veneranda, M. Irazola, A. Pitarch, M. Olivares, A. Iturregui, K. Castro, and J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* 45, 228 (2014).
5. M. Irazola, M. Olivares, K. Castro, M. Maguregui, I. Martínez-Arkarazo, and J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* 43, 1676 (2012).
6. A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-López, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, and M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* 45, 1006 (2014).
7. O.-H. Barbu and A. Zahariade, *Color Res. Appl.* 41, 321 (2016).
8. A. M. Cardeira, S. Longelin, S. Costa, A. Candeias, M. L. Carvalho, and M. Manso, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 153, 379 (2016).
9. M. A. Gómez-Morón, P. Ortiz, J. M. Martín-Ramírez, R. Ortiz, and J. Castaing, *Microchem. J.* 125, 260 (2016).
10. J. M. Madariaga, M. Maguregui, K. Castro, U. Knuutinen, and I. Martínez-Arkarazo, *Appl. Spectrosc.* 70, 137 (2016).
11. P. Colomban, A. Tournié, M. C. Caggiani, and C. Paris, *J. Raman Spectrosc.* 43, 1975 (2012).
12. C. Cucci, G. Bartolozzi, M. De Vita, V. Marchiafava, M. Picollo, and F. Casadio, *Appl. Spectrosc.* 70, 186 (2016).
13. A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-Lopez, R. Rubio-Domene, and M. J. Ayora-Cañada, *Analyst* 137, 5763 (2012).
14. P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, M. C. Chillón, and C. Sandalinas, *J. Raman Spectrosc.* 43, 1805 (2012).
15. M. Guerra, M. L. Carvalho, A. Le Gac, M. Manso, C. Mortari, S. Longelin, and S. Pessanha, *J. Appl. Phys.* 119, 104902 (2016).
16. A. Klisińska-Kopacz, *J. Raman Spectrosc.* 46, 317 (2015).
17. E. Stanzani, D. Bersani, P. P. Lottici, and P. Colomban, *Vib. Spectrosc.* 85, 62 (2016).
18. D. Lauwers, A. G. Hutado, V. Tanevska, L. Moens, D. Bersani, and P. Vandenabeele,

Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 118, 294 (2014).

19. P. Vandenabeele and M. K. Donais, Appl. Spectrosc. 70, 27 (2016).

20. A. López and R. L. Frost, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 138, 229 (2015).

21. A. López and R. L. Frost, J. Raman Spectrosc. 46, 1033 (2015).

22. P. Maravelaki-Kalaitzaki, D. Anglos, V. Kilikoglou, and V. Zafiropulos, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 56, 887 (2001).

23. D. Miriello, I. Alfano, C. Miceli, S. A. Ruffolo, V. Pingitore, A. Bloise, D. Barca, C. Apollaro, G. M. Crisci, A. Oliva, M. Lezzerini, F. Chirico, N. Mari, and C. Murat, Appl. Phys. A 106, 171 (2011).

24. D. Pinna, M. Galeotti, and A. Rizzo, Herit. Sci. 3, 7 (2015).

25. M. F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, L. Pellegrino, F. Prestileo, S. Schiavone, and L. Tranchina, X-Ray Spectrom. 42, 68 (2013).

26. S. Roascio, A. Zucchiatti, P. Prati, and A. Cagnana, J. Cult. Herit. 3, 289 (2002).

27. M. J. Campos-Suñol, M. J. De la Torre-Lopez, M. J. Ayora-Cañada, and A. Dominguez-Vidal, J. Raman Spectrosc. 40, 2104 (2009).

28. G. Simsek, P. Colomban, F. Casadio, L. Bellot-Gurlet, G. Zelleke, K. T. Faber, V. Milande, and L. Tilliard, J. Am. Ceram. Soc. 98, 3006 (2015).

29. K. Castro, A. Sarmiento, M. Maguregui, I. Martínez-Arkarazo, N. Etxebarria, M. Angulo, M. U. Barrutia, J. M. González-Cembellín, and J. M. Madariaga, Anal. Bioanal. Chem. 392, 755 (2008).

30. J. Pérez-Arantegui, E. Ribechini, C. Pardos, and M. P. Colombini, Anal. Bioanal. Chem. 395, 2191 (2009).

31. A. Calia, D. Colangiuli, M. Lettieri, G. Quarta, and M. Masieri, Microchem. J. 126, 42 (2016).

32. E. Salavessa, A. Candeias, J. Mirão, L. M. O. Sousa, N. Duarte, S. Jalali, and J. Salgueiro, Color Res. Appl. 41, 246 (2016).

33. R. Nöller, Stud. Conserv. 60, 79 (2014).

34. E. P. Tomasini, E. B. Halac, M. Reinoso, E. J. Di Liscia, and M. S. Maier, J. Raman Spectrosc. 43, 1671 (2012).

35. C. M. Schmidt, M. S. Walton, and K. Trentelman, Anal. Chem. 81, 8513 (2009).

36. I. Karapanagiotis, D. Lampakis, A. Konstanta, and H. Farmakalidis, J. Archaeol. Sci. 40, 1471 (2013).

37. M. J. de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, U. Schade, and M. J. Ayora-Cañada, J. Raman Spectrosc. 45, 1052 (2014).

CAPÍTULO 7.

Romantic restorations in the Alhambra monument: Spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

'... A un trono nupcial me asemejo, incluso lo supero,
y a los novios la felicidad aseguro...'

(Poema del Salón de Comares)

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

Este capítulo se corresponde con el artículo:

Título: **“Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares”**

Autores: P. Arjonilla, M. J. Ayora-Cañada, R. Rubio Domene, E. Correa Gómez, M. J. de la Torre-López, A. Domínguez-Vidal

Referencia: Journal of Raman Spectroscopy, 2019, 50, 184.

Abstract

The polychrome plasterwork decorations of the Room of the Beds in the Royal Bath of Comares of the Alhambra monumental ensemble have been studied using Raman microspectroscopy and complementary techniques. This area keeps the testimony of the controversial restorations carried out in the 19th-century in an attempt to imitate the lost original appearance of the authentic Nasrid plasterwork. Raman spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) have been employed to identify the pigments and extenders. Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) has been used to gain additional information about the morphology of the painting layers. Additionally, infrared microspectroscopy provided insight into the nature of the organic materials employed as binders. Vermillion, synthetic ultramarine blue, hematite and carbon black were clearly identified in red, blue, brown and black decorations by Raman spectroscopy. Green decorations were executed with a copper-arsenic pigment that could not be unambiguously identified although the presence of Raman bands typical of arsenate stretching bands could point to alteration processes of copper arsenite pigments. Regarding the execution technique, the pictorial layer was applied over a preparation layer of white lead that also contained barite using a proteinaceous binder. The presence of anglesite and other phases related to hydrocerussite alteration due to humidity and salts was also evidenced. Finally, a comparison of the materials found in this redecoration with those identified in original Nasrid decorations has been performed revealing noticeable differences in both the materials and the execution technologies.

1. Introduction

The Alhambra monumental ensemble is the most important surviving remnant of the medieval Islamic architecture in the Iberian Peninsula. Both fortress and residence, the Alhambra comprises palaces, guard rooms, courts, and gardens as well as workshops, baths, and a mosque.^[1] It was included in the UNESCO World Heritage List in 1984 due to its universal beauty and exceptional expression of Moorish and Andalusian culture. The citadel was mainly built by the Nasrid dynasty, the last Muslim rulers in Spain, during the 13-15th centuries. However, the Alhambra now is the result of many changes, interventions and restorations carried out throughout its history. Shortly after the Christian conquest in 1492, some areas were redecorated according to the Renaissance style and several constructions were made to adapt the complex to the new military needs and the Christian customs.^[2] After some periods of abandonment and the Napoleonic occupation between 1810 and 1812, the state of conservation of the Alhambra was particularly alarming. The Monument was then re-discovered thanks to the romantic travelers and writers who started to promote the need of preserving it.^[3] The first modern consolidation and restoration works inside the Nasrid palaces were accomplished long before the institutionalization of the protection of historical monuments in Spain. Starting in 1828 and lasting until 1907, the interventions carried out by the Contreras family followed the restoration ideology predominant in Spain at that time, the *violletiana* school, and recreated whole areas, mostly without any conclusive archaeological or documental evidence.^[4] Particularly, the works of Rafael Contreras (between 1847 and 1889) became very famous and also controversial. He was named the “ornamental restorer” because of his esthetical interventions redecorating many areas with vivid colors in an attempt to return the oriental aspect to the palaces.^[5] This study focuses on his redecoration of the Room of the Beds of the Royal Bath of Comares in the context of a new intervention of this space, which is being carried out by the Council of the Alhambra and Generalife. The investigation of the materials employed in the Contreras’s redecoration will surely help conservators and will provide a better historical knowledge of the past interventions allowing a comparison with the original decorations still preserved in the Monument.

In this sense, it is remarkable that even when the decorative revetments of the Alhambra have been widely studied from the historical and stylistic point of view, scientific investigations related to the materials are still scarce. First studies devoted to the analysis of the characteristic polychrome Nasrid decorative plasterwork or stucco of the Alhambra were performed on samples taken from different areas of the palaces and using mainly SEM-EDX to identify the pigments and the execution technologies.^[6] Later, our group performed a wide in situ study in the Hall of the Kings of the Lions Palace using portable Raman instrumentation.^[7] In situ studies were complemented with laboratory investigations on selected microsamples.^[8] These studies provided valuable information about diverse

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

phenomena affecting the decorations with the identification of degradation forms of pigments like cinnabar, minium, and azurite. Furthermore, a complete study of the characteristic of gilding decorations including diverse execution technologies and alteration forms was also carried out.^[9] All of these previous studies focused on the original Nasrid polychrome works and some Christian redecorations of the early period. Up to date, no studies have been carried out on the 19th-century restoration works, which are now also part of the Alhambra's history, as the one presented in this investigation. Here, we propose the use of Raman spectroscopy including both portable and benchtop approaches in a smart combination with other analytical techniques like X-Ray Fluorescence (ED-XRF), infrared microspectroscopy and SEM-EDX, to identify pigments, extenders, preparation layers, alteration products and organic binders.

2. Experimental

2.1 Description of the site of study

The Room of the Beds (Fig. 1) is located in the Royal Bath of Comares Palace in the Alhambra. This bath was funded by the sultan Yusuf I (1333-1354)^[10] according to the importance of the baths in the Islamic culture. The baths or ḥammām were used for cleaning as well as a therapeutic, relaxing, purification and meeting place. The Room of the Beds was the reception and dressing room of this bath where people chatted about politics and everyday issues. This site presents severe humidity problems not only because of its ancient use as a bath but also due to the underground location and the roof leaks that caused infiltration of rainwater. This fact induced the deterioration of polychrome of the plasterworks decoration and turned the whole structure very unstable. The earliest recorded interventions date already in early Christian period. Much later, during the 19th century, it was carried out one of the most relevant works of restoration of Contreras family in the Alhambra.^[5] They began with the intervention of Jose Contreras who removed the panels of original plasterwork that remained disassembled for more than a decade.^[11] Afterward, in the period of 1848-1866, Rafael Contreras undertook the redecoration of the room with the construction of new decorative elements, combining the use of copies of the original disassembled motifs, copies from different spaces of the Nasrid Palaces, and carving new designs according to the needs. These motifs, decorated by the painter Santiago Ferraro Grissi, were based in an esthetical, whimsical and colorful restoration trying to imitate the original Nasrid aspect.^[5] Unfortunately, the humidity problems are still present, and the redecoration of Contreras is now suffering from lack of adhesion of the pigments. That is why the Alhambra Council took part in a new intervention during the last years trying to consolidate the decoration. During this intervention, restorers took some microsamples by scrapping off the polychrome

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares plasterwork that we studied for this work. Ten microsamples were considered, two of each one of the colors that can be found in the room, namely red, blue, green, brown and black.

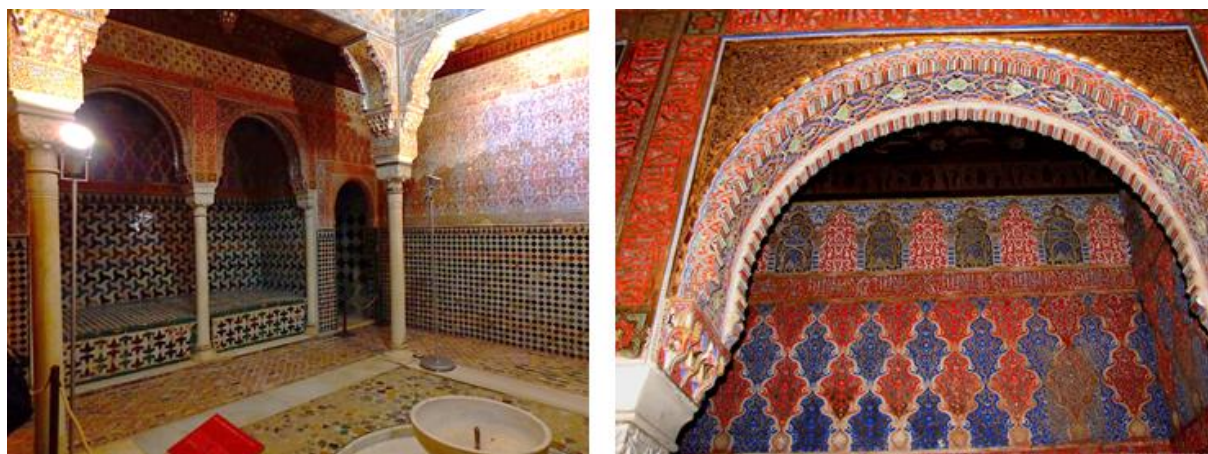


Figure 1. A general vision of the Room of the Beds in the Royal Bath of Comares Palace in the Alhambra showing its polychrome plasterwork decoration.

2.2 Instrumentation and measurements

X-ray fluorescence spectra were registered with a handheld ED-XRF analyzer Niton XL3t GOLDD+ (Thermo Fisher Scientific Inc.) equipped with a Rh tube anode of 45 kV and 40 μ A maximum and a Geometrically Optimized Large Drift Detector (GOLDD). The instrument is provided with multiple programmable excitation filters that are optimized for specific ranges: main (40kV), low (20kV) and light (10kV) ranges. A collimator is provided to reduce the standard sample spot of 8 mm to 3 mm. An integrated CCD camera allows visualizing the measurement area. "Mining and soils" measurement method was used as it is optimized to detect elements from Mg to U at levels higher than 1%. Around 40 measurements were made.

Raman spectra were registered either with a portable Raman microspectrometer innoRam (B&W TEK Inc., Newark, USA) or a Renishaw inVia Raman Confocal Microscope. The first one was employed for the in situ measurements. It is equipped with a 785 nm excitation laser (300 mW), and a CCD detector thermoelectrically cooled to -20 °C. Acquisition spectral range is defined to 65-2565 cm^{-1} . A 5-meter-long fiber optic probe connected to a video microscope (20x objective) is mounted on a motorized accessory in the X-Y-Z axes that allows different positioning and orientation. More than 120 spectra were recorded.

The same excitation laser of 785 nm is available in the Renishaw inVia Raman confocal micro-spectrometer that is equipped with a CCD detector camera refreshed by Peltier system (-70°C) (CICT, Universidad de Jaén). Four objectives (5x, 20x, 50x and 100x) can be used which allow changing the laser spot from 1 to 300 μm .

Acquisition conditions like the exposition time and the number of accumulations were adapted to the characteristics of each sample to get good signal-to-noise ratio in the spectra.

The laser power was always less than 10 mW in order to prevent sample damage.

Infrared spectra were recorded in the range 4000 to 750 cm^{-1} using a Jasco Fourier transform infrared (FT-IR) 6300 spectrometer coupled to an IRT-7000 microscope. The microscope is provided with a nitrogen cooled MCT detector. Micrometric samples selected under stereo zoom were placed in a Spectra-Tech micro-compression cell with diamond windows (Thermo Scientific, USA) to register the spectra in transmission mode. A 16x Cassegrain objective was used. Typical acquisition parameters were 50x50 μm aperture, 4 cm^{-1} resolution, and 200 scans.

A MERLIN (Carl Zeiss SMT AG) Field Emission Scanning Electron Microscope of high resolution (FESEM) that allows obtaining secondary electron (SE) and retro dispersive electrons (EBS) images has been employed. The equipment has two detectors for the elemental microanalysis, an energy dispersive X-ray spectroscopy detector (EDS) Oxford Inca Energy 350X-MAX 50 and a WDS detector Oxford Inca Wave 500. The samples were metalized with carbon.

3. Results and discussion

3.1 Pigments identification

Red and blue decorations were easily characterized by using the portable instruments. ED-XRF spectra identified mercury and sulfur in the red color. The presence of mercury sulfide (cinnabar or vermillion) was further revealed by the characteristic Raman bands at 255, 285 and 344 cm^{-1} (see Fig. 2). The distinction between natural cinnabar or synthetic vermillion is challenging. Both pigments have been employed since the antiquity being cinnabar the natural mineral and vermillion the synthetic form manufactured in Europe since the 8th century. The absence of clear signals of elements like Fe or Si in the ED-XRF spectra due to impurities of bitumen or clays is not enough to affirm unambiguously that synthetic vermillion was used. Synthetic ultramarine blue was identified by the most characteristic Raman band of lazurite at 548 cm^{-1} (see Fig. 2). In this case, it was possible to attribute the blue color to this synthetic pigment instead to natural lapis lazuli due to the absence of the intense luminescence pattern (additional bands around 1300, 1500 and 1800 cm^{-1}) of mineral impurities that characterize the natural rock when using 785 nm as the excitation source.^[12] The synthetic pigment was first synthesized in the 19th century and it was widely employed due to its cheaper prize comparing with the natural lapis lazuli. It is basically a complex sulfur-containing sodium aluminosilicate ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$) with blue color due to the spectral range of absorption of the sulfide ions S^{2-} and S^{3-} .^[13]

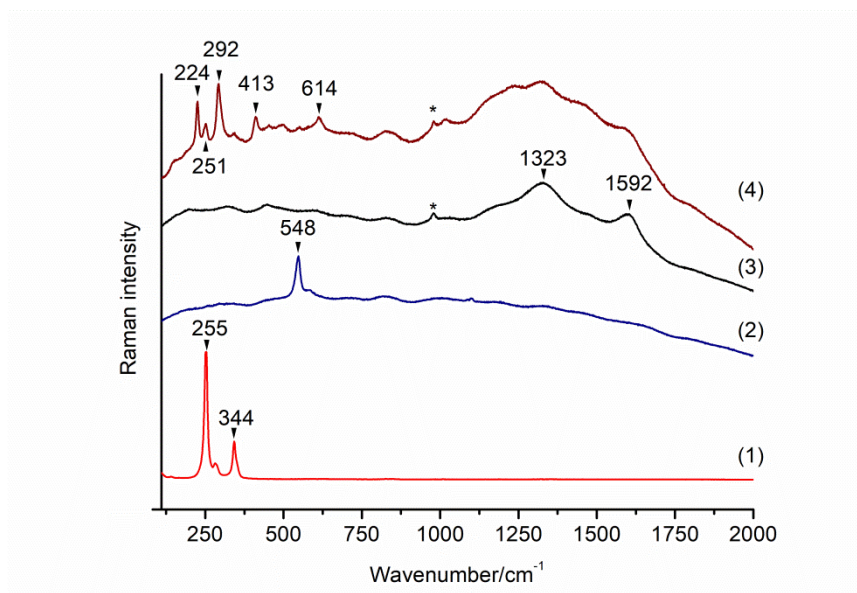


Figure 2. Typical Raman spectra registered from the decoration of the Room of the Beds: (1) cinnabar/ vermillion, (2) synthetic ultramarine blue, (3) carbon black, (4) mixture of hematite and carbon black. (*) additional band at 979 cm^{-1} .

No useful Raman spectra were obtained with the portable instrument for green, brown and black decorations. Thus, the corresponding microsamples were studied in the laboratory. Nevertheless, in the case of the green motifs, the identification of the elements using the portable ED-XRF instrument was extremely useful. Copper and arsenic were mainly detected (Fig. 3 b) therefore the use of pigments like Scheele's green or Emerald green that were widely employed during the 19th century^[13] could be hypothesized. However, the Raman spectra obtained from the green microsamples (see Fig. 3 a) with a dominant band at 860 cm^{-1} did not match the reported Raman spectra of either of these two pigments. Scheele's green presents bands at 135, 370, 780 cm^{-1} , and Emerald green is a copper acetoarsenite that shows a more complex Raman spectrum with dominant bands at 242, 371 and 950 cm^{-1} together with the characteristic pattern of acetate in the region of $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$.^[14] The presence of the latter could be discarded by the absence of typical bands of acetate. On the other hand, the band at 860 cm^{-1} in the here recorded spectra is more similar to those bands reported for several basic copper arsenate minerals like cornwallite ($\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$) and attributed to the symmetric stretching vibration of the arsenate anion (AsO_4^{3-}).^[15,16] It must be taken into account that Scheele's green is considered a mixture of several compounds belonging to the copper arsenite pigment group and depending on the recipe for the synthesis, it may contain different predominating forms that could also include copper arsenate forms.^[13] On the other hand, the presence of arsenate ions could also be the result of degradation phenomena affecting the copper arsenite pigment. However, an unambiguous identification of the green pigment has not been possible.

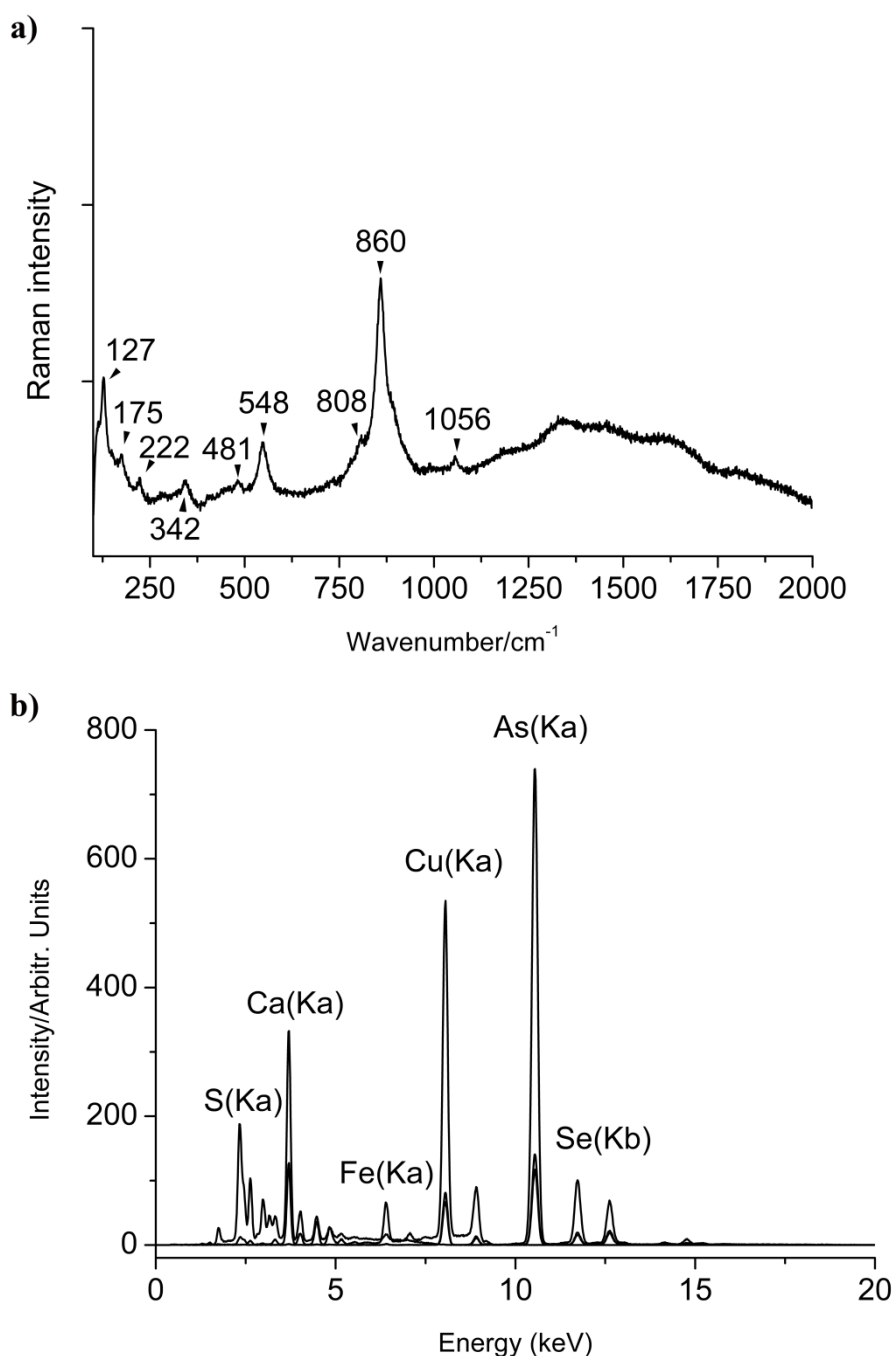


Figure 3. Typical (a) Raman and (b) ED-XRF spectra registered for the green decorations.

In the black decorations, the characteristic Raman spectral signature of amorphous carbon showing broad bands at 1323 and 1592 cm⁻¹ (Fig. 2) was found. An additional small band located at 979 cm⁻¹ was also observed. The use of bone black could be considered attributing this band to phosphate stretching^[17] but the absence of phosphorous in both ED-XRF and SEM-EDX spectra discard this hypothesis. In addition, strong signals of lead were also present in these spectra and probably correspond to deeper layers. This band was also

present in the Raman spectra of the brown decorations so further investigation was needed and the results are presented in the next section. Finally, brown motifs also contained carbon black together with hematite (Fe_2O_3) as can be deduced from the ED-XRF (presence of iron) and Raman spectra. As can be seen, in Figure 2 Raman spectra of brown decorations showed the characteristic bands of hematite at 224, 251, 292, 413 and 614 cm^{-1} together with broad spectral features at 1323 and 1592 cm^{-1} typical of carbon black.

3.2 Execution technology and alteration processes

The extremely fragile state of the samples did not allow the preparation of cross sections to study stratigraphy. Nevertheless, a careful investigation of both sides of the flakes can provide useful information about the execution technology employed in this restoration of Contreras.

The white side of the detached flakes should correspond to the preparation layer of the painting and remains of the gypsum plaster support. The samples were studied using SEM-EDX and Raman microspectroscopy (see Fig. 4).

Lead, sulfur, and barium were detected by EDX spectroscopy in the thick white preparation layer. Using Raman spectroscopy several compounds were identified apart from the gypsum support (with bands at 413, 492, 671, 1009 and 1135 cm^{-1})^[18], namely white lead, barium sulfate, and lead sulfate. The historical pigment white lead is composed of a mixture of two crystalline phases, namely, cerussite (PbCO_3) and hydrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) in variable proportions, being usually hydrocerussite the major form. It has been extensively used as the main compound in white grounds that formed the undercoat onto which the paint was applied, providing more luminosity to the colors due to its high refractive index.^[19,20] However, both cerussite and hydrocerussite exhibit strong Raman bands at ca. 1053 cm^{-1} ^[21,22] whereas the spectra registered in the preparation layer show an additional feature at 1057 cm^{-1} . This band could be attributed to degradation products resulting from the reaction of white lead with salt solutions forming Na or K bearing phases. According to literature, either $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ or $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ can be responsible for the band observed at 1057 cm^{-1} .^[23,24] Raman bands at 462, 617, 647 and 990 cm^{-1} correspond to barium sulfate^[25], which was employed since the early 19th century as an extender pigment.^[13,26] In fact, the mineral barite was one of the most common adulterants of white lead during the 19th century. Finally, lead sulfate (anglesite) was identified by the bands at 438, 450, 620 and 979 cm^{-1} .^[22,27] Lead sulfate can originate from the alteration of white lead in the presence of a sulfate-rich substrate (gypsum) due to the humidity of this room. However, the intentional presence of lead sulfate cannot be fully disregarded. This compound has been rarely used as a white pigment, although its use has been reported at the end of the 19th century and it

has been found in some paintings of the same period as reported by Correia et al.^[28] Lead sulfate is furthermore the responsible for the band at 979 cm^{-1} observed in the Raman spectra of black and brown motifs described above.

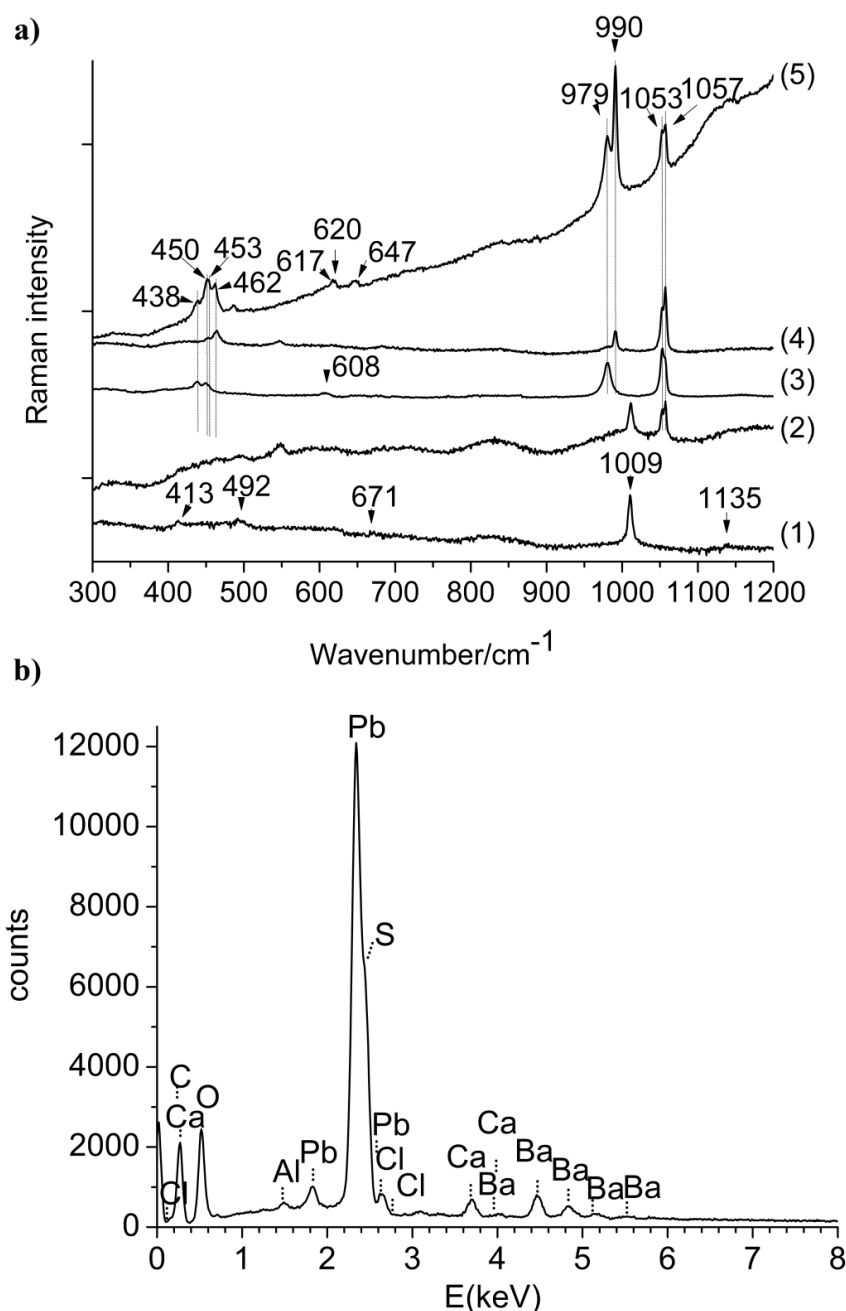


Figure 4. (a) Raman spectra obtained from the preparation layer from the Room of the Beds, showing spectral features of (1) gypsum substrate, (2) anglesite and white lead, (3) barite and white lead, (4) white lead and gypsum support (marked with *), (5) anglesite, barite and white lead. (b) SEM-EDX analysis of the preparation layer.

Finally, the small flakes were examined by infrared micro-spectrometry in order to identify the nature of the organic binders employed. Microsamples were placed in a diamond compression cell and flattened to achieve a path length thin enough for transmission measurements. As can be seen in Fig. 5, the typical spectral features of proteins were clearly identified with bands of amide I (1650 cm^{-1}), amide II (1545 cm^{-1}) and amide III (1336 cm^{-1}).^[29]

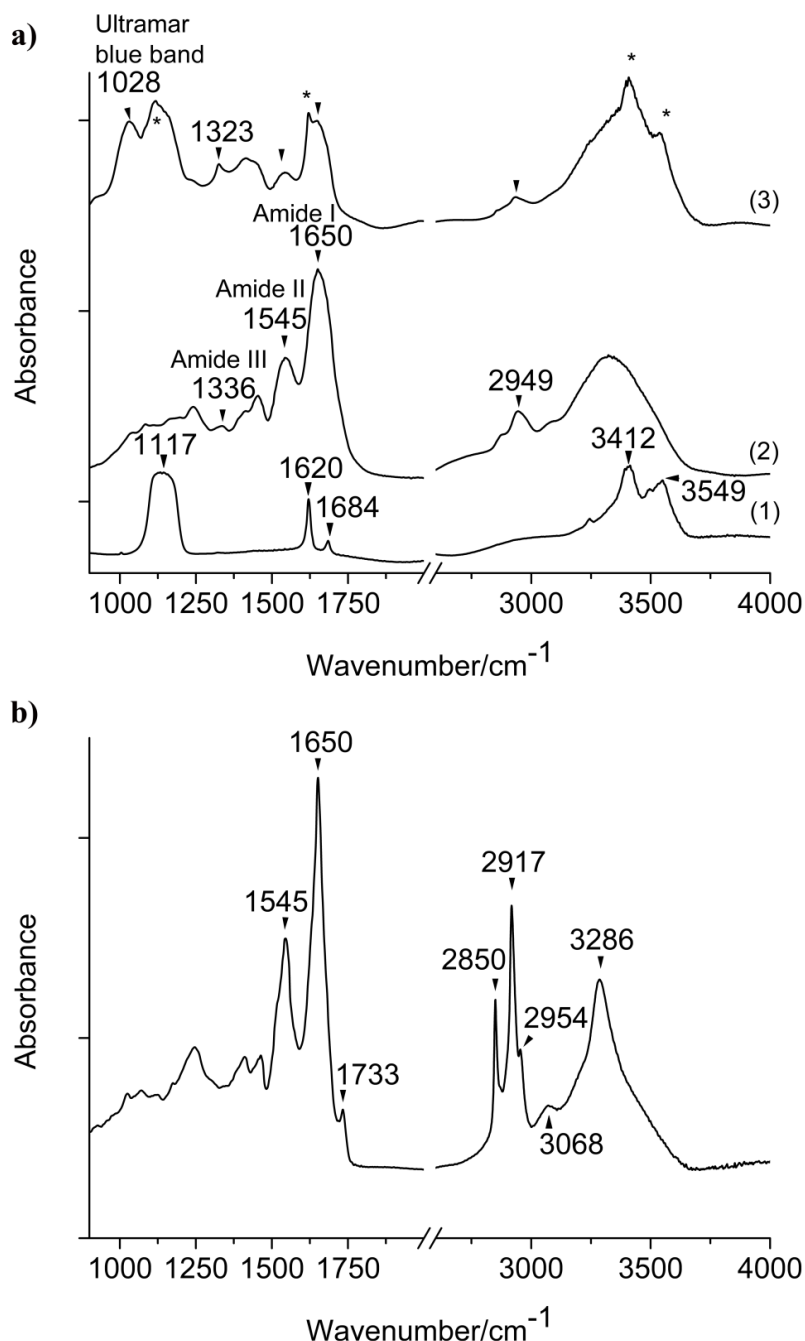


Figure 5. Infrared spectra from the samples of the Room of the Beds: (a) typical spectra recorded in different colors: (1) gypsum support, (2) proteinaceous binder, and (3) blue sample showing characteristic IR bands of gypsum support (marked with *) and proteinaceous binder. (b) additional organic material found only in green samples showing IR bands of both protein and lipid material.

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

These features can also be found in other spectra together with the characteristic absorption bands of gypsum (spectrum 1), calcium oxalate (1323 cm^{-1}) and pigments like ultramarine blue (spectrum 3). The presence of proteinaceous material can be compatible with the use of animal glue or white egg as a binder.^[30,31]

Curiously, an additional spectral pattern of organic material was found in the green samples. It corresponds to a yellowish layer that observed under the microscope shows a high elasticity when is pressed in the diamond cell. Apart from the already described protein bands, the typical lipid absorption bands located at 1733 cm^{-1} (C=O of the ester group), as well as at 2850 and 2917 cm^{-1} (CH stretching) can be observed in the spectrum. The use of whole egg could be hypothesized in this case.^[32]

3.3 Comparison with the original Nasrid polychrome plasterworks

As explained above, the restoration style of this period in the Alhambra tried to recreate the ancient beauty of the rooms but with limited knowledge of the materials and execution technologies employed by the Nasrid artists. In this context, it is interesting to note that the Room of the Beds is one of the unique examples where these kinds of restorations are conserved in the Alhambra. During the interventions carried out between 1923 and 1936 by Torres-Balbás most of these orientalist and romantic restorations of the mid-19th century were removed to emphasize the original Nasrid art.^[33] Here, we compare the results retrieved from the Room of the Beds with those of previous works on other Islamic spaces where Nasrid plasterwork is conserved. They include studies in the qubba Dar al-Manjara-l-kubra,^[34] the Muslim university^[35] and the Partal palace^[6] in the Alhambra from the first period of the Nasrid art, together with other spaces in the Alhambra representative of the highest splendour of the Nasrid dynasty in the 14th century like the muqarnas of the Hall of the Abencerrages, the Hall of the Ambassadors, the Hall of the Mexuar^[6] and the Hall of the Kings.^[7-9]

The here presented results show that important differences can be found between the Nasrid art, as well as first Christian interventions, and the restoration works of Contreras, both in the materials and the execution technologies. First, Contreras applied a thick preparation layer of white lead over the gypsum plaster. In Nasrid art, the finishing layer of the plasterwork acts as the preparation layer for the polychromy. This delicate finishing layer is composed of very pure gypsum probably mixed with organic additives.^[36,37] An example of these differences is shown in Fig. 6.

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

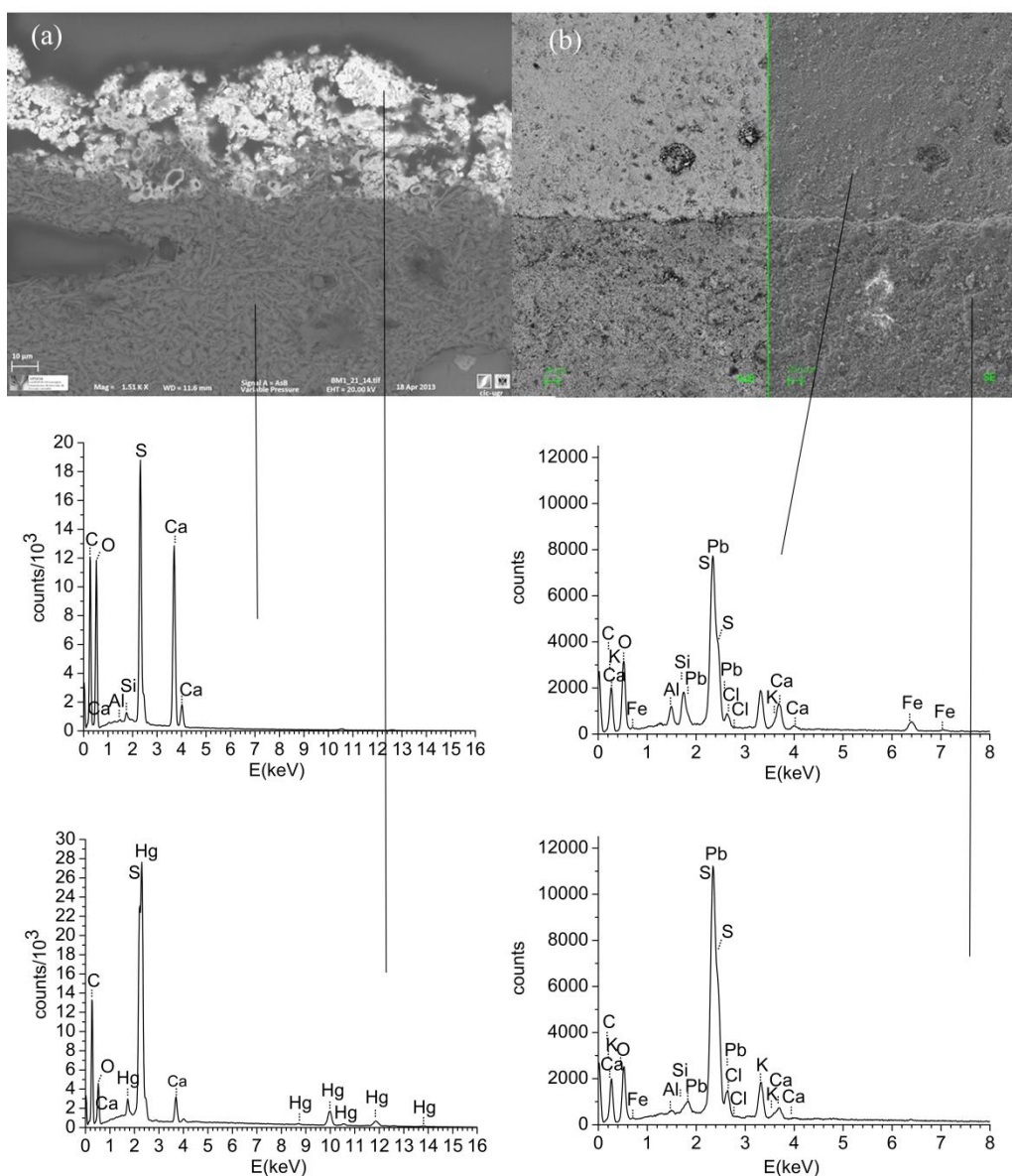


Figure 6. Comparison of the redecoration by Contreras with original Nasrid plasterwork. SEM-EDX images of (a) a cross-section of an original Nasrid plasterwork sample from the Hall of the Kings and (b) front view of a sample from the Contreras intervention in the Room of the Beds using secondary (right) and retro dispersed (left) electron microscopy. In the Nasrid polychromy, two layers can be observed from bottom to top: gypsum finishing layer and cinnabar painting layer (30-40 μm). In the case of Contreras' redecoration, the thickness of the painting layer containing iron is lower (few microns) and the thick preparation layer contains lead.

Regarding the colors, black areas were always painted with carbon black but in the Room of the Beds, the use of lead sulfate as an extender is suggested. In the case of red, mercury sulfide was used in both cases. Nasrid artisans probably employed cinnabar^[6–8,34] considering the size and morphology of the grains, as can be seen in Fig. 6. The proximity of the mines of Almadén (Ciudad Real, Spain), the main source of cinnabar in the Mediterranean world, whose actual name comes from the Arabic word al-ma'din that means the mine^[13], support this statement. However, the natural or synthetic origin of the mercury sulfide employed in the Contreras' restoration cannot be confirmed. Blue decorations were

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares originally painted with either azurite^[6,34] (in the early period) or lapislazuli^[6-8] whereas the restoration of the 19th century employed the cheaper synthetic ultramarine blue that was first synthesized in 1824.

In the case of brown decorations, it is worth mentioning that a similar color can be observed in other spaces of the Alhambra, i.e. the Hall of the Kings, however, it was not an intended color but the result of the darkening of the pigment red lead (Pb_3O_4) due to degradation to plattnerite (PbO_2).^[7] In contrast, here in the Room of the Beds, the brown color was produced intentionally by mixing hematite with carbon black. Hematite has been also found in the decorations of the early Nasrid period but as red color.^[34]

Finally, the green color is less employed in Nasrid plasterwork. In fact, it is sometimes the result of the degradation of the blue azurite like in the case of the copper hydroxychlorides found in the Hall of the Kings.^[7] In other locations, the presence of malachite has been reported.^[6] The pigment used in the restoration of Contreras was one of the typical poisonous 19th-century green pigments based on copper and arsenic.

4. Conclusions

The study of one of the scarce remnants of the 19th-century interventions carried out in the Alhambra monument has provided valuable information about the materials and the execution technology employed by Rafael Contreras in the restoration of the Room of the Beds of the Royal Baths of Comares palace.

A combination of Raman spectroscopy and X-ray Fluorescence allowed the identification of the pigments of the main colors observed in the plasterwork decorations. Red and blue colors were easily identified with portable instruments but in the case of the green, black and brown motifs, more exhaustive analysis on microsamples was required. Particularly interesting was the case of the green color where the combination of both ED-XRF and Raman spectroscopies resulted decisive. Using only Raman spectroscopy it would have been very difficult to gain useful information because the recorded spectra did not match the spectrum of any green pigment. Thus, the identification of Cu and As by means of ED-XRF provided an important clue. Furthermore, starting from this point a detailed interpretation of the Raman features in the spectra allowed the identification of a copper arsenate compound, probably resulting from the alteration of the original green pigment. The results also showed the existence of a thick preparation layer above the gypsum support, which contained white lead mixed with barium and lead sulfates. Using infrared microspectroscopy, it was possible to identify proteinaceous material as the main binder. The structural information provided by Raman spectroscopy was also essential to evidence diverse alteration processes related to the humid conditions of the Room of the Beads and affecting mainly the preparation layer.

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

They involved dissolution/recrystallization processes forming alteration products like anglesite and Na and K bearing phases related to hydrocerussite that can play an important role in the detachment of the painting layer.

Finally, a comparison with previous studies on original Nasrid polychrome plasterworks revealed clear differences in the pigments and the execution technology employed. This information, apart from being helpful to plan future interventions in this space, contributes to understanding the complex history of a building like the Alhambra, which also includes its transformations through restoration projects that keep the testimony of the tastes, artistic and aesthetic intentions of different periods.

Acknowledgments

This work was carried out in collaboration with Alhambra and Generalife Council and it has been financed by the research projects BIA2013-41686-R and BIA2017-87131-R (Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and FEDER funds). Technical and human support from the CICT-Universidad de Jaén is acknowledged (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER). P. Arjonilla is also grateful for financial support from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through BES-2014-068793 predoctoral contract.

References

- [1] A. Fernández Puertas, O. Jones, *The Alhambra I: From the ninth century to Yūsuf I (1354)*, Saqi Books, London, England, 1997.
- [2] M. E. Díez Jorge, *La Alhambra y el Generalife: Guía histórico-artística*, Universidad de Granada, Granada, 2006.
- [3] C. Viñes Millet, *La Alhambra que fascinó a los románticos*, Patronato de la Alhambra y Generalife, Granada, 2007.
- [4] F. Giese, *Restoring al-Andalus. The Alhambra and the Spanish Heritage Debate* - Zurich Open Repository and Archive, <https://doi.org/10.5167/uzh-106556>.
- [5] A. G. Pérez, *Art Transl.* 2017, 9, 29.
- [6] C. Cardell-Fernández, C. Navarrete-Aguilera, *Stud. Conserv.* 2006, 51, 161.
- [7] A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-López, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *Analyst* 2012, 137, 5763.
- [8] A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-López, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* 2014, 45, 1006.
- [9] M. J. de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, U. Schade, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* 2014, 45, 1052.
- [10] J. Bermúdez Pareja, *Cuad. la Alhambra* 1974, 10–11, 99.

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

- [11] J. M. Barrios Rozúa, in *La invención del estilo Hispano-Magrebí . Presente y futuros del pasado.*, Antrhopos, Barcelona, 2010, pp. 311–338.
- [12] C. M. Schmidt, M. S. Walton, K. Trentelman, *Anal. Chem.* 2009, 81, 8513.
- [13] R. Eastaugh, Nicholas; Walsh, Valentine; Chaplin, Tracey; Siddall, *Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier, Oxford, 2005.
- [14] A. M. Correia, R. J. H. Clark, M. I. M. Ribeiro, M. L. T. S. Duarte, *J. Raman Spectrosc.* 2007, 38, 1390.
- [15] R. L. Frost, W. N. Martens, P. A. Williams, *J. Raman Spectrosc.* 2002, 33, 475.
- [16] B. J. Reddy, R. L. Frost, W. N. Martens, *Mineral. Mag.* 2005, 69, 155.
- [17] H. G. M. Edwards, in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [18] N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M. Á. Olazabal, J. M. Madariaga, *Anal. Chem.* 2014, 86, 10131.
- [19] M. J. Campos-Suñol, M. J. De la Torre-Lopez, M. J. Ayora-Cañada, A. Dominguez-Vidal, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 2104.
- [20] R. K. Stevenson, E. A. Moffatt, M.-C. Corbeil, A. Poirier, *Archaeometry* 2016, 58, 673.
- [21] L. Burgio, R. J. H. Clark, S. Firth, *Analyst* 2001, 126, 222.
- [22] J. E. Fieberg, P. Knutås, K. Hostettler, G. D. Smith, *Appl. Spectrosc.* 2017, 71, 794.
- [23] S. Bette, G. Eggert, A. Fischer, R. E. Dinnebier, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 5762.
- [24] M. H. Brooker, S. Sunder, P. Taylor, V. J. Lopata, *Can. J. Chem.* 1983, 61, 494.
- [25] J. Jehlička, P. Vitek, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, T. Čapoun, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 1082.
- [26] M. Gupta, P. K. Kamani, R. K. Shukla, *J. Coatings Technol. Res.* 2013, 10, 189.
- [27] J. Jehlička, P. Vitek, H. G. M. Edwards, M. Heagraves, T. Čapoun, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2009, 73, 410.
- [28] A. M. Correia, M. J. V. Oliveira, R. J. H. Clark, M. I. Ribeiro, M. L. Duarte, *Anal. Chem.* 2008, 80, 1482.
- [29] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, John Wiley and Sons. LTD, U.K., 3a., 2004.
- [30] A. Sarmiento, M. Pérez-Alonso, M. Olivares, K. Castro, I. Martínez-Arkarazo, L. A. Fernández, J. M. Madariaga, *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 399, 3601.
- [31] M. P. Colombini, F. Modugno, *J. Sep. Sci.* 2004, 27, 147.
- [32] L. C. Prinsloo, A. Tournié, P. Colomban, C. Paris, S. T. Bassett, *J. Archaeol. Sci.* 2013, 40, 2981.
- [33] E. Lara, *J. Art Hist.* 2012, 1.
- [34] A. G. Bueno, V. J. Medina Flórez, *J. Cult. Herit.* 2004, 5, 75.
- [35] J. Romero-Pastor, A. Duran, A. B. Rodríguez-Navarro, R. Van Grieken, C. Cardell,

7. Romantic restorations in the Alhambra monument: spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares

Anal. Chem. 2011, 83, 8420.

[36] P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, E. Correa-Gómez, R. Rubio-Domene, A. Lluveras-Tenorio, M. J. Ayora-Cañada, M. P. Colombini, Microchem. J. 2018, 140, 14.

[37] R. Rubio-Domene, Yaserías de la Alhambra: historia, técnica y conservación, Universidad de Granada, Granada, 2010.

CAPÍTULO 8.

Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

'...las labradas maderas de su techo aún son más extraordinarias;
fueron reunidas y su unión dio lugar a la más perfecta construcción
donde ya había la más elevada mansión...'

(Tercer poema de la Torre de la Cautiva)

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

Este capítulo se corresponde con el artículo:

Título: **“Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology”**

Autores: P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, E. Correa-Gómez, M. J. Domene-Ruiz, M. J. Ayora-Cañada.

Enviado a *Journal of Raman Spectroscopy*.

Abstract

This paper describes the study of two Nasrid polychrome wooden ceilings from the Alhambra monumental ensemble using vibrational spectroscopic techniques. The study is focused on the identification of the constituent materials and execution techniques used, employing non-invasive and non-destructive scientific investigation methods. Information about both inorganic (pigments) and organic (binders and coatings) materials has been obtained without the need for time-consuming procedures. A complex stratigraphy involving the use of a protective priming layer of red lead covered with animal glue and the white lead was revealed. The identification of Raman signatures of different lead oxide compounds, including lead-tin oxide (Pb_2SnO_4), in the priming layer, allowed us to hypothesize the synthesis of red lead (Pb_3O_4) from litharge ($\alpha\text{-PbO}$), a common by-product of the cupellation process used since antiquity for silver production. Furthermore, the pigments employed in hidden drawings found in the reverse of the wood pieces of one of the ceilings were also studied and compared with those found in the visible external face.

1. Introduction

The investigation in the analytical chemistry field applied to study the materials employed by the artists in the context of cultural heritage has evolved in the last years trying to find the more convenient analytical techniques to provide as much information as possible with the less invasive intervention,^[1–3]. Vibrational spectroscopies are among the most adequate because of their multiple advantages in comparison with other spectroscopic or chromatographic analytical techniques. For example, the molecular and structural information provided by infrared and Raman spectroscopies yields more conclusive results than those obtained if just the elemental composition is retrieved. In addition, infrared and Raman spectroscopies are very suitable for the study of artistic heritage because they are

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology not destructive, which allows working on the same micro-samples to get more complete results. They constitute a very interesting option since they also provide information about both inorganic and organic compounds, even comparable in occasion with chromatography results but with much less intensive sample preparation.^[4] Furthermore, Raman microspectroscopy allows quick and non-invasive measurements; it is even possible to work *in situ* employing portable instruments without taking samples. In case of the need for more exhaustive studies in the laboratory, the size and amount of the sample required for Raman microspectroscopy are scarce and the measurements can be carried out directly without sample preparation. In this way, it is possible to observe and analyze the different layers of the polychrome work whereas with portable Raman *in situ*, usually is only possible to examine the most superficial layer.^[5]

The above-mentioned benefits of both Raman and infrared microspectroscopies are exploited in this work to gain information about the richly painted carved wooden ceilings typical of the medieval Hispano-Muslim architecture. Two polychrome panelled wooden ceilings located in the Alhambra monumental ensemble are the object of study of this research. The Alhambra (Granada, Spain) is the best preserved monumental complex representative of the medieval Islamic architecture in the Iberian Peninsula. Built and decorated by the Nasrid dynasty during the XIII-XVth century, it was included in the World Heritage (UNESCO) in 1984. Wooden ceilings have a long tradition in the Hispano-Islamic area attaining their greater splendor during the Nasrid period. They have been mostly studied from a stylistic point of view, being scarce the scientific investigations aimed at the identification of materials and techniques employed in their decoration.^[6]

2. Experimental

2.1 Description of the site of study

The wooden ceilings that embellished two rooms in the Alhambra complex were studied, namely the Hall of the Abencerrages and the Hall of the Two Sisters (Figure 1a and b) both of them built during the reign of Muhammad V in the 14th century. These ornamental plane ceilings with interlace decoration, called *alfarje ataujerado*, are characteristic of the medieval Islamic architecture. They are formed by several pieces of wood nailed to a supporting structure forming geometric patterns.

The wooden ceiling of the Hall of the Abencerrages is located in the central zone of the south gallery that connects the entrance to this hall with the Court of the Lions. This intricate woodwork is composed of eight-point stars placed in the center and interlaced with other polygonal pieces (*zafates*). The pieces (Figure 1c) are decorated with vegetable motifs carved and painted with white, red and black colours over a background also decorated with

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology red, blue, and green colours. The *alfarje* belonging to the Hall of the Two Sisters is located in the east room of this hall. In this case, the pieces are just polychromed without carved decorations. The geometrical composition is around a central circle with eight-point stars.

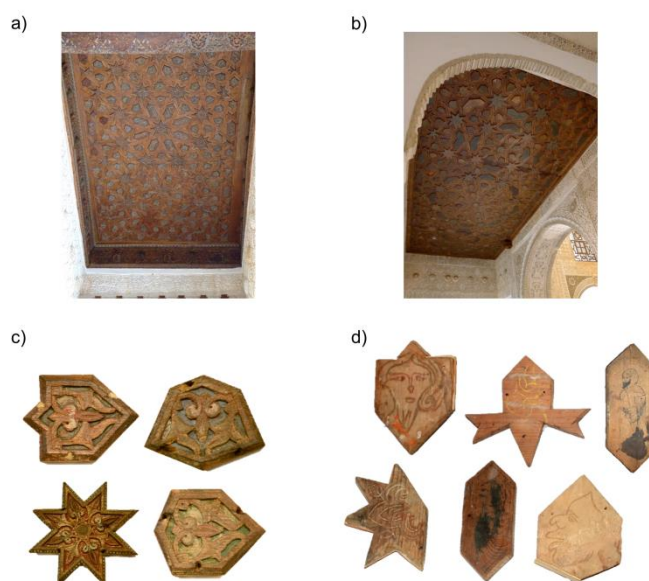


Figure 1. Images of *alfarjes* located in (a) Hall of the Abencerrages and (b) Hall of the Two Sisters. Typical geometrical wood pieces (*zafates*) of the *alfarjes* (c) obverse and (d) reverse.

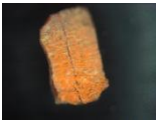
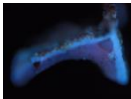
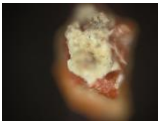
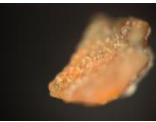
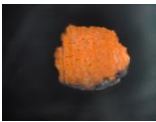
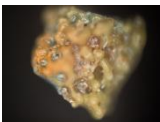
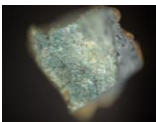
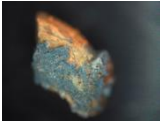
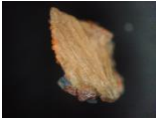
2.2 Pieces of study and micro-samples

The ceilings of both halls were disassembled during conservation work in 2012 by the Wood Materials Restoration Shop of the Council of the Alhambra and the Generalife. This allowed a non-invasive investigation with a portable Raman spectrometer without the need to use scaffolding to reach the ceiling. The optic probe and the microscope head of the portable Raman spectrometer were attached to an extensible bar, which allowed recording Raman spectra of the different pieces placed over a table. Eighteen polychrome geometric pieces were analysed on the obverse and reverse before they were restored. Surprisingly, the reverse of some pieces revealed some pictures and sketches. The drawings found showed flowers, fantastic animals and human figures or faces (Figure 1d). In the obverse, crackling, fissures in different patterns and detaching were clear signs of deterioration of the painting layer.

To complete the results achieved and to enable the study of the stratigraphy of the polychrome work, five small samples (less than 1 mm) were taken from some pieces of the *Alfarje* of the Hall of Abencerrages (see Table 1).

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

Table 1 Description and images of the polychrome wooden microsamples collected from some different decorated *zafates* located in the roof of the Hall of the Abencerrages in the Alhambra.

Geometric wood piece (<i>Zafates</i>)	Sample name	Microscope Image of the samples		Origin	Description
	Z-5-R			Sample from the bottom of the obverse of the geometrical piece with a star shape.	Red colour and a thick white layer between the red material and the orange colour, which is applied above the support.
		Obverse	Reverse		
					
		Edgeways	Edgeways UV light		
	Z-5-V			Sample from the central circle of the geometrical piece with a star shape.	Red colour and the orange layer above the support. White layer sometimes above the red colour and sometimes under it.
		Obverse	Reverse		
	Z-6-A			Sample from the bottom of the obverse of the <i>zafate</i> .	Blue-gray aspect above a very intense orange layer.
		Obverse	Reverse		
	Z-7-A			Sample from the bottom of the obverse of the <i>zafate</i> .	Blue-gray aspect above an orange layer. Wood support is observed.
		Obverse	Reverse		
	Z-8-V			Sample from the bottom of the obverse of the <i>zafate</i> .	Green and blue-gray colour above an orange layer and a yellowish topcoat layer. Wood support is observed.
		Obverse	Reverse		
					
		Obverse	Reverse		

2.3 Instrumentation and measurements

Non-invasive measurements were carried out with a portable Raman microspectrometer innoRam (B&W TEK Inc., Newark, USA) provided with a 785 nm excitation laser with a maximum of power of 300 mW and a CCD detector thermoelectrically cooled to -20°C. The

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology spectral range is from 65 to 2565 cm^{-1} . The fibre optic probe is connected to a video microscope with a 20x magnifying objective coupled to a motorized accessory which allows moving in the X-Y-Z axes. Laser power less than 10mW and different exposition time and a number of accumulations were employed adapting the acquisition conditions to the sample behavior.

The same acquisition variables were considered for the measurements in the laboratory, which were carried out with a Renishaw inVia Raman confocal micro-spectrometer equipped with both 514 nm (green) and 785 nm (red) excitation lasers, four objectives (5x, 20x, 50x, 100x) and a CCD detector camera refreshed by Peltier system (-70°C).

A FTIR 6300 spectrometer coupled to an FTIR IRT-7000 microscopy with a mercury cadmium telluride (MCT) detector from JASCO (Tokyo, Japan) was employed to further investigate the presence of organic materials in the samples. Spectra were registered in the spectral range 750-4000 cm^{-1} with a microscope provided of an objective lens of 16x magnification. The number of scans was around 130 and the aperture was modified depending on the sample. Micrometric samples selected under stereo zoom were placed in a Spectra-Tech micro-compression cell with diamond windows (Thermo Scientific, USA) to register the spectra in transmission mode.

3. Results and discussion

The Raman spectra obtained in a non-invasive way using the portable instrument enabled the identification of most of the pigments present in these polychrome wooden pieces. The most common pigments detected (Figure 2a) were cinnabar in the red areas, as revealed by the characteristic Raman bands at 255 cm^{-1} , 285 cm^{-1} , 344 cm^{-1} and natural lapislazuli identified in the blue areas. This precious pigment shows a characteristic Raman spectrum, where it is possible to appreciate a band at 548 cm^{-1} belonging to the mineral lazurite ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$), which is responsible for its intense blue colour, and when excitation at 785 nm is employed, additional narrow luminescence bands around 1300 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} due to other components of this semiprecious stone (Figure 2a (2)).^[7,8] The Raman spectra recorded showed a low intensity of the band at 548 cm^{-1} in comparison with the intense signal attributed to the impurities. This is in agreement with the greyish blue tonality observed macroscopically. The pigment employed was probably not of the best quality either because the lapis lazuli stone used had not the highest lazurite content or due to the use of a second-grade pigment obtained during the purification process.^[9] In fact, when the blue samples were observed microscopically few intense blue grains were seen in contrast with the presence of many partially blue and transparent particles. In addition, thanks to the laboratory analysis using the 514 nm laser beam it was also possible to identify

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) in one of the blue samples (Z-8V) taken from a piece which macroscopically shows green colour (Figure 2b). However, from these results, it is not clear, if azurite was intentionally mixed with lapislazuli in the original polychrome work or if it comes from a posterior redecoration or restoration.

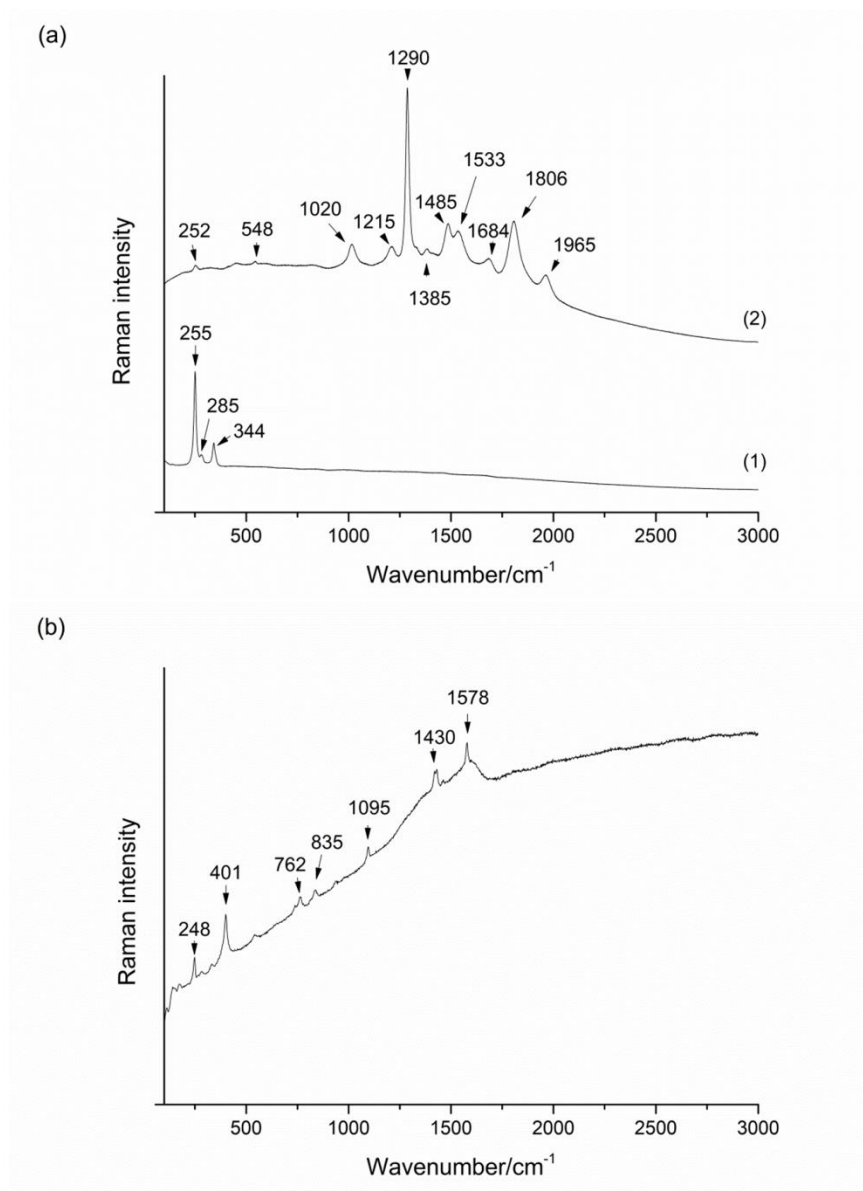


Figure 2. Raman spectra of the pigments identified in the obverse of the zafates (a) with 785 nm laser beam: (1) cinnabar, (2) natural lapislazuli; and (b) with 514 nm laser beam (azurite).

In all the spectra recorded with the portable instrument on the obverse of the pieces (external part of the ceiling when assembled), a high fluorescence background was present. Although it did not prevent the identification of pigments like cinnabar or lapislazuli, several additional small bands present in many spectra could not be assigned. The strong fluorescence suggests the presence of organic materials. Looking at the microsamples under the microscope, a superficial layer with waxy and yellowish appearance was observed.

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

Characteristic Raman bands at 1065, 1133, 1298, 1423, 1445, 2857, 2893 cm^{-1} of beeswax were detected when focusing the laser on this topcoat ^[10]. These bands can be seen in Figure 3a (2) for a red sample and in Figure 3a (3) for a blue one. In the last one, some Raman bands of the wax are hidden by those belonging to natural lapislazuli. The identity of this topcoat was further confirmed by means of FTIR microspectroscopy. As can be seen in Figure 3b (2) the infrared spectrum shows a band at 1737 cm^{-1} with a shoulder at 1710 cm^{-1} corresponding to C=O stretching and two narrow and intense bands, characteristic of the CH stretching vibrations of hydrocarbonated long chains, typical of waxes^[11] (Figure 3b (1)). This wax finishing was probably applied with a protective role against humidity during the intensive restoration works carried out by Torres Balbás in the first half of the 20th century,^[12] a period during which wax-based treatments were popularized among restorers.

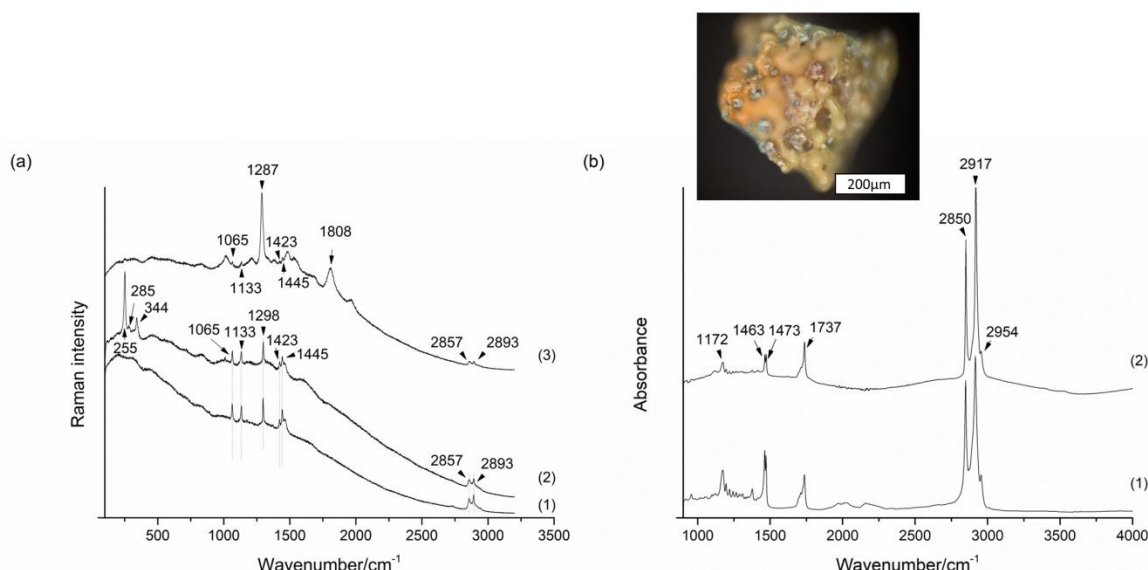


Figure 3. (a) Raman bands of the beeswax in the topcoat of the samples (1) pattern of beeswax, (2) red sample: cinnabar and beeswax, (3) blue sample: natural lapislazuli and beeswax. (b) Infrared spectra of beeswax: (1) standard and (2) in the topcoat of the samples.

Further investigation of the stratigraphy of the paintings revealed a white layer under the pigments in some samples. It can be seen in the microscope image of a red sample shown in Figure 4a and it is more evident when the sample is illuminated with ultraviolet light. All Raman spectra recorded in this layer were characterized by a huge fluorescence background that hindered the observation of clear Raman bands. However, spectra of fair quality could be obtained after a careful selection of the measurement conditions enabling the identification of white lead ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) which is characterized by a strong band at 1053 cm^{-1} ^[13–15] (see Figure 4a (1)). This lead carbonate hydroxide is equivalent to the naturally occurring hydrocerussite but due to the scarcity of the mineral, white lead has been synthesized since the antiquity, being the first evidence from the Roman period.^[16] Apart from

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology its use as a white pigment, it is well known the use of white lead in artworks as a ground to provide luminosity to the pigments because of its high reflective index.^[17,18] In fact, a small feature at 1053 cm⁻¹ was observed in many spectra of the different colours identified (see Figure 4a (1 and 2)).

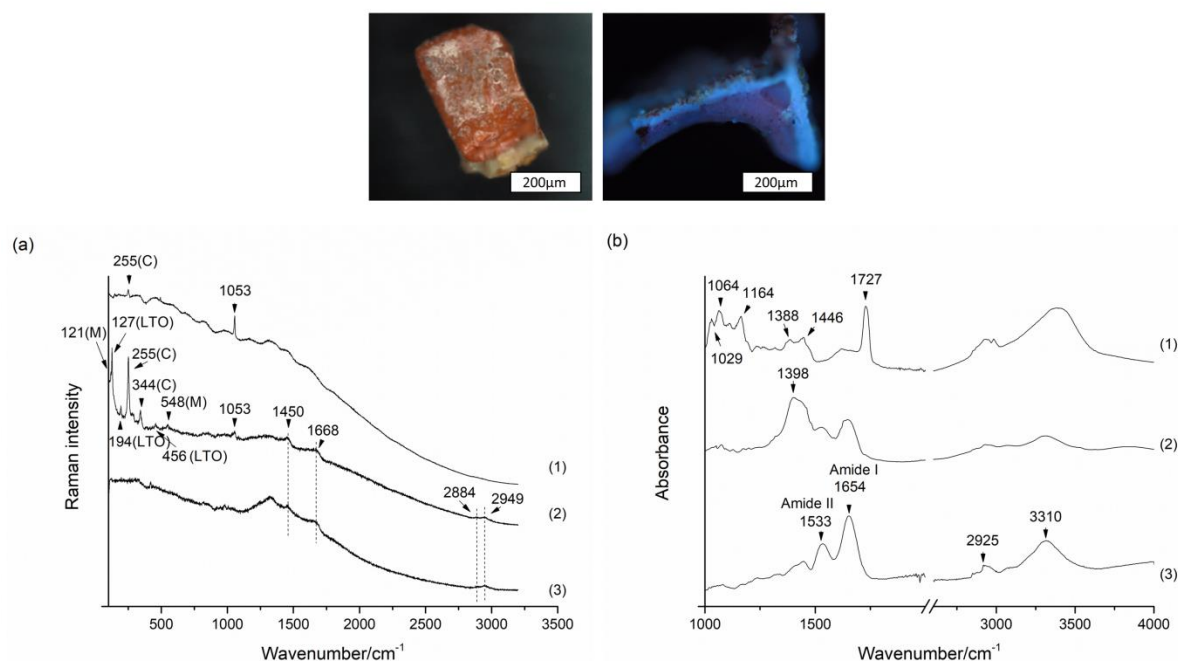


Figure 4. Images of a red sample under stereomicroscope with visible and UV illumination where the white preparation layer is observed. (a) Raman spectra of the white preparation layer (1) white lead; (2) white lead and protein material and (3) standard of animal glue for comparison. Raman features of the pigments found in the pictorial layer (cinnabar, C) and the orange preparation layer (lead tin oxide, LTO and red lead/minium, M) are also observed. (b) Infrared spectra of different organic materials identified in the wood pieces (1) resin (2) protein material mixed with white lead and (3) protein material.

Furthermore, some small additional Raman bands in different spectra (see Figure 4a (2)) could be attributed to proteinaceous materials employed as binders that were probably responsible for the strong fluorescence background.^[19] These Raman bands observed at 1450 cm⁻¹, 1668 cm⁻¹ and 2884 cm⁻¹ can be attributed to C-H bending, amide I vibration and C-H stretching, respectively, characteristic of proteins (Figure 4a (3)).^[10,20] These findings were confirmed by the results obtained using infrared microspectroscopy. In Figure 4b (3) the infrared spectrum recorded from one of the samples shows the typical bands of proteins: a broad band centred at 3310 cm⁻¹ due to NH stretching vibrations (amide A), Amide I (mainly associated with the stretching vibrations of the C=O bond) at 1654 cm⁻¹ and Amide II (primarily involving bending vibrations of the N—H bond) at 1533 cm⁻¹.^[21] In other spectra registered from the white preparation layer, the characteristic infrared bands of proteins appeared overlapped with those typical of white lead, as can be seen in Figure 4 b (2)) where a broad band at 1398 cm⁻¹ due to CO₃²⁻ stretching is observed. These findings are in

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology agreement with the results obtained using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) which revealed the use of animal glue as the main binder.^[22] Here, we have obtained similar information without any sample treatment in contrast with the time-consuming sample treatment necessary to extract the organic material prior to performing GC-MS. Furthermore, in one of the wood pieces, infrared spectra with a strong band at 1728 cm^{-1} and additional features in the C-O stretching region (1164, 1064 and 1029 cm^{-1}) were recorded (Figure 4b (1)). They strongly resemble the spectra recorded by our group in a previous study about gilded decorations on plasterwork in another Hall of the Alhambra. In certain false gildings, we found tin foil tinted to look like gold by means of a varnish composed of oil and a natural resin^[23]. The bands found here are typically associated with natural resins formed by complex mixtures of esters and polyesters of polyhydroxy acids. Thus, we can hypothesize that some areas of the ceiling were decorated with tin-based false gildings and these could be remains of the mordant employed to fix the metal or the varnish. Finally, an orange layer applied directly on the wood support was appreciated in all the samples (Figure 5).

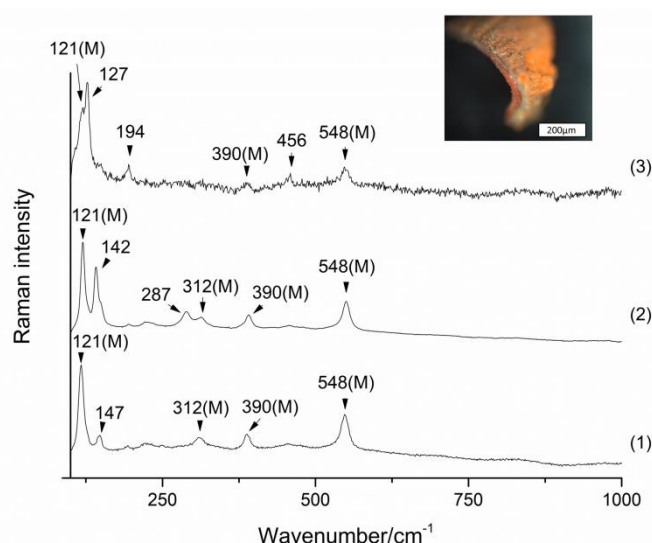


Figure 5. Raman spectra of the materials in the orange preparation layer (1) red lead/minium, M, and litharge, (2) red lead/minium, M, and massicot, (3) red lead/minium, M, and lead tin oxide. Image of the orange preparation layer under the stereomicroscope.

Probably, the white layer discussed previously was applied to hide the intense orange colour of this underlying ground layer. The red-orange pigment red lead (Pb_3O_4) was clearly identified in this ground layer by Raman spectroscopy (with characteristic bands at 121, 147, 312, 390 and 548 cm^{-1} as can be seen in Figure 5 (1). The only previous scientific study about polychrome carpentry in the Alhambra^[6] also hypothesized the use of this pigment for priming wood as a protective treatment against the insects and as an anticorrosive.^[16] However, the identification of red lead was not unequivocal because the authors could only

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

identify Pb in this orange priming layer using SEM-EDX, and they proposed the use of the intensity of the Pb M γ spectral line to discriminate among red (oxides) or white (carbonates). Here, the use of Raman spectroscopy provides full evidence of the use of red lead in the priming layer probably as a protective treatment against insects, fungi, and mold. In addition, in the previous work, Cardell *et al.* proposed that synthetic minium (red lead) produced from the heating of white lead was used. They based their assumption on the presence of white grains identified as the incompletely roasted white lead just by visual observation with the petrographic microscope under polarized light. With the use of Raman spectroscopy, we were able to get complete molecular and structural information even without the need for sample preparation. Thus, we identified (see Figure 5) not only red lead (Pb₃O₄) but also litharge (tetragonal α -PbO) with a band at 147 cm⁻¹,^[24] massicot (orthorhombic β -PbO) (with bands at 142, 287 cm⁻¹) and lead-tin oxide (Pb₂SnO₄) with characteristic bands located at 127, 194, 456 cm⁻¹^[24,25] in the ground layer. All three of them are pigments employed in medieval times, being litharge and lead-tin oxide yellow, and massicot red-orange.^[26] However, these findings have not an easy explanation since the idea of they were intentionally mixed with red lead to achieve a specific colour makes no sense if we think they were used as a ground layer which was going to be completely hidden. Therefore, it is more probable that their presence is accidental, maybe as degradation products or as remains of incomplete reactions during the synthesis of red lead. Previous studies about the degradation of lead pigments proposed the possibility of PbO appearing because of the alteration of Pb₃O₄ due to the laser irradiation when recording Raman spectra. However, this is not possible under our measurement conditions because we used low power and it has been demonstrated that red lead is stable when exciting with red wavelengths.^[13] After discarding this option, the presence of litharge could be explained as remains of an incomplete transformation during the traditional process of white lead calcination to obtain Pb₃O₄. Heating white lead first produces litharge, which finally, with temperatures about 470° and in an oxidative environment, generates the red lead. On the contrary, massicot can appear as a degradation product of Pb₃O₄ as consequence of an excess of the temperature (>500°) during the roasting process.^[27] Thus, non-homogenous heating during the manufacturing process of red lead allows explaining the presence of both litharge and massicot. However, it cannot explain the presence of lead-tin oxide, which only forms under oxidative calcination at temperatures above 650°C. Considering the absence of white lead in the ground layer and the presence of lead-tin oxide we can hypothesize an alternative process for the synthesis of red lead based on the roasting of litharge instead of white lead. The clue is in the origin of litharge, which would come as a by-product originated from silver smelting in the cupellation process. Cupellation is the last stage in the production of silver and it follows the smelting of argentiferous ores (of which the galena is the most common).

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

Smelting silver-rich galena produces a silver-lead alloy. Cupellation relies on the fact that lead is more easily oxidized than silver. Once heated at high temperature ($>650^{\circ}$) under oxidizing conditions, lead-silver bullion starts to melt and transforms into a foamy litharge cake on top of a relatively pure silver button. The formation of lead-tin oxide could happen during this process in tin-containing ores, as described for silver bearing jarosites mined during the Roman times in the Iberian peninsula.^[28,29] The cupellation process is documented in the Hispano-Muslim territory (Al-Andalus).^[30] Thus, the litharge cake obtained as a by-product can also contain lead-tin oxide, and it could have been roasted at temperatures near to 500° C to produce the red lead. During this process, some of the Pb_3O_4 formed can transform into massicot (orthorhombic PbO) if the temperature is over 500° C.^[29] The capacity of identification of Raman spectroscopy has allowed clarifying the presence of Sn, which was also detected in the previous study about Nasrid polychrome wood employing SEM-EDX.^[6] In this case, Sn was identified in the priming layer of red lead, but due to the limited information provided by the elemental analytical techniques employed, its presence was attributed to powdered tin metal intentionally added by the artisans to get brighter polychromy.

Finally, we will discuss briefly the results of the analysis of the drawings found on the reverse of the thirteen pieces of the ceiling of the Hall of the Two Sisters. These pictures are very interesting because up to our knowledge the *alfarje* was never disassembled before so it is possible to affirm that the materials of these drawings are totally original and free of any retouching, restoration or conservation treatment. Furthermore, the pigments are probably better preserved because they were not exposed to light and any other environmental agents. The drawings display a variety of forms, showing both real and fantastic human faces and bodies, animals, and schemes. The main colours employed for these hidden drawings were black and white but it is also possible to find yellow, red and orange colours. Stains with remains from brush strokes are also found, maybe as a result of cleaning the brush before changing the colour or just to see the result before applying it on the visible part of the piece.

In this case, all the measurements were carried out with the portable Raman spectrometer without the need of taking samples, because the polychrome was applied directly above the wood without preparation layers and the spectra registered did not show strong fluorescence or additional bands that not belong to the pigments.

Typical spectra recorded can be seen in Figure 6. Most of the pigments identified, namely cinnabar, white lead, red lead, and massicot, coincide with those found in the obverse, either in the external painting layers or in the preparation layers. The black colour which was widely used in these drawings, was clearly identified as carbon black due to the two broad bands located at ca. 1300 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} (Figure 6 (2)),^[31] This pigment was also probably used in the obverse for the contour lines of the different pigments but the fluorescence

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology background did not allow a clear identification. Another pigment identified here but not in the

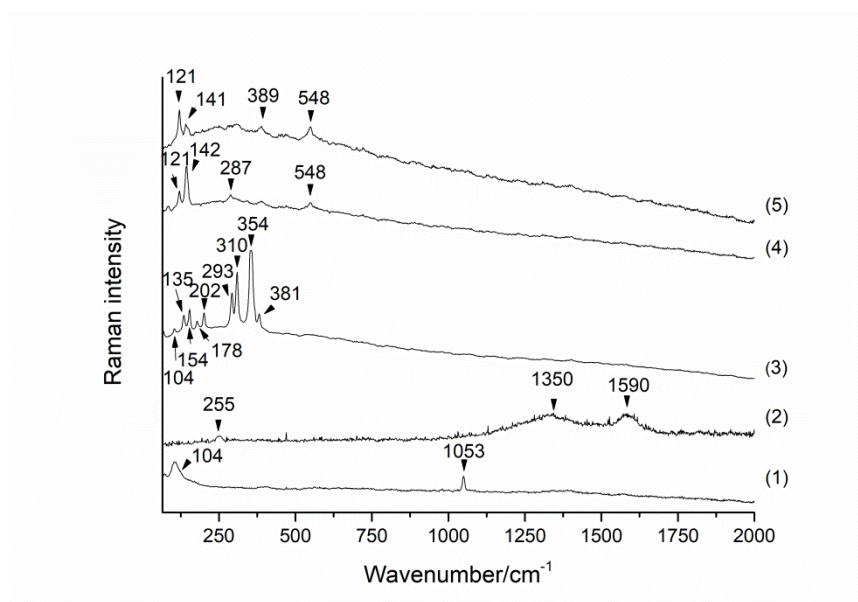


Figure 6. Raman spectra of the pigments identified in the pictures of the reverse of *zafates* (1) white lead, (2) cinnabar and carbon black, (3) orpiment, (4) massicot and (5) red lead.

paintings of the obverse was the yellow pigment orpiment. Orpiment (As_2S_3) was identified thanks to the presence of intense Raman bands located at 67, 104, 135, 154, 178, 202, 293, 310, 354, 381 cm^{-1} [24] (Figure 6 (3)). The absence of this colour in the external face of the ceiling must be attributed to its instability. It has been reported that light affects this pigment which turns into white or colourless arsenolite (As_2O_3), a very weak Raman scattered which was not detected.^[32] Curiously blue drawings were not observed in the reverse despite this colour appeared abundantly in the obverse visible polychrome work.

4. Conclusions

Raman spectroscopy has allowed the characterization of the polychrome decorations of the Nasrid wooden ceilings, identifying both the pigments and the execution technology. The results have revealed an elaborated painting technique with several preparation layers each one with a different objective. The wood was first treated with red lead to protect it. Then, a white layer of white lead was applied to hide the intense orange colour of red lead and to give more luminosity to the pigments. Infrared spectroscopy has complemented the information contributing particularly to the identification of organic materials like animal glue employed as binders, a natural resin probably used as mordant for false gilding and beeswax at the topcoat. Particularly interesting was lead speciation in the red lead layer, with the identification of massicot, litharge, and lead-tin oxide because it helped to shed new light on ancient red lead production technology. These findings demonstrate the importance of using

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology

vibrational spectroscopic techniques that provide a unique fingerprint of the compounds present without the need for complex sample preparation procedures. Furthermore, the pigments employed in the hidden reverse drawings were easily identified with non-invasive measurements using portable Raman spectrometer without sampling. Some of the pigments matched those of the obverse but curiously natural lapislazuli was not found, probably because the artisans were aware of the cost of this highly precious pigment and reserved it strictly for the external motifs.

Acknowledgments

This work was carried out in collaboration with Alhambra and Generalife Council and it has been financed by the research projects BIA2013-41686-R and BIA2017-87131-R (Spanish Ministry of Economy and competitiveness and FEDER funds). Technical and human support from the CICT-Universidad de Jaén is acknowledged. P. Arjonilla is also grateful for financial support from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through BES-2014-068793 predoctoral contract.

References

- [1] J. M. Madariaga, *Anal. Methods* **2015**, 7, 4848.
- [2] B. Giovanni Brunetti, A. Sgamellotti, A. J. Clark, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 693.
- [3] P. Vandenabeele, M. K. Donais, *Appl. Spectrosc.* **2016**, 70, 27.
- [4] B. H. Stuart, *Materials conservation*, Sydney, Australia, **2007**.
- [5] H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.
- [6] C. Cardell, L. Rodriguez-Simon, I. Guerra, A. Sanchez-Navas, *Archaeometry* **2009**, 51, 637.
- [7] P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, M. J. de la Torre López, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, DOI:10.1007/s00339-016-0537-2.
- [8] C. M. Schmidt, M. S. Walton, K. Trentelman, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 8513.
- [9] D. V. (Daniel V. Thompson, *The materials and techniques of medieval painting*, Dover Publications, **1956**.
- [10] P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk, *Anal. Chim. Acta* **2000**, 407, 261.
- [11] M. Regert, S. Colinart, L. Degrand, O. Decavallas, *Archaeometry* **2001**, 43, 549.
- [12] L. Torres-Balbás, *Cuad. la Alhambra* **1965**, 1, 1.
- [13] L. Burgio, R. J. H. Clark, S. Firth, *Analyst* **2001**, 126, 222.
- [14] J. E. Fieberg, P. Knutås, K. Hostettler, G. D. Smith, *Appl. Spectrosc.* **2017**, 71, 794.

8. Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology
- [15] R. L. Frost, J. T. Kloprogge, P. A. Williams, *Neues Jahrb. fur Mineral. Monatshefte* **2003**, 529.
- [16] R. Eastaugh, Nicholas; Walsh, Valentine; Chaplin, Tracey; Siddall, *Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier, Oxford, **2005**.
- [17] R. K. Stevenson, E. A. Moffatt, M.-C. Corbeil, A. Poirier, *Archaeometry* **2016**, 58, 673.
- [18] M. J. Campos-Suñol, M. J. De la torre-Lopez, M. J. Ayora-Cañada, A. Dominguez-Vidal, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 2104.
- [19] A. Nevin, S. Cather, D. Anglos, C. Fotakis, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 573–574, 341.
- [20] A. Nevin, I. Osticioli, D. Anglos, A. Burnstock, S. Cather, E. Castellucci, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6143.
- [21] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, John Wiley and Sons.LTD, U.K., 3^a, **2004**.
- [22] P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, E. Correa-Gómez, R. Rubio-Domene, A. Lluveras-Tenorio, M. J. J. Ayora-Cañada, M. P. P. Colombini, E. Correa Gómez, R. Rubio-Domene, A. Lluveras Tenorio, M. J. J. Ayora-Cañada, M. P. P. Colombini, *Microchem. J.* **2018**, 140, 14.
- [23] M. J. de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, U. Schade, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, 45, 1052.
- [24] L. Burgio, R. J. . Clark, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, 57, 1491.
- [25] R. Šefců, Š. Chlumská, A. Hostašová, *Herit. Sci.* **2015**, 3, 16.
- [26] G. D. Smith, R. J. H. Clark, *Appl. Spectrosc.* **2002**, 56, 804.
- [27] S. Aze, J.-M. Vallet, V. Detalle, O. Grauby, A. Baronnet, *Phase Transitions* **2008**, 81, 145.
- [28] D. A. Scott, *Ancient metals: microstructure and metallurgy*, Conservation Science Press, **2011**.
- [29] M. S. Walton, K. Trentelman, *Archaeometry* **2009**, 51, 845.
- [30] P. G. Miñón, in *Boletín del Museo Arqueológico Nacional*, Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Museo Arqueológico Nacional, **2008**, pp. 141–154.
- [31] G. Marucci, A. Beeby, A. W. Parker, C. E. Nicholson, *Anal. Methods* **2018**, 10, 1219.
- [32] M. Vermeulen, J. Sanyova, K. Janssens, G. Nuyts, S. De Meyer, K. De Wael, *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, 32, 1331.

CAPÍTULO 9.

On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble.

'...Cuando el que me mira contempla atentamente mi hermosura
se engaña la mirada de sus ojos con una apariencia...'
(Poema del arco de entrada al mirador de Daraxa)

9. On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble

Este capítulo se corresponde con el artículo actualmente en redacción para su envío a la revista *Microchemical Journal*:

Título: **“On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble”**

Autores: Paz Arjonilla, María José Ayora-Cañada, Ramón Rubio Domene, María José de la Torre-López, Ana Domínguez-Vidal

Abstract

The wall paintings of different locations in the Alhambra complex have been studied with a non-invasive methodology, employing portable equipment of X-ray fluorescence (XRF) and Raman microspectroscopy. In this work, we approach the study of lesser known decorative motifs: mural paintings in the form of faux-brick. The faux-brick decorations have been found on both exterior and interior walls as well as in the vaults of certain towers. They consist in imitations of red bricks with white edges. In general, those located in the exterior are poorly preserved in contrast with the good conservation state of the interior motifs. The analysis revealed that red bricks were always painted with hematite (Fe_2O_3) on a white finishing layer, which acted also as the edge lines between the bricks. Interestingly, these white motifs were made of lime (CaCO_3) in the case of exterior decorations whereas gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was used for the interior ones. Furthermore, in one of the locations, we also found evidences of the application of a concrete wash coating, probably during conservation interventions in the mid 20th century.

1. Introduction

The Alhambra complex is the best conserved medieval Islamic civil construction. It started to be built in 1238 with the Nasrid dynasty during the Hispano-Muslim period in the Iberian Peninsula. Some additional spaces were added to the complex after the Christian conquest in 1492. This monumental site was a fortress and a residence area with palaces and gardens for the Royal Family and separate military and citadel zone. It belongs to the World Heritage UNESCO List since 1984.

Thousands of tourists visit the Alhambra every year due to its special beauty of the decorative revetments. The most popular decorations of the Alhambra are the plasterworks,

both in *mocarabes* vaults as in the panels that cover most of the walls. Other typical revetments are marble capitals, wooden ceilings and colourful tiles. In this work, we consider a less awesome and much less studied decorative element, faux-bricks wall paintings. Wall paintings in the form of epigraphic decoration or vegetal motifs combined with geometrical forms, employing several colours can be found in certain spaces of the Monument. But in this paper, the investigation is focused in a type of mural painting very characteristic in the Alhambra complex. It can be found in the walls both outside as inside, and in some vaults. It consists in an imitation of panels of bricks. It is difficult to interpret if the objective of these paintings was to give the impression of a more robust building or if maybe it was just an aesthetical style of the moment (Figure 1).



Figure 1- Example of faux brick mural painting.

Curiously, sometimes the construction material is originally made with brick and then, it was hidden with a mixture of sand and lime to apply the mural painting that imitates the faux brick. Consequently to the low popularity of this polychrome revetment, there are not previous scientific investigations about its polychrome. This situation is different in the case of the plasterworks, marble or wood where, although they are scarce, there are some scientific studies published about their polychrome.^[1-10] The science joined to the humanity and art area started to be increased in the last decades. Specifically the analytical chemistry allows the characterization of the artwork identifying its pigments, execution technologies and degradation products. This information is really useful to carry out adequate posterior restoration or conservation works.^[11,12] In these studies the minimal intervention is the primordial objective, so several portable equipment have been development^[13-19] to allows *in*

9. On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble.

situ investigations in a complete non-invasive way.^[20–24] The study carried out in this work has followed the non-invasive method completely so, all the analysis were obtained *in situ*.

2. Experimental

2.1 Description of the site of study

The faux brick decoration can be found in some interior vaults and in the walls both interior and exterior. The locations studied are described below:

Indoor locations

The Bath of Comares palace

The faux brick mural painting is decorating the vault of the corridor that connects the Hall of the Beds of the Royal Bath of Comares palace with the Cool Hall (Ismail I (1314-1325)). The decoration has a good conservation aspect which could point to a restoration was carried out in some period.

The Infanta's Tower

Two areas were studied in this location, one to the entrance and the other one in the first floor. Both of them consist in faux brick mural painting in vaults. The vault of the entrance has also a different mural painting motif just under the vault, in the wall. This decoration represents contiguous emblems with orange, red and black colours. This built is attributed to Muhammad VII (1392-1408).

The Partial Dwelling

The study was carried out in the House of the Paintings (s. XIV). This is located next to the Tower of the Ladies of the Partial palace. The faux brick mural painted is observed abundantly in the wall under a posterior over layer courtly mural painting human.

Outdoor locations

Court of the Dismount

This court is located in the entrance to the Generalife palace. It was the area where the horse riders left their mounts. It is dated from the first period of the Nasrid dynasty during the reign of Muhammad II (1273-1302) or Muhammad III (1302-1309). The faux brick are located in the interior part of the entrance arch. This arch is built with brick but, they were covered with this mural painting to draw brick again. The remains of mural painting in this area were really deteriorated.

Gate of Justice

This gate is dated of the Yusuf I period (1333-1354). In this location, the mural painting with faux bricks is above bricks support and above marble support.

Astasio Bracamonte's House

The scarce remnants of mural painting of faux bricks studied are located at high altitude in the facade of the House. This House is dated of the Muhammad III (1302-1309) period.

The Queen's Robing Room

The faux brick is located in the façade of the entrance to this tower. The mural painting is reduced to a small areas distributed along the façade dated of the Yusuf I-Muhammad V period.

2.2 Instrumentation and measurements

Every location has been analysed with a handheld portable energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) analyser, and in the case where the accessibility was possible, portable Raman microspectroscopy was also employed, as in the case of the Infanta's Tower, the House of the Paintings and the Court of the Dismount.

A handheld ED-XRF analyser Niton XL3t GOLDD+ (Thermo Fisher Scientific Inc.) has been employed to the chemical elemental identification. The X-ray radiation is emitted by a Rh tube anode of 45 kV. It uses a Geometrically Optimized Large Drift Detector (GOLDD) and the radiation can reach a penetration of 40 μm maximum. It is provided of an integrated CCD camera which allows visualizing the measurement area. Four filters are available, namely main (40kV), 30 kV (high), low (20kV) and light (10kV). Each one of them can be selected specifically for the excitation of a determined range of elements. The spot of measure can be reduced from 8mm to 3 mm thanks to a collimator. The method employed was "Mining and soils" as it is optimized to detect elements from Mg to U at levels higher than 1%. The four filters were used, being 20s the time of exposure for each one.

To the *in situ* chemical compound identification a portable Raman spectrometer innoRam (B&W TEK Inc., Newark, USA) was used. This spectrometer is disposed of a 785nm laser excitation and a CCD detector thermoelectrically cooled to -20 °C. The Raman shift covered is from 61 cm^{-1} to 3018 cm^{-1} and the spectral resolution is about 2 cm^{-1} . In order to adapt it to the *in situ* studies, the fiber optic probe is 5 meters long and it is coupled to a video-microscope with a long focal distance objective (20x), giving a 85 μm sampling spot. This facilitates getting more precious analysis just in the area required and the possibility of save the sampling area image. Up 3 meters height is possible to reach thanks to the tripod where is mounted the structure where is placed the video microscope. This structure has an extensible bar placed in an accessory motorised in the X-Y-Z axes with remote control, which allows all the positions and the focus of the laser beam on the surface of the artwork. The analysis conditions were optimized in each case to get a good signal to noise ratio without

damage the polychrome. The typical conditions were 30 mW of laser power, 10 s of exposition time and 5 accumulations.

3. Results and discussion

The X-ray fluorescence identified iron in the red rectangles that simulate the bricks in all the locations analysed (Figure 2a).

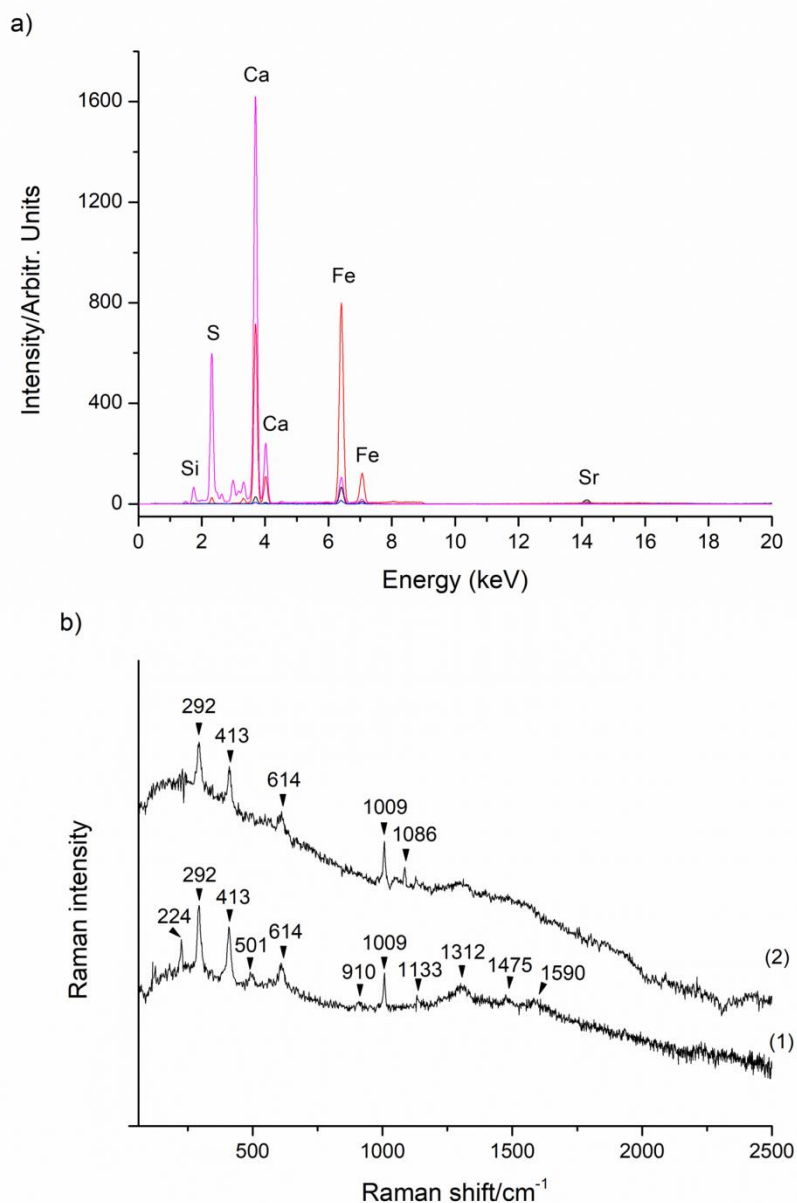


Figure 2 Example of the results of the red area of the faux brick mural painting a) XRF spectrum. b) Raman spectra (785nm) of (1) indoor and (2) outdoor location.

This information predicted the presence of the mineral hematite (Fe_2O_3) in the pigment employed. The spectra obtained *in situ* with the portable Raman spectroscopy in this colour showed the characteristic Raman bands of hematite at 224, 292, 413, 501, 614 cm^{-1} (Figure 2b), despite of the high fluorescence that usually show this mineral.^[25] This confirmed the

hypothesis of the presence of hematite made with the elemental information. The use of red ochres was identified as the pigment employed in the red colour.^[26] These pigments are obtained naturally from the clays which have a high amount of iron due to its composition of hematite. The hematite is the responsible of the red colour. This type of pigments has been employed widely along the history since the prehistoric pictures. During the Nasrid period were named as *almagre*. The origin of the name came from the word *almáğra* belonging to the hispano arab and it is modified from the classic arab *mağ[a]rah* which means red land.^[27] The term *almagre* is only employed to define the natural occurring red pigment. However the red ochres are also possible to be obtained by the calcination of yellow ochres.^[28] The results contributed by the equipment employed that not allow determining the origin of the red ochre employed. The results obtained in the vault of the entrance of the Infanta's Tower showed also the broad Raman bands of the carbon black at 1312 and 1590 cm^{-1} (Figure 2b (1)). A little amount of black colour was probably mixed with red ochre pigment to give it a darker tonality with less orange appearance. The Raman spectra of the red areas showed an additional band at 1009 and 1133 cm^{-1} in all the cases (Figure 2b). This band is typical of the gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).^[29] This was interpreted as probably gypsum was employed as an extender material mixed with the red ochres pigment. In the red areas of the faux bricks located outdoor appears also an additional band at 1086 cm^{-1} (Figure 2 (2)). This was identified as belonging to the white base of calcite. This result, together the macroscopically *in situ* examination revealed that the execution technology identified consisted in the application of a continuous white base above the red rectangles were drawn. The analysis about the white area with X-ray fluorescence identified calcium as the main element in all of the locations (Figure 3a).

9. On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble.

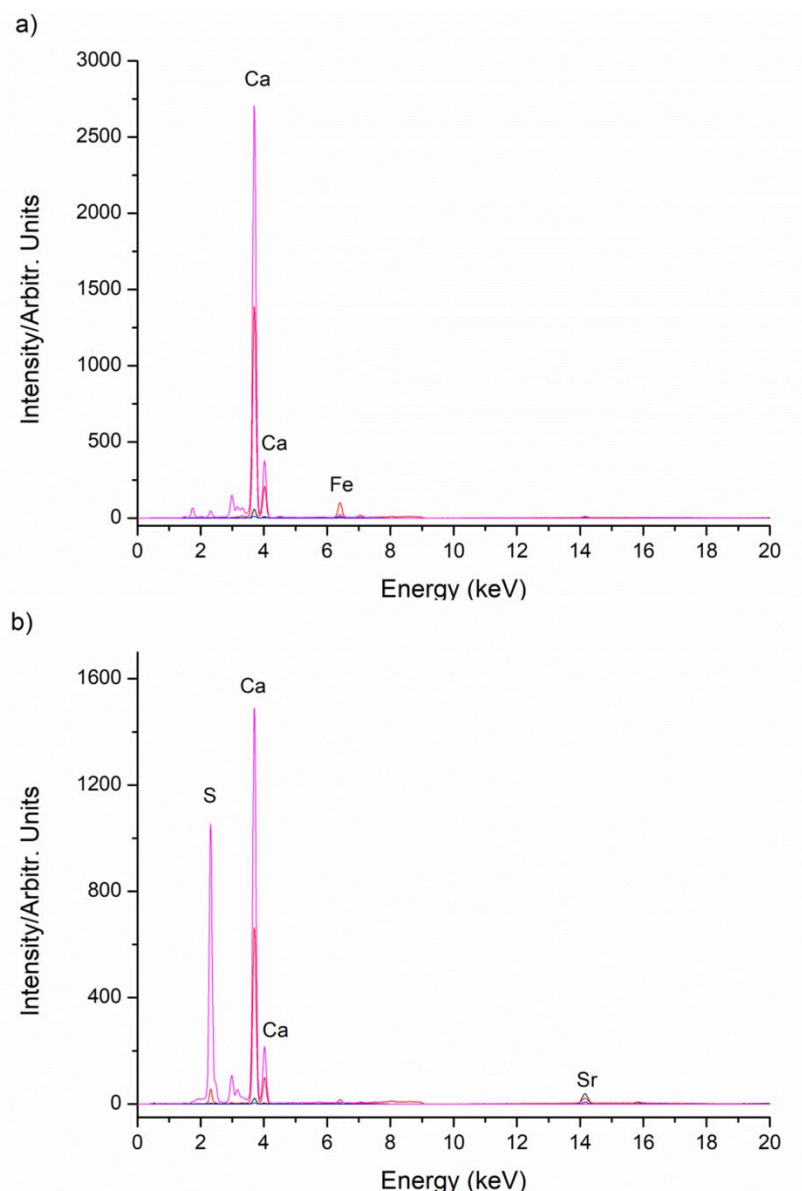


Figure 3 XRF spectra belonging to the white base layer in a) outdoor b) indoor location.

They also showed the presence of sulphur being this signal more intense in the indoor decorations as in the Infanta's Tower (Figure 3b). The interesting findings were obtained by the Raman studies that revealed that this white layer is different depending if it is located in external or indoor decorations (Figure 4). So, the analysis of the white lines between the red rectangles that simulate the bonding mass in a real brick construction, showed the Raman bands at 1009 cm^{-1} typical of the gypsum in the case of the indoor locations (Figure 4(1)). The outdoor decorations as the Infanta's Tower the Raman bands at 1086 cm^{-1} due to calcite were observed (Figure 4 (2)). This was hypothesised as the Nasrid artisans employed a more resistant material as the calcite for the mural painting which was exposed to the environmental agents. And they employed a more fragile material against the rain and humidity as the gypsum for the interior decorations.

9. On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble.

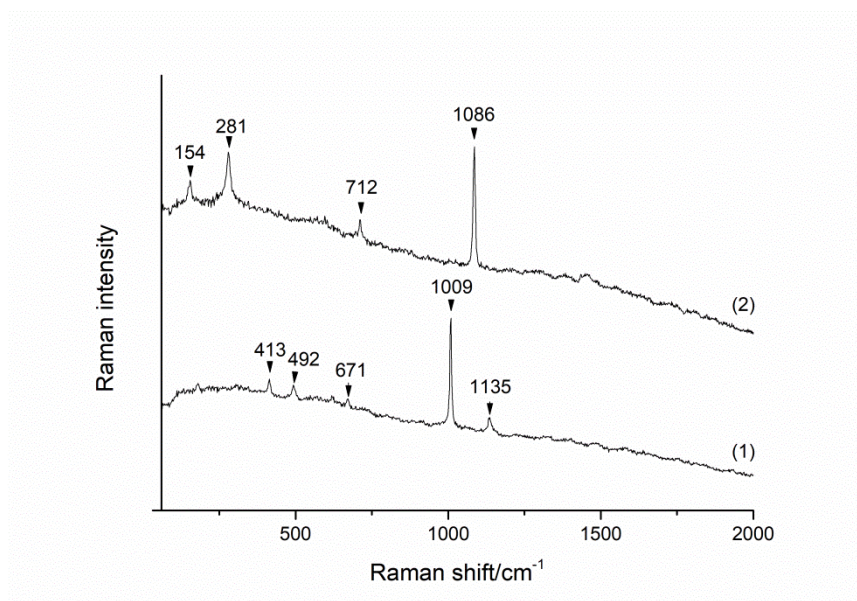


Figure 4 Raman spectra of the base white layer (1) indoor (2) outdoor location.

The Raman spectra of the inside decorations showed also additional bands at 910 and 1475 cm^{-1} associated to calcium oxalates as weddellite $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure 2b (1)). The calcium oxalates as a degradation product could be generated due to the degradation of the organic material employed as binder in a calcium rich ambient proportioned by the gypsum base. The results obtained in the House of the Paintings of the Partal Dwelling were according to those identified in other external decorations instead which found in indoor motifs. So, this confirmed that the wall, where was located the mural painting, was an external wall originally belonging to the Tower of the Ladies of the Comares palace. Later, the houses were built leaving this wall in the interior of the Houses of the Paintings. (Figure 5).

9. On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble.

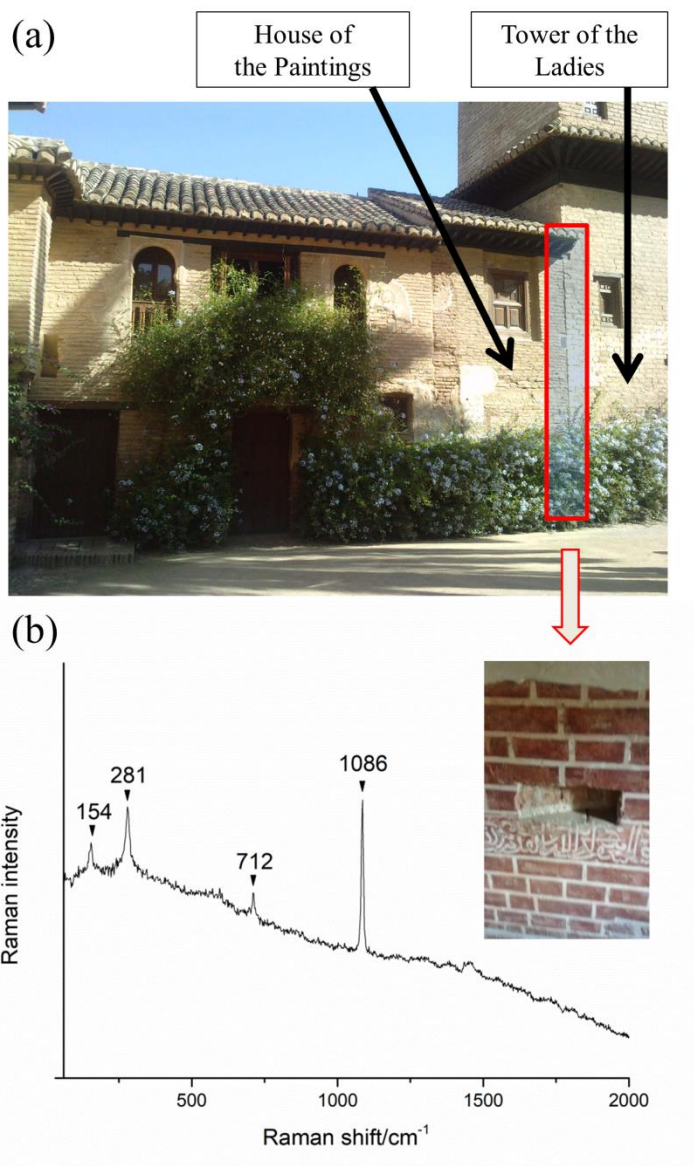


Figure 5: a) Image of the location analysed, b) Raman spectrum (785nm) of the white base layer.

Additionally, the indoor decorative faux brick showed sometimes an additional Raman band at 1086 cm^{-1} both in white and red colour properly of the calcite as it is said before. This band appeared accompanied by a huge fluorescence pattern (Figure 6a) both in the red areas as in the white colour. This type of spectrum was incremented in some grey areas belonging to a superficial layer observed macroscopically that was covering all mural painting (Figure 6b). In this case, the calcite was attributed to the limestone of the cement due to a cement wash that was applied in the XXth century to some mural paintings as some restoration method. The silicates present in the composition of the cement could be responsible for the high fluorescence. This grey superficial layer was really accused in the vault of faux brick of the first floor of the Infantas' Tower.

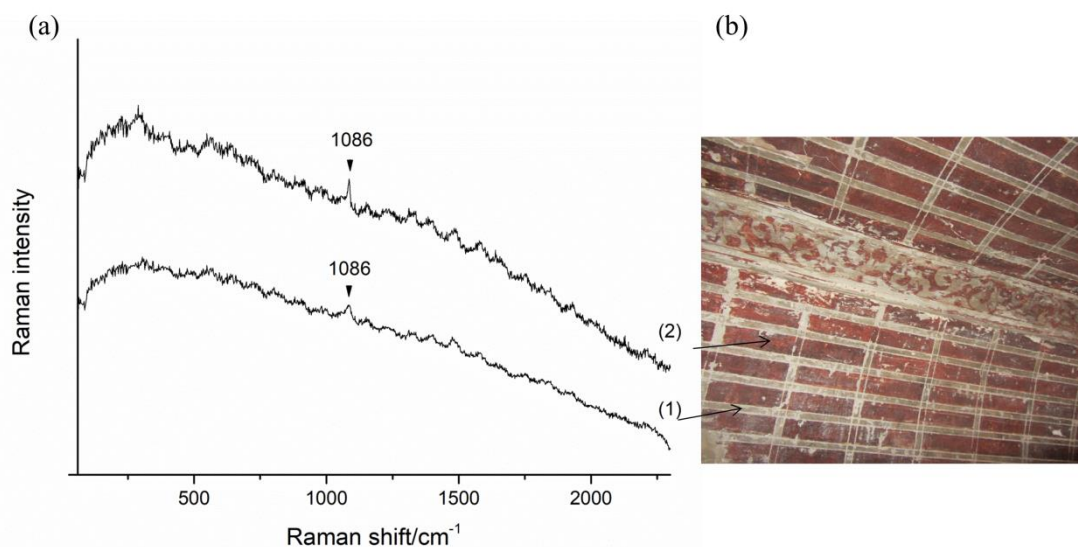


Figure 6. a) Raman spectra of the superficial grey layer in (1) white base layer (2) red area. b) Image of the faux brick vault of the first floor of the Infanta's Tower.

4. Conclusions

The complete non-invasive study carried out in situ with portable equipment have allowed the characterization of the polychrome employed for a concrete motif of the mural painting, the faux bricks decoration. The chemical elemental information provided by the X-ray fluorescence, has given the clue to make hypothesis before the chemical compound identification with Raman spectroscopy. This information together the Raman microspectrometer analysis has identified hematite (Fe_2O_3) as the responsible of the red colour, sometimes mixed with carbon black. Also, the combination of both of this techniques has allowed indentify two different execution technology depending of the location of the revetments. Calcite has been associated to the exterior decorations and gypsum for the indoor motifs. The technique identified consisted in apply the white layer as a base and the red rectangles were drawn above it mixed with gypsum. Degradation product as weddellite was also identified in some indoor decorations. Finally, a superficial layer of cement due to a restoration work during the XXth century was also observed.

References

- [1] A. Dominguez-Vidal, M. Jose De La Torre-Lopez, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *Analyst* **2012**, *137*, 5763.
- [2] M. A. Gómez-Morón, P. Ortiz, J. M. Martín-Ramírez, R. Ortiz, J. Castaing, *Microchem. J.* **2016**, *125*, 260.
- [3] L. Burgio, *V&A Conserv. J.*
- [4] P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, M. J. de la Torre López, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* , DOI:10.1007/s00339-016-0537-2.
- [5] C. Cardell-Fernández, C. Navarrete-Aguilera, *Stud. Conserv.* **2006**, *51*, 161.
- [6] M. J. de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, U. Schade, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1052.
- [7] E. J. Llorent-Martínez, A. Domínguez-Vidal, R. Rubio-Domene, M. I. Pascual-Reguera, A. Ruiz-Medina, M. J. Ayora-Cañada, *Microchem. J.* **2014**, *115*, 11.
- [8] C. Cardell, L. Rodriguez-Simon, I. Guerra, A. Sanchez-Navas, *Archaeometry* **2009**, *51*, 637.
- [9] A. Dominguez-Vidal, M. J. de la Torre-López, M. J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1006.
- [10] A. G. Bueno, V. J. Medina Flórez, *J. Cult. Herit.* **2004**, *5*, 75.
- [11] A. M. Pollard, *Analytical chemistry in archaeology*, Cambridge University Press, **2007**.
- [12] J. M. Madariaga, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 4848.
- [13] P. Sarrazin, G. Chiari, M. Gailhanou, *A portable non-invasive XRD-XRF instrument for the study of art objects*, **2009**.
- [14] J. Cuñat, S. Palanco, F. Carrasco, M. D. Simón, J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20*, 295.
- [15] Z. H. Sun, M. Z. Huang, Z. G. Yu, B. Song, Y. Zou, X. Li, Y. Ji, *Guangdianzi Jiguang/Journal Optoelectron. Laser* **2015**, *26*, 1152.
- [16] G. Chiari, P. Sarrazin, **2008**.
- [17], DOI:10.1088/1757-899X/37/1/012001.
- [18] F.-P. Hocquet, H.-P. Garnir, A. Marchal, M. Clar, C. Oger, D. Strivay, *Cultural heritage objects analysis by a new portable XRF system*.
- [19] P. Vandenabeele, M. K. Donais, *Appl. Spectrosc.* **2016**, *70*, 27.
- [20] D. Lauwers, A. G. Hutado, V. Tanevska, L. Moens, D. Bersani, P. Vandenabeele, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *118*, 294.
- [21] I. Marcaida, M. Maguregui, H. Morillas, N. Prieto-Taboada, S. F.-O. de Vallejuelo, M. Veneranda, J. M. Madariaga, A. Martellone, B. De Nigris, M. Osanna, *Microchem. J.* **2018**, *139*, 458.

- [22] M. Olivares, K. Castro, M. S. Corchón, D. Gárate, X. Murelaga, A. Sarmiento, N. Etxebarria, *J. Archaeol. Sci.* **2013**, *40*, 1354.
- [23] A. Adriaens, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2005**, *60*, 1503.
- [24] B. G. Brunetti, M. Matteini, C. Miliani, L. Pezzati, D. Pinna, in *Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 453–460.
- [25] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, M. G. Migliorini, *Ann. Chim.* **2005**, *95*, 239.
- [26] R. Eastaugh, Nicholas; Walsh, Valentine; Chaplin, Tracey; Siddall, *Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier, Oxford, **2005**.
- [27] Real Academia Española, Diccionario de la lengua española - Edición del Tricentenario, <https://dle.rae.es/>.
- [28] M. Doerner, T. Hoppe, *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Reverté, **1998**.
- [29] N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M. Á. Olazabal, J. M. Madariaga, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 10131.

Acknowledgements

This work was carried out in collaboration with Alhambra and Generalife Council and it has been financed by the research projects BIA2013-41686-R and BIA2017-87131-R (Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and FEDER funds). Technical and human support from the CICT-Universidad de Jaén is acknowledged (UJA, MINECO, Junta de Andalucía, FEDER). P. Arjonilla is also grateful for financial support from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through BES-2014-068793 predoctoral contract.

CAPÍTULO 10.

Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

'...Y a mí me ha concedido el más alto grado de belleza, causando mi forma admiración
a los sabios....'

(Poema de la fuente del jardín de Daraxa)

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using Gas-Chromatography/Mass spectrometry (GC/MS)

Este capítulo se corresponde con el artículo:

Título: **“Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using Gas-Chromatography/Mass spectrometry (GC/MS)”**

Autores: Paz Arjonilla, Ana Domínguez-Vidal, Elena Correa-Gómez, Ramón Rubio-Domene, Anna Lluveras-Tenorio, María José Ayora-Cañada, Maria Perla. Colombini.

Referencia: Microchemical Journal, 2018, 140, 14.

Abstract

The identification of the organic material used in the polychrome decorations of Alhambra complex was carried out in this investigation. Samples from motifs painted on different types of supports, namely marble, wood, and gypsum, were studied. In this way, a comparison on the organic materials used in the marble capitals of the columns from different sites (Hall of the Abencerrages, Hall of the Mexuar, The Court of the Myrtles and the Court of the Main Canal), the Nasrid polychrome wooden ceilings of the Hall of the Abencerrages and the gypsum mocarabes in the plaster decorations of the Hall of the Kings was achieved. This is the first wide scientific study regarding the organic materials employed in the execution of the most representative decorative revetments in the Alhambra monument.

Despite the small amount of sample and the complex history of interventions in the monument (both documented and not), results obtained with GC-MS show that proteinaceous materials were mainly used as binders in the different supports and periods studied being animal glue identified in almost all cases. Moreover, wax and lipid materials were also found in the samples from the ceilings, probably as restoration materials applied on the surface of the polychromes on wood. These results shed light on the painting techniques in this extraordinary example of Muslim art in its final European stages, thus contributing to provide scientific information about the still little studied medieval Islamic art

Keywords: Gas chromatography-Mass spectrometry, binders, marble, gypsum, wood, Alhambra.

1. Introduction

The Alhambra monument declared UNESCO World Heritage Site due to its universal beauty and exceptional expression of Moorish and Andalusian culture, was built in Granada (Spain) under the Nasrid dynasty, the last Muslim rulers on the Iberian Peninsula. Originally designed as a military area, throughout the 13th, 14th and 15th centuries, the fortress became a citadel, which houses two main areas: the military area, or Alcazaba, and the medina or court city where the famous Nasrid Palaces are located. Although many modifications took place after the Christian conquer (1492) and the palaces were partially altered to Renaissance tastes, much of the Alhambra retains its original character being the most important vestige of the medieval Hispano-Muslim architecture. Some of the surviving remnants are the rich and exquisitely polychrome decorations that surprise the visitors all around the monument. The contrast between the simple and austere aspect outside and the rich decoration inside covering every single surface is typical of the Islamic architecture.

Even if the Alhambra complex is probably the most important and visited monument in Spain, most of the dedicated studies have been devoted to the artistic and epigraphic interpretation of the decorations [1,2]. There are few technical investigations about the materials and the execution techniques that however are essential for the understanding of the artistic and material influences and evolution of the Alhambra decorations through the centuries [3–10]. These works are focused on the decoration of typical ornamental structures in the Alhambra like Lacework stucco [5], mocarabes vaults [4,7,8,10], marble capitals [6] and polychrome carpentry[3,9]. These decorative revetments, carved and drawn in the different supports and then decorated with different pictorial layers, are very representative artistic expressions of the medieval Hispano-Muslim architecture. In general, previous studies have been focused on the identification of the pigments employed. Cinnabar, red lead, natural lapis lazuli and carbon black were encountered in the polychrome decorations. The most recent studies, carried out by our group, have explored the capabilities of portable Raman micro-spectroscopy to perform wider non-invasive investigations in several spaces [4,6,7,9].

In order to complete the information of the decorated revetments in the Alhambra, it is mandatory to investigate the organic materials used in these decorations such as the binders used to fix the pigments. Previous studies on this topic in the Alhambra, and, as a whole in Medieval Islamic art, are scarce and very limited in the number of samples and spaces studied [3,10–14]. The results reported vary depending on the period and the type of support studied, being proteinaceous media, mainly animal glue, egg and tempera grassa the main materials identified. Nevertheless, it is worth mentioning that not all the organic families were investigated in the different works.

The study of the organic material in artworks is however essential to better understand the

execution techniques and therefore several researchers have pointed out this topic. Although different analytical approaches have been considered [4,12,15,16] the most used is the coupling of chromatographic techniques with mass spectrometry [17–26]. Considering the small amount of sample that is available when studying artworks, it is particularly interesting the possibility of identifying different families of organic material, lipid, protein, saccharide material, resins and wax, in the same sample [27]. Regarding the support on which the painting layers are applied, it is worth mentioning that polychrome works painted on marble [28] or gypsum [10,14] have been less studied than wooden ones [3,11,12,15,16,29,30]. Here we present the results of the identification by GC/MS of the organic materials in the polychrome decorations on different ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble. Marble capitals of columns from different sites, polychrome wooden ceilings, and mocarabes in the plasterwork decorations of the vaults were investigated.

2. Experimental

2.1 Samples

Eighteen micro-samples from several locations were studied. Fig. 1 shows a typical example of the three types of decorative revetments considered. A total of eight samples were taken from marble capitals of different halls and courts representative of different periods: the Hall of the Abencerrages (Muhammad V 1362-1391), The Court of the Myrtles (Yusuf I 1333-1354), The Hall of the Mexuar (Ismail I 1314-1325) in the Nasrid Palaces and The Court of the Main Canal (Muhammad III 1302-1309) in the Generalife (Table 1b). Five samples were taken from the polychrome mocarabes in the plasterwork decorations of the vaults in the Hall of the Kings (Table 1a) while five samples were taken from the wooden ceiling in the Hall of the Abencerrages (Table 1c). Samples of paintings on wood and plasterwork are from the period of Muhammad V (1362-1391). Complete information about the different locations and supports is given in Table SM1.

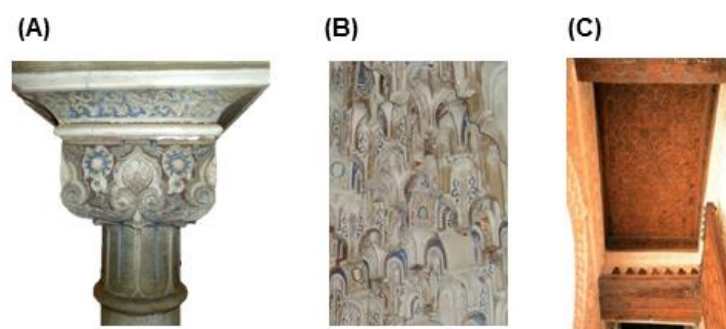


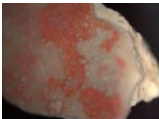
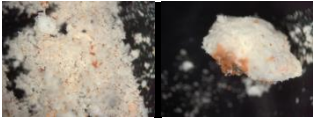
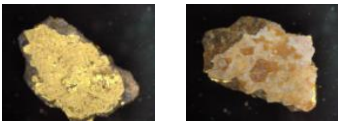
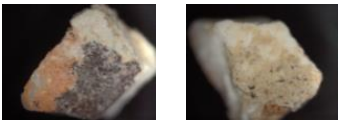
Fig. 1. Types of decorative revetments under study in the Alhambra monument. (A) Marble capital of the Hall of the Abencerrages, (B) plasterwork mocarabes of the Hall of the kings and (C) wooden ceiling of the Hall of the Abencerrages.

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Samples were preliminarily observed under a microscope in order to study the sample build-up. Due to the tiny size of the samples available (100 µg – 1 mg) and in some cases their hardness, sub-sampling of the different paint layers was rarely possible. However, it was possible to obtain two or three subsamples by mechanical separation under the microscope from six of the samples analyzed: ABJ4, PMC1-2M, BM1-Y20, Z5V, Z8V, and Z5R. Sub-samples are briefly described in the respective tables (Tables 1a, 1b, and 1c) where the images from the microscope are also provided.

Table 1a

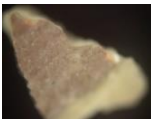
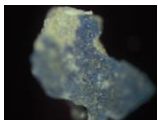
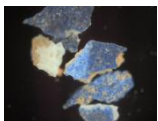
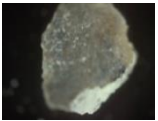
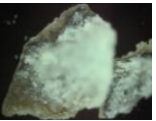
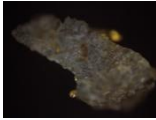
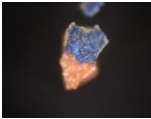
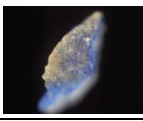
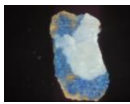
Description and images of samples collected from plasterwork.

Location: The Hall of the Kings			
Sample name	Subsample	Microscope image	Description
BM1-Y20	BM1-Y20-1		Complete sample with red pictorial layer, thin white gypsum layer under the pigment and the dark gypsum substrate.
	BM1-Y20-2	-	Red pigment and the thin white layer under it without the dark gypsum substrate.
BM1-Y22	-		Powder of white gypsum without polychrome. It was obtained by scraping the plasterwork.
BM2-Y28	-		Dark gypsum substrate without polychrome. The white gypsum layer was removed by scraping the surface of the sample.
BM3-Y1	-		Gold above white gypsum layer.. In the reverse part there is a yellowish layer.
BM5-Y3	-		Complete sample with black and orange pictorial layer, thin white gypsum layer and the dark gypsum substrate.

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Table 2b

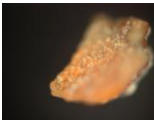
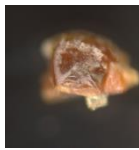
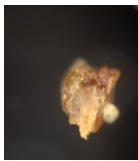
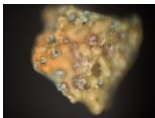
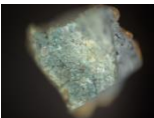
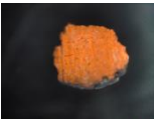
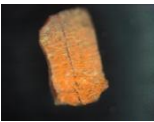
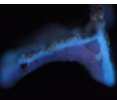
Description and images of samples collected from marble capitals.

Location	Sample name	Subsample	Microscope image (20 x)		Description
The Hall of the Abencerrages	ABJ1	-			Red pictorial layer with white preparation layer.
	ABJ2	-			Dark red pictorial layer with white preparation layer
	ABJ3	-			Red pictorial layer showing dark red over a vivid red colour. No preparation layer is observed.
	ABJ4	ABJ4-1			External blue layer separated from the marble substrate and the red layer.
	ABJ4	ABJ4-2			Blue pictorial layer over a red layer applied on marble. In some fragments only the red layer is observed.
The Court of the Myrtles	PA1	-			Blue decorations.
	PA2	-			Black motifs.
The Hall of the Mexuar	PMC1-2M	PMC1-2M-1			Golden layer.
		PMC1-2M-2			Red bole and internal blue pictorial layer.
		PMC1-2M-3			Internal blue pictorial layer on marble without preparation layer.
Capital of the Court of the Main Canal in the Generalife	GF1	-			Blue pigment above the marble with a red layer. External whitewash layer.

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Table 1c

Description and images of samples collected from wooden ceilings.

Location: Hall of the Abencerrages				
Sample name	Subsample	Microscope image (20x)		Description
Z5V	Z5V-1			Red pictorial layer with orange and white preparation layers.
	Z5V-2			Red pictorial layer with small piece of the wood support.
Z7A	-			Blue pictorial layer above orange preparation layer. Wood support is observed.
Z8V	Z8V-1			Blue pictorial layer with a yellowish topcoat layer.
	Z8V-2			Complete sample: blue pictorial layer, orange preparation layer and wood support.
Z6A	-			Blue pictorial layer above an orange preparation layer.
Z5R	Z5R-1			Red pictorial layer and the orange preparation layer but without the white layer apparently.
	Z5R-2			Red pictorial layer with thick white preparation under it and finally the orange preparation layer.
				

2.3 Apparatus and Methods

The morphology of the samples was observed with an Olympus BX51M microscope using a high-resolution camera (OLYMPUS XC50). This microscope is equipped with four objectives (5x, 10x, 20x and 100x). In addition to the reflection image, it is possible to illuminate the sample with UV light.

A microwave oven MLS-1200 MEGA (Milestone Microwave Laboratory System) technologic MDR, High-Performance Microwave Digestion with Exhaust Module EM-45/A was used for the hydrolysis and the saponification of the GC/MS fractions. Operating conditions are described elsewhere [27].

A 6890N GC System Gas Chromatograph (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), equipped with a PTV injector and coupled with a single quadrupole mass spectrometer, 5975 Mass Selective Detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) was used. The electron impact (EI) positive mode (70 eV) was used for operation and the MS transfer line temperature was 280 °C, the MS ion source temperature was kept at 230 °C and the MS quadrupole temperature was at 150 °C. A combined procedure that allows the identification of glycerolipids, proteinaceous and saccharide materials, plant and animal resins and natural waxes from the same micro-sample was used [27]. Briefly, the analytical procedure is based on the ammonia extraction of proteins and polysaccharide materials from the sample, in order to separate them from lipid and resinous materials. Proteinaceous and saccharide fractions are separated by monolithic sorbent tip technology with a C4 stationary phase. Lipids and resins were subjected to saponification. This way, three fractions were generated and analyzed separately by GC/MS, enabling a quantitative analysis of the components in each fraction. The complete procedure and the working conditions are described in detail elsewhere [17,27,31]. The quantitative determination of amino acids, aldoses and uronic acids, aliphatic mono- and dicarboxylic acids was performed by using standard solutions (as described in section 2.2. Materials), building calibration curves, and evaluating daily recoveries. Running procedure blanks highlighted a low level of contamination. Detection limit (LOD) and quantitation limit (LOQ) estimation was based on the analysis of ten procedure blanks according to ICH guidelines [32]. LOD was calculated as $LOD = (\bar{a} + t\sigma)/S$ and $LOQ = 3LOD$, being: $\bar{a}$ the mean value obtained for each compound in the blanks analysed, σ the standard deviation of the response, t the value of t Student's distribution taken at a statistical significance level of 0.05 and $(n - 1)$ degrees of freedom and S the slope of the calibration curve. Thus, the LODs and LOQs obtained for proteinaceous, glycerolipids and saccharide materials were as follows: proteinaceous material: LOD 0.22µg; LOQ 0.42µg; glycerolipids: LOD 1.9µg; LOQ 2.6µg; and saccharide material: LOD 0.07µg; LOQ 0.15 µg. Table SM2 (supplementary material) specifies the LODs and LOQs for each amino acid,

aldose, uronic acid, fatty and dicarboxylic acids.

In order to identify the type of proteinaceous material employed a Principal Component Analysis (PCA) was performed on a data-set of 121 reference samples of animal glue, egg, and casein. The variables taken into consideration were the relative percentage contents of the 11 determined amino acids: Ala, Gly, Val, Leu, Ile, Pro, Ser, Phe, Asp, Hyp, Glu. Principal components were computed using XLSTAT 6.0 (Addoinsoft, France) on the correlation matrix of the raw data [27,33]. Then the relative amino acid contents of the sub-samples determined from the amino acid fraction were projected in the space defined by the first two principal components of the reference data-set that accounted for 96.3% of the variance of data.

The presence or absence of the sugars was used for the identification of the saccharide content by means of a decisional scheme already published in [34].

Glycerolipid identification used the mono- and dicarboxylic aliphatic acid content resulting from the lipid fraction to calculate the parameters to be compared with the data in the literature [35]. The ratio between the relative content of palmitic acid and stearic acid (P/S), the ratio between the relative content of azelaic acid and palmitic acid (A/P), and the sum of the percentage content of dicarboxylic acids (ΣD) were evaluated to determine the source of the lipid material. Natural resins and waxes are recognized from the same fraction based on molecular markers [35].

3. Results and discussion

The method described by Lluveras et al. [27] for the determination of the organic material in artworks has been employed because it permits the separation of the different organic fractions (protein, lipid and saccharide material) obtaining the whole organic composition from the very same microsample, fundamental due to the scarceness of sample.

The results found in different types of decorative revetment present in the Alhambra monumental ensemble are summarised in Table 2 and discussed below grouped by type of support.

Table 2

Summary of the organic material identified in the samples and sub-samples analyzed in the decorative revetments in the Alhambra.

Description	Subsample	Proteinaceous material	Lipid material	Saccharide material
Marble capitals	ABJ1	Animal glue ¹	No	No
	ABJ2	No	No	No
	ABJ3	No	No	No
	ABJ4-1	No	No	No
	ABJ4-2	Animal glue ¹	No	No
	PA1	Animal glue	No	No
	PA2	No	No	No
	GF1	Animal glue ¹	No	No
	PMC1-2M-1	Yes, n.i. ²	Non -siccative	No
	PMC1-2M-2	Animal glue	No	No
Plasterwork	PMC1-2M-3	Animal glue ¹	-	No
	BM1-Y20-1	< LOQ	No	No
	BM1-Y20-2	No	No	Glucose source
	BM1-Y22	< LOQ	Non-siccative	Polysaccharide gum
	BM2-Y28	No	No	No
	BM3-Y1	< LOQ	No	Glucose source
Wooden ceiling	BM5-Y3	-	No	Glucose source
	Z5V-1	Animal glue	No	No
	Z5V-2	Animal glue	No	Yes ³
	Z7A	Animal glue ¹	Wax	Yes ³
	Z8V-1	Animal glue	Semi-siccative	Polysaccharide gum
	Z8V-2	Animal glue	Semi-siccative	Yes ³
	Z6A	Yes, n.i. ²	Wax	Polysaccharide gum
	Z5R-1	Animal glue	Semi-siccative	No
	Z5R-2	Animal glue	Semi-siccative	Polysaccharide gum

No: material content below the limit of detection (LOD)

Yes: material content above the limit of quantification (LOQ)

¹ Identification based on the presence of Hydroxyproline in the chromatograms obtained

² n.i. = material content above the LOQ, but not well located in the PCA

³ Contamination from the wood support to the polysaccharide profile

3.1 Polychrome marble capitals

Marble columns either delimiting rooms or as a necessary architectonical element can be found both inside of the palaces and outside in the courtyards. All of them show carved capitals with delicate decoration sometimes embellished with polychrome motifs. This work studies four different capitals belonging to different spaces and different building periods, the most ancient being the capital of the Court of the Main Canal (1302-1309) (see Table SM1). The documentation preserved in the Council of the Alhambra and Generalife revealed that all these locations, and the structures inside, have suffered several transformations and interventions [36–38].

A total of seven sub-samples showed the presence of proteinaceous material above the LOD (ABJ1, ABJ4-2, PA1, GF1, PMC1-2M-1, PMC1-2M-2 and PMC1-2M-3) but only in four samples, the amount was above the LOQ (ABJ4-2, PA1, PMC1-2M-1, and PMC1-2M-2). Fig. 2 shows the chromatogram of the amino acid fraction of sample PMC1-2M-2 as an example of the chromatograms obtained.

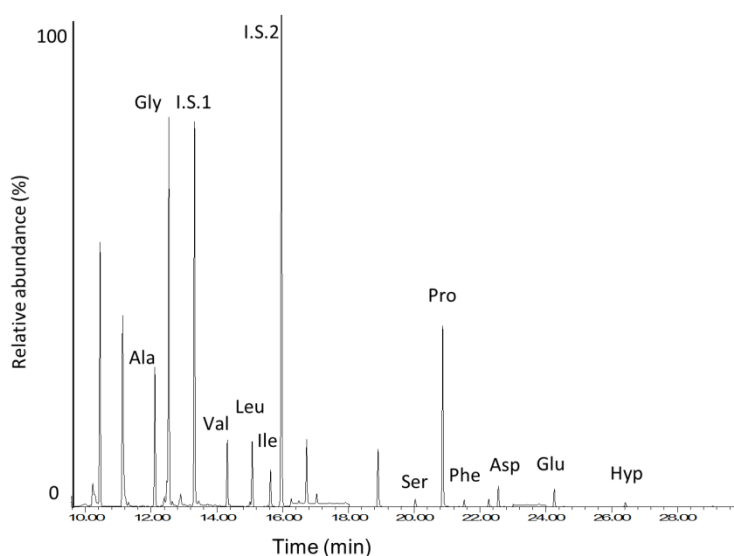


Fig. 2. Gas chromatogram acquired in SIM (selected ion monitoring) mode of the proteinaceous fraction of the sample PMC1-2M-2, I.S.1 is hexadecane, I.S.2 is norleucine.

Table 3 shows the aminoacidic profile. The results obtained allowed to establish the use of proteinaceous materials as binders in the capitals from all the different halls and courts considered (Mexuar, Abencerrages, Myrtles and Main Canal). Moreover, all samples with proteinaceous content above the LOD showed the presence of hydroxyproline pointing to the use of animal glue. Animal glue is prepared by digestion of the animal tissue and its main component is collagen, rich in hydroxyproline amino acid which is not found in other common proteinaceous binders like egg white or casein [11,17,26,27,30].

Table 3

Relative amino acid percentage content of the marble samples determined by GC/MS analysis.

Sample	Ala	Gly	Val	Leu	Ile	Ser	Pro	Phe	Asp	Glu	Hyp	Protein content (µg)
ABJ4-2	14.1	20.0	7.4	10.4	6.3	4.4	14.3	6.4	9.5	6.8	0.4	0.58
PMC1-2M-2	10.8	21.8	6.3	8.1	4.5	3.1	26.4	1.7	5.9	7.7	3.8	0.55
PA1	13.0	21.0	2.8	3.1	2.6	1.6	24.2	0.6	13.9	6.7	10.6	0.50
PMC1-2M-1	30.9	16.6	16.0	14.5	7.2	4.9	2.7	2.2	3.1	2.0	0.0	6.7

Figure 3 shows the results of the statistical multivariate comparison of the amino acid profile (samples with proteinaceous material above LOQ) with the database of reference samples by means of PCA. As can be seen in the relative score plot presented in Fig. 3, the sample from the Court of the Myrtles (PA1) is clearly located in the animal glue cluster in agreement with the high relative amount of hydroxyproline and glycine in its profile. The sample from Abencerrages (ABJ4-2) is not clearly located in any of the clusters being shifted to higher values of PC1 in agreement with a low relative amount of hydroxyproline. The presence of a second proteinaceous material cannot be ruled out.

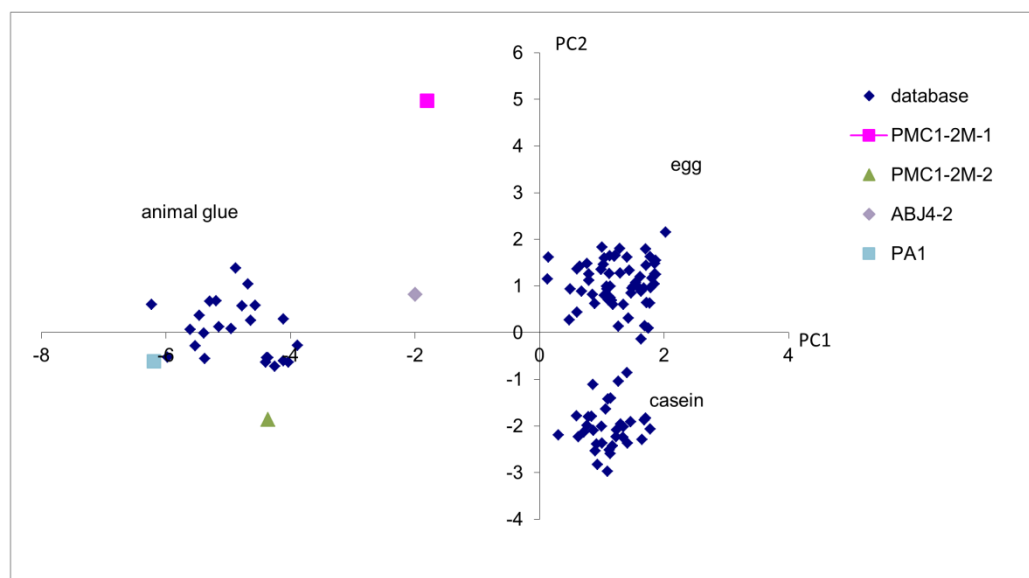


Fig. 3. PCA score plot (PC 1 on the abscissa and PC 2 on the ordinate) of the amino acids percentage relative content for the marble samples showing an aminoacidic content above the quantitation limit. The first two components accounted for the 96.3% of the total variance of the data.

Furthermore, the sample from the Mexuar (PMC1-2M) was particularly interesting because in this capital (see Fig. 4) it is possible to appreciate the original Nasrid decoration showing

dark blue color, and remnants of a redecoration above the original polychrome. This redecoration corresponds to the Christian period when this space was completely renovated. A gold leaf over a red bole applied on a thick preparation layer of gypsum can be distinguished on top of the original blue color [6]. Consequently, in this sample, it was possible to separate three sub-samples: the upper gold leaf (PMC1-2M-1), gypsum layer with a red pictorial layer (PMC1-2M-2) and the underlying dark blue pictorial layer (PMC1-2M-3).



Fig. 4. The capital of the Hall of the Mexuar showing the original Nasrid polychrome (blue color) and the Christian redecoration (thick gypsum layer with red bole and gold leaf).

For the sub-sample corresponding to the underlying original polychromy (PMC1-2M-3), the signal obtained for the proteinaceous fraction was above the LOD. Again, the presence of hydroxyproline points to the use of animal glue like in the rest of the samples. In the sub-sample with red pigments over the gypsum layer (PMC1-2M-2), proteinaceous material was also found. In this case, it was above the quantification level and located close to the cluster of animal glue in the PCA score plot (Fig. 3). In the upper golden decoration (PMC1-2M-1) a relatively high amount of proteinaceous material was present but in this case, hydroxyproline was not detected. The sample is not located in any of the clusters. The use of garlic was considered as far as it was used for gilding purposes and it shows a low relative amount of hydroxyproline in its composition[39]. However, the aminoacidic profile is not in agreement with the garlic one in the literature that shows high relative amounts of glutamic and aspartic acids [39]. The lipid fraction of this sample showed the presence of lipid material above the quantitation level. The values of azelaic over palmitic ratio ($A/P = 0.2$), palmitic over stearic ratio ($P/S = 1.2$) and the sum of dicarboxylic acids, namely suberic, azelaic and sebacic acids, ($\sum D\% = 9.0$) could be in agreement with the characteristic values for the lipid fraction of egg [30,40]. These findings revealed the execution technique of this Christian redecoration. The gilding was fixed with a semi-siccative lipid material (egg) over a preparation layer of gypsum and red bole applied with animal glue. This gilding technique differs from the one observed in Nasrid gildings on plasterwork in the vaults of the Hall of the Kings. In that case, the gold layer was applied directly over the gypsum finishing using animal glue [4].

3.2 Decorated plasterwork

Nasrid plasterwork covers almost the totality of the interior walls, arches, and vaults in the Alhambra. This decorative revetment is made up of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Particularly interesting are the mocarabes vaults that are formed by the combination of a series of prisms with a variety of geometrical shapes that are assembled resembling stalactites. During the first period of Nasrid Art (1232-1314) the gypsum plaster was applied and then carved in situ. With Muhammad III (1302) molds began to be used. The plasterwork from this latter period is characterized by the presence of a thin white layer of very fine-grained gypsum on top of the coarse substrate (dark gypsum) acting either as the finishing layer or as the preparation layer for the polychromy [41]. Results show the presence of proteinaceous materials above the LOD in three samples (BM1-Y20-1, BM1-Y22, BM3-Y1) allowing to establish the use of a proteinaceous binder in the polychrome plasterwork. The identification of the proteinaceous source was not possible due to the low amount of proteinaceous material found in these samples, probably related to the analytical difficulties related to samples containing high amounts of sulfates [17] or highly aged [42].

Saccharide materials were present above the quantitation limit in all the samples except in those that contained dark gypsum (BM1-Y20-1, BM2-Y28). Samples BM1-Y20-2, BM3-Y1 and BM5-Y3 showed the presence of glucose in the chromatogram. A source of glucose such as straw, sugar or starch can be hypothesized. The saccharide profile of the sub-sample BM1-Y20-2, corresponding to the white gypsum layer with polychrome, is dominated by a high peak of glucose. The presence of additional small peaks with mass spectra that could correspond to the mercaptal derivatives of ketose could point to the use of honey (containing glucose and fructose). As far as the procedure used is meant for the identification of polysaccharide gums, made of aldose and glucuronic acids, only a hypothesis of the use of honey can be done [43]. The sample BM1-Y22 showed a more complex profile. In this sample, the presence of arabinose and galactose can be attributed to a polysaccharide gum [34]. However, the identification of the saccharide source is not straightforward. Using the decisional scheme proposed in the literature [34] the presence of fucose could be indicative of the use of tragacanth gum whereas the presence of mannose would point to a fruit tree gum. However, it has been also reported that mannose cannot be considered as a marker for fruit tree gum when egg is also present. In this sample, proteins and a non-siccative lipid material above the LOD have also been found. Taking this into account, tragacanth gum can be considered the most probable source of the saccharide material and the presence of mannose could be the result of the contribution of the saccharide fraction of egg. This is in agreement with a previous study carried out by our group on samples taken from the same space (Hall of the Kings) where egg was identified [10]. Furthermore, another vegetable

gum, namely Arabic gum, has been reported to be used as a binder in Nasrid plasterwork in other monuments of the city of Granada [14]. However, no previous studies have reported the presence of the other saccharide materials rich in glucose (like honey) that we found in most plasterwork samples. Our hypothesis is that they could have been used for the purpose of slowing down the gypsum setting [44] during the application of the white layer characteristic of Nasrid plasterwork.

3.3 Carved wooden ceilings (Alfarjes)

Alfarje is the artistic wooden ceiling resulting from the join of geometric decorated pieces of wood that are perfectly assembled interpreting different scenes as a starry sky. These decorative revetments can be found in many halls or even in the corridors in the Alhambra and often show awesome polychrome motifs. Most of the original woodworks surviving in the Alhambra were restored in the 15-16th centuries. Furthermore, documented interventions during the 19-20th centuries refer to the application of protective treatments [45].

The alfarje studied is located in the Hall of the Abencerrages being the connection between this Hall and the Court of the Lions and dates back to the second reign of Muhammad V (1362-1391).

The samples taken showed a characteristic orange-red layer applied directly to the wood. This is in agreement with a previous work on polychrome carpentry that reports the use of minium as a protective coating [3]. In addition, a cracked yellowish layer is observed on top of the polychromy (Table 1c).

All samples showed the presence of proteinaceous material above the detection limit. As it can be seen in Table 4, samples with a proteinaceous material above the LOQ show an aminoacidic profile rich in glycine and hydroxyproline amino acids characteristic of animal glue. The sample Z7A also shows the presence of hydroxyproline in its profile pointing to animal glue also in this sample.

This information was confirmed by the score plot of PCA (see Fig. 5) where most of the samples were clearly located in the animal glue cluster. The use of animal glue as a binder in polychrome wooden ceilings has been reported in other studies about similar Muslim decorations [3,11]. Only the sample Z6A is not well located in any of the clusters which can be indicative of the use of a mixture of different proteinaceous materials as an original binder or even as the result of a redecoration/restoration.

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

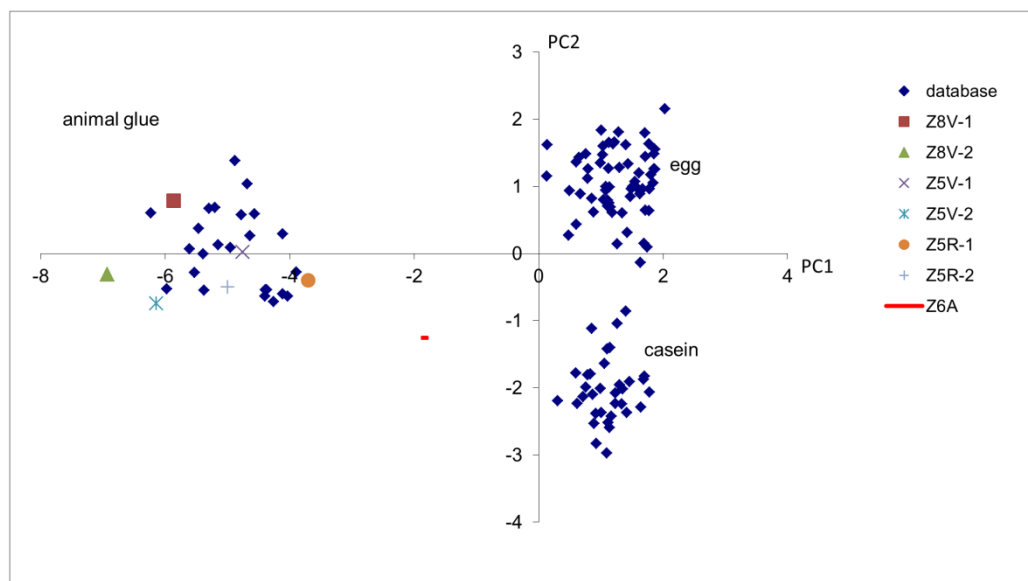


Fig. 5. PCA score plot of the amino acids percentage relative content for the wood samples showing an aminoacidic content above the quantitation limit.

The analysis of the lipid resinous fraction showed the presence of a lipid material above the quantitation limit of the procedure in most of the samples (Table 4). The value of the parameters $A/P < 1$ and the $\Sigma D < 40\%$ of the lipid fraction pointed to a non-siccative lipid material. However, the characteristic parameters calculated for samples Z8V-2 and Z7A seems to point to the presence of a semi-siccative lipid material. The presence of beeswax, identified in some of the samples could modify the A/P characteristic parameter not allowing further identification of the lipid material [35]. These results could be in agreement with the unique previous study on polychrome carpentry in the Alhambra [3] that reported the use of tempera grassa as the painting technique and the presence of insulating layers of linseed oil between paint strata [35].

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

Table 4. Results of GC/MS analysis for wood samples

Relative amino acid percentage content												
Sample	Ala	Gly	Val	Leu	Ile	Ser	Pro	Phe	Asp	Glu	Hyp	Protein content (µg)
Z8V-1	10.8	26.3	2.3	3.8	1.6	8.6	8.4	2.2	7.9	12.0	16.1	26.6
Z8V-2	10.2	23.4	2.1	3.6	1.4	3.2	11.8	1.5	4.7	9.3	28.7	20.9
Z5V-1	11.9	24.0	3.2	5.0	2.4	4.2	10.4	3.6	8.5	16.9	9.8	27.3
Z5V-2	7.0	23.9	2.4	2.7	1.4	4.2	11.0	1.6	8.7	16.0	21.1	11.0
Z5R-1	9.3	21.0	5.1	6.1	2.9	4.5	10.1	2.9	10.5	19.2	8.4	7.6
Z5R-2	10.1	26.1	3.1	5.1	2.2	4.2	13.9	3.8	7.4	14.2	9.8	20.8
Z6A	9.0	7.4	8.0	8.0	5.2	3.9	16.9	3.2	13.5	19.4	5.5	4.4
Characteristic ratio values of fatty acids												
Sample	µg of lipid material				A/P		P/S		ΣD (%)			
Z8V-1	4.0				0.1		0.9		5.0			
Z5R-1	3.1				0.1		1.2		6.6			
Z5R-2	5.2				0.1		0.9		8.8			
Z7A	2.6				0.3		1.6		21.8			
Glycoside profile and amount of saccharide material												
Sample	Xylose	Arabinose	Ramnose	Fucose	Galacturonic acid	Glucuronic acid	Glucose	Mannose	Galactose	Saccharide content (µg) ¹		
Z8V-2	28.3	7.2	1.1	0.2	2.6	2.5	40.0	8.6	9.4	1.70		
Z5V-2	9.5	4.8	0.0	0.0	1.6	5.1	60.6	8.3	10.1	0.33		
Z7A	117.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1871.8	0.0	0.0	0.15		
Z6A	4.3	65.8	1.3	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	25.6	0.64		

¹Calculated as the sum of the quantified monosaccharides and uronic acids

The characteristic chromatographic pattern of beeswax showing long chain fatty acids with an even number of carbons (from C16 to C34, being palmitic acid the most abundant), long chain linear alcohols with an even number of carbons (from C24 to C34, peaking at C30); long chain linear saturated hydrocarbons with the prevalence of an odd number of carbons (from C21 to C33); (ω-1)-Hydroxy acids with an even number of carbons (14-hydroxy hexadecanoic acid and 15-hydroxy hexadecanoic acid) [17,26,29] was identified in some of

the samples containing the superficial yellow layer on top of the stratigraphy (Z6A and Z7A, see Fig. 6). The use of beeswax to protect wooden ceilings from degradation has been reported to be applied in the Alhambra during the restorations of the 19th and beginning of the 20th centuries[45].

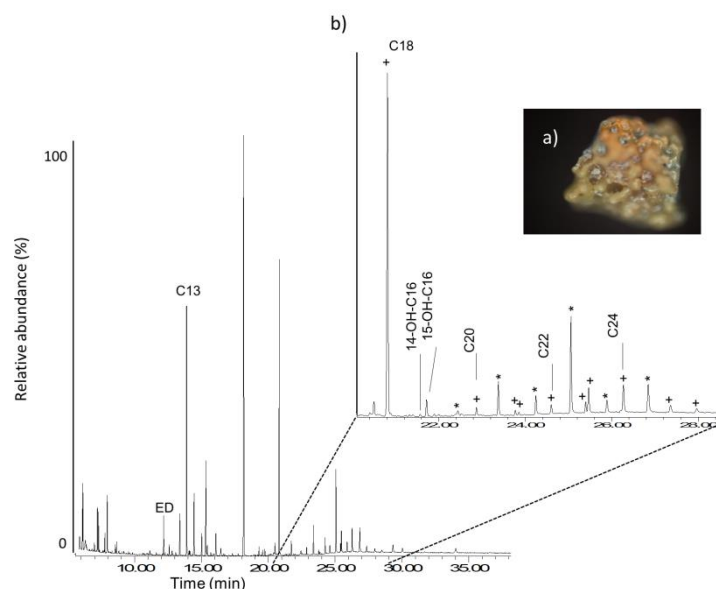


Fig. 6. a) Microphotograph of the yellowish topcoat layer of wax on wood samples; b) Gas chromatogram acquired in TIC (Total Ion Chromatogram) mode of the lipid-resinous fraction of sample Z6A. Beeswax characteristic compounds have been highlighted as follows: (*) long-chain alkanes; (+) fatty acid (from C20 to C24); (ω -1) -hydroxy acids: 14-hydroxy-esadecanoic acid (14-OH-C16) and 15-hydroxy-esadecanoic acid (15-OH-C16). C13 indicates tridecanoic acid and ED indicates hexadecane (internal standard).

The study of the saccharide fraction showed different saccharide profiles (Table 4) depending on the samples. A saccharide profile with a high amount of xylose and glucose and a ratio xylose/arabinose above 1 appeared in some samples (Z5V-2, Z7A, Z8V-2). In these cases, contamination from the support must be considered and the identification of a possible saccharide binder is therefore not possible [34]. Similar findings have been reported for many other artworks on wood or other cellulose-based supports, such as canvas or paper [46,47]. In fact, small pieces of wood were sometimes observed with the microscope in these samples. The samples that did not show this contamination, Z8V-1, Z5R-2, and Z6A were characterized by the presence of arabinose and galactose that seems to point to the use of a polysaccharide gum that, on the basis of the profile, could be in agreement with the use of Arabic gum [43].

4. Conclusions

Different organic materials have been identified in three types of decorative revetment typical of the Hispano-Muslim architecture of the Alhambra monument, namely marble capitals, plasterwork vaults and wooden ceilings. Considering the very limited size and amount of samples available, the use of a combined GC-MS analytical procedure [27] which enabled the identification of proteinaceous, lipid and saccharide material in the same micro sample was fundamental. Regardless of the complexity of both the analysis and interpretation, especially due to the high number of interventions along the time, some interesting results have been obtained. For all supports, the presence of proteinaceous materials as binders has been revealed. Animal glue has been certainly identified as the main binder employed by the Nasrid artists for colored paint layers both on the marble capitals and wooden ceilings. The identification was based on the presence of hydroxyproline, the high amount of glycine and, whenever quantitation was possible, statistical comparison with a database. The source of the proteinaceous material used as a binder of the paint layers in the plasterworks could not be identified unambiguously due to its low amount. Previous studies carried out in the same location showed the use of egg [10]. Furthermore, in wooden ceilings the presence of a second proteinaceous material, hypothesized as egg on the basis of the lipid profile, could be considered in some of the samples where it seems to be related with the preparations layers applied on the wood. In addition, in some of the samples, a polysaccharide gum has been found but its role is not clear. It could have been used selectively admixed with the proteinaceous binder for some of the pigments, as a sealing layer between support and paint layers, or as a restoration material.

Saccharide material has been also identified in plasterwork samples, related to a combined presence of glucose source and a polysaccharide gum. The glucose source seems to be related to the control of the setting time of the thin white gypsum layer. There are no results enough to clarify the role of the vegetable gum.

Furthermore, the presence of beeswax as a protective treatment has been detected in the wooden ceilings. This topcoat that protects the wood from the aging was applied during some restorations works at the end of 19th and beginning of 20th centuries [45].

The marble capital in the Mexuar preserved remnants of the gilding Christian redecoration above the original Nasrid polychrome layers. The study showed the presence of a high proteinaceous content identified as egg which was employed to fix the gold layer.

All these findings help to understand the characteristics of the decorative techniques employed in the Alhambra and by extension in medieval Islamic architecture. The possibility of comparing the results several samples from different spaces and periods will contribute to assess the best conditions for long-term preservation and to plan future interventions.

Acknowledgments

This work was financed by the research projects BIA2013-41686-R (Spanish Ministry of Economy and competitiveness and FEDER funds); UJA 2014/06/12 (Universidad de Jaen, Caja Rural de Jaén); P. Arjonilla is also grateful for financial support from Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through BES-2014-068793 predoctoral contract and the scholarship for short stays EEBB-I-16-11331.

References

- [1] A. Fernández Puertas, O. Jones, *The Alhambra I: From the ninth century to Yūsuf I (1354)*, Saqi Books, London, England, 1997.
- [2] O. Bush, *The writing on the wall: Reading the decoration of the Alhambra*, *Muqarnas*. 26 (2009) 119–147.
- [3] C. Cardell, L. Rodriguez-Simon, I. Guerra, A. Sanchez-Navas, Analysis of Nasrid polychrome carpentry at the Hall of the Mexuar Palace, Alhambra complex (Granada, Spain), combining microscopic, chromatographic and spectroscopic methods, *Archaeometry*. 51 (2009) 637–657. doi:10.1111/j.1475-4754.2008.00438.x.
- [4] M.J. de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, M.J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, U. Schade, M.J. Ayora-Cañada, Gold in the Alhambra: study of materials, technologies, and decay processes on decorative gilded plasterwork, *J. Raman Spectrosc.* 45 (2014) 1052–1058. doi:10.1002/jrs.4454.
- [5] C. Cardell-Fernández, C. Navarrete-Aguilera, Pigment and plasterwork analyses of Nasrid polychromed Lacework stucco in the Alhambra (Granada, Spain), *Stud. Conserv.* 51 (2006) 161–176.
- [6] P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, M.J. de la Torre López, R. Rubio-Domene, M.J. Ayora-Cañada, In situ Raman spectroscopic study of marble capitals in the Alhambra monumental ensemble, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 122 (2016). doi:10.1007/s00339-016-0537-2.
- [7] A. Dominguez-Vidal, M.J. de la Torre-López, R. Rubio-Domene, M.J. Ayora-Cañada, In situ noninvasive Raman microspectroscopic investigation of polychrome plasterworks in the Alhambra., *Analyst*. 137 (2012) 5763–9. doi:10.1039/c2an36027f.
- [8] A. Dominguez-Vidal, M.J. De La Torre-López, M.J. Campos-Suñol, R. Rubio-Domene, M.J. Ayora-Cañada, Decorated plasterwork in the Alhambra investigated by Raman spectroscopy: Comparative field and laboratory study, *J. Raman Spectrosc.* 45 (2014) 1006–1012. doi:10.1002/jrs.4439.
- [9] A. Domínguez-Vidal, P. Arjonilla, M.J. De la Torre López, E. Correa Gómez, R. Rubio-Domene, U. Schade, M.J. Ayora-Cañada, Raman and FT-IR microspectroscopies for

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

characterization of Nasrid polychrome wood ceilings, (n.d.).

- [10] E.J. Llorent-Martínez, A. Domínguez-Vidal, R. Rubio-Domene, M.I. Pascual-Reguera, A. Ruiz-Medina, M.J. Ayora-Cañada, Identification of lipidic binding media in plasterwork decorations from the Alhambra using GC-MS and chemometrics: Influence of pigments and aging, *Microchem. J.* 115 (2014). doi:10.1016/j.microc.2014.02.001.
- [11] A. Andreotti, I. Bonaduce, V. Castelvetro, M.P. Colombini, A. Lluveras-Tenorio, M. Raihane, M. Ibnoussina, A. Boujamid, Characterization of the organic materials used in the painting of the vaulted ceiling at the Saadian Tomb of Mulay Ahmed Al-Mansour (Marrakech), *J. Cult. Herit.* 15 (2014) 300–307. doi:10.1016/j.culher.2013.05.002.
- [12] J. Romero-Pastor, A. Duran, A.B. Rodríguez-Navarro, R. Van Grieken, C. Cardell, Compositional and quantitative microtextural characterization of historic paintings by micro-X-ray diffraction and raman microscopy, *Anal. Chem.* 83 (2011) 8420–8428. doi:10.1021/ac201159e.
- [13] L.F. Capitan-Vallvey, E. Manzano, V.J. Medina Florez, A study of the materials in the mural paintings at the “corral del carbon” in Granada, Spain, *Stud. Conserv.* 39 (1994). doi:10.1179/sic.1994.39.2.87.
- [14] A.G. Bueno, V.J. Medina Flórez, The Nasrid plasterwork at “qubba Dar al-Manjara I-kubra” in Granada: characterisation of materials and techniques, *J. Cult. Herit.* 5 (2004) 75–89. doi:10.1016/j.culher.2003.02.002.
- [15] N.A.A. Bader, W.K. Al-Gharib, Assessment of deterioration and conservation of a polychrome Wooden Coffin, from Al-Arish museum, Egypt, *Int. J. Conserv. Sci.* 4 (2013) 397–412.
- [16] L.S. Dolci, G. Sciutto, M. Guardigli, M. Rizzoli, S. Prati, R. Mazzeo, A. Roda, Ultrasensitive chemiluminescent immunochemical identification and localization of protein components in painting cross-sections by microscope low-light imaging, *Anal. Bioanal. Chem.* 392 (2008) 2889–2897. doi:10.1007/s00216-008-2023-y.
- [17] A. Andreotti, M. Bonaduce, M.P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid, waxy, resinous, and proteinaceous materials in a unique paint microsample, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4490–4500. doi:10.1021/ac0519615.
- [18] A. Branco, A. Fialho, C. Salvador, A. Candeias, A.T. Caldeira, M.F. Candeias, S. Martins, M. Semedo, A. Karmali, Characterisation and purification of proteic binders used in easel paintings, in: *Sci. Technol. Cult. Herit. - Proc. 2nd Int. Congr. Sci. Technol. Conserv. Cult. Heritage, 2014, 2014*: pp. 177–183.
- [19] C.D. Calvano, I.D. Van Der Werf, F. Palmisano, L. Sabbatini, Fingerprinting of egg and oil binders in painted artworks by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry analysis of lipid oxidation by-products, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 202

2229–2240. doi:10.1007/s00216-011-4919-1.

[20] C.D. Calvano, I.D. van der Werf, F. Palmisano, L. Sabbatini, Revealing the composition of organic materials in polychrome works of art: the role of mass spectrometry-based techniques, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 6957–6981. doi:10.1007/s00216-016-9862-8.

[21] G. Chiavari, G. Lanterna, C. Luca, M. Matteini, S. Prati, I.C.A. Sandu, Analysis of proteinaceous binders by in-situ pyrolysis and silylation, *Chromatographia*. 57 (2003) 645–648. doi:10.1007/BF02491743.

[22] M.P. Colombini, F. Modugno, M. Giacomelli, S. Francesconi, Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 846 (1999) 113–124. doi:10.1016/S0021-9673(99)00344-1.

[23] M.P. Colombini, F. Modugno, E. Menicagli, R. Fuoco, A. Giacomelli, GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts, *Microchem. J.* 67 (2000) 291–300. doi:10.1016/S0026-265X(00)00075-8.

[24] R. Mateo-Castro, J.V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig, A. Doménech-Carbó, M.J. Casas-Catalán, L. Osete-Cortina, J. De La Cruz-Cañizares, M.T. Doménech-Carbó, Identification by GC-FID and GC-MS of amino acids, fatty and bile acids in binding media used in works of art, *Anal. Bioanal. Chem.* 369 (2001) 642–646.

[25] T. Reeves, R.S. Popelka-Filcoff, C.E. Lenehan, Towards identification of traditional European and indigenous Australian paint binders using pyrolysis gas chromatography mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*. 803 (2013) 194–203. doi:10.1016/j.aca.2013.09.012.

[26] A. Lluveras-Tenorio, F. Parlanti, I. Degano, G. Lorenzetti, D. Demosthenous, M.P. Colombini, K.L. Rasmussen, Spectroscopic and mass spectrometric approach to define the Cyprus Orthodox icon tradition - The first known occurrence of Indian lac in Greece/Europe, *Microchem. J.* 131 (2017) 112–119. doi:10.1016/j.microc.2016.12.005.

[27] A. Lluveras, I. Bonaduce, A. Andreotti, M.P. Colombini, GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipids, natural waxes, terpenoid resins, proteinaceous and polysaccharide materials in the same paint microsample avoiding interferences from inorganic media, *Anal. Chem.* 82 (2010) 376–386. doi:10.1021/ac902141m.

[28] A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, F. Modugno, E. Ribechini, A diagnosis of the yellowing of the marble high reliefs and the black decorations in the chapel of the tomb of Saint Anthony (Padua, Italy), *Int. J. Mass Spectrom.* 284 (2009) 123–130. doi:10.1016/j.ijms.2008.11.008.

[29] M.P. Colombini, G. Giachi, F. Modugno, P. Pallecchi, E. Ribechini, The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological site of the etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy), *Archaeometry*. 45 (2003) 659–674. doi:10.1046/j.1475-4754.2003.00135.x.

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

- [30] D. Tamburini, J.J. Lucejko, F. Modugno, M.P. Colombini, P. Pallecchi, G. Giachi, Microscopic techniques (LM, SEM) and a multi-analytical approach (EDX, FTIR, GC/MS, Py-GC/MS) to characterise the decoration technique of the wooden ceiling of the House of the Telephus Relief in Herculaneum (Italy), *Microchem. J.* 116 (2014) 7–14. doi:10.1016/j.microc.2014.03.008.
- [31] I. Bonaduce, M. Cito, M.P. Colombini, The development of a gas chromatographic-mass spectrometric analytical procedure for the determination of lipids, proteins and resins in the same paint micro-sample avoiding interferences from inorganic media, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 5931–5939. doi:10.1016/j.chroma.2009.06.033.
- [32] ICH Expert Working Group - International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human use, Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1), (2005) 1–13.
- [33] R.G. Brereton, *Chemometrics Data Analysis for the laboratory and Chemical plant*, John Wiley & Sons, 2003. doi:10.1002/0470863242.
- [34] A. Lluveras-Tenorio, J. Mazurek, A. Restivo, M.P. Colombini, I. Bonaduce, The Development of a New Analytical Model for the Identification of Saccharide Binders in Paint Samples, *PLoS One.* 7 (2012). doi:10.1371/journal.pone.0049383.
- [35] A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, F. Modugno, E. Ribechini, Characterisation of natural organic materials in paintings by GC-MS analytical procedures, in: L. Tassi, M.P. Colombini (Eds.), *New Trends Anal. Environ. Cult. Herit. Chem.*, Transworld Research Network Trivandrum, India, 2008: pp. 389–423.
- [36] L. Torres Balbás, El patio de los Leones, *Arquitectura.* XI (1929) 221–234.
- [37] J. Álvarez Lopera, *La Alhambra entre la conservación y la restauración (1905-1915)*, Cuadernos de Arte de la Universidad de Granada Universidad de Granada, Granada, 1997.
- [38] F.J. Gallego Roca, Un paseo por la Alhambra restaurada (a walk through the restored Alhambra), *Inf. La Construcción.* 45 (1993) 81–89.
- [39] I. Bonaduce, M.P. Colombini, S. Diring, Identification of garlic in old gildings by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1107 (2006). doi:10.1016/j.chroma.2005.12.053.
- [40] M.P. Colombini, F. Modugno, R. Fuoco, A. Tognazzi, A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders, *Microchem. J.* 73 (2002) 175–185. doi:10.1016/S0026-265X(02)00062-0.
- [41] R. Rubio-Domene, *Yaserías de la Alhambra: historia, técnica y conservación*, Universidad de Granada, Granada, 2010.
- [42] M. Sotiropoulou, Sophia Schilling, M.P. Colombini, J. Mazurek, S. Prati, G. Lluveras-Tenorio, Anna Sciutto, R. Mazzeo, I. Bonaduce, Advanced analytical investigation on degradation markers in wall paintings, *Microchem. J.* (n.d.).

10. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

- [43] A. Lluveras-Tenorio, J. Mazurek, A. Restivo, M.P. Colombini, I. Bonaduce, Analysis of plant gums and saccharide materials in paint samples: Comparison of GC-MS analytical procedures and databases, *Chem. Cent. J.* 6 (2012). doi:10.1186/1752-153X-6-115.
- [44] M. Singh, M. Garg, Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997).
- [45] L. Torres-Balbás, *Diario de Obras en la Alhambra 1923*, Cuad. La Alhambra. 1 (1965) 1–34.
- [46] I. Bonaduce, H. Brecolaki, M.P. Colombini, A. Lluveras, V. Restivo, E. Ribechini, Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art, *J. Chromatogr. A.* 1175 (2007). doi:10.1016/j.chroma.2007.10.056.
- [47] S.J. Bleton J, Couprie C, Approche d'étude des encres anciennes, *Stud. Conserv.* 41 (1996) 95–108.

Supplementary material

SM1. Table SM1

Table SM3

Information of the different sites in the Alhambra where samples were taken.

Marble capital		
Location	Period	Description
Capital of the Hall of the Abencerrages	Muhammad V (second reign) (1362-1391)	The hall of the Abencerrages is located in the Palace of the Lions. It was used as a residential area with a bedroom in each side of the Hall. The capital of the column studied is situated in the middle of the arch of the east bedroom. This capital is exquisitely decorated in different colors with a lot of details carved in the marble.
Capital of the Court of the Myrtles	Yusuf I (1333-1354)	This area is the central courtyard of the Palace of Comares. The column studied is situated in the south gallery. The capital shows stalactites motifs decorated in blue and black colour.
Capital of the Hall of the Mexuar	Ismail I (1314-1325)	This was the place where the Surah or Counsel of Ministers met and it was also the hall where the Sultan dispensed justice. The whole Hall was redecorated at the beginning of the Christian period. The capital studied is located northwest of the hall, under the choir railing.
Capital of the Court of the Main Canal in the Generalife	Muhammad III (1302-1309)	It is a long and narrow court in the Palace of Generalife. The capital under study was located in the west side of the south pavilion. It is an outside location.
Plasterwork decorations		
Location	Period	Description
Vaults of the Hall of the Kings	Muhammad V (1380)	This hall was a place of rest and conversation and it was also used for the reception and festive representations. It is located in the Palace of the Lions. It has seven vaults exquisitely decorated with polychrome gypsum mocarabes.
Wooden ceilings		
Location	Period	Description
Ceiling of the Hall of the Abencerrages	Muhammad V, (second reign) (1362-1391)	Located in the south gallery of the Palace of the Lions. The samples were taken from the wood ceiling that connects the palace of the Lions with the Hall of the Abencerrages. This is a spectacular decorated alfarje built with assembling the different zafates.

SM2. Table SM2

Table SM2. Detection and quantification limits obtained for each compound analysed

Compound	LOD /ng	LOQ/ ng
Alanine (Ala)	14	27
Glycine (Gly)	18	27
Valine (Val)	19	30
Leucine (Leu)	36	66
Isoleucine (Ile)	17	36
Serine (Ser)	13	33
Proline (Pro)	9	18
Phenylalanine (Phe)	10	36
Asparagine (Asp)	31	50
Glutamic acid (Glu)	49	83
Hydroxyproline (Hyp)	5	13
Lauric acid	36	87
Suberic acid	13	24
Azelaic acid	12	22
Myristic acid	41	102
Sebacic acid	3	6
Palmitic acid	770	1129
Oleic acid	160	187
Stearic acid	926	1087
Xylose (Xyl)	4	8
Arabinose (Ara)	2	3
Ramnose (Ramn)	2	4
Fucose (Fuc)	1	2
Galacturonic acid (GalAc)	0	0
Glucuronic acid (GluAc)	0	0
Glucose (Glu)	57	116
Mannose (Mann)	5	13
Galactose (Galact)	3	7

CAPÍTULO 11. CONCLUSIONES

'...La Sabika es una corona sobre la frente de Granada en la que querrían incrustarse los
astros. Y la Alhambra es un rubí en lo alto de esa corona...'

(Inb Zamrak (s. XIV))

11. Conclusiones

A continuación se presentan las principales conclusiones de esta tesis de acuerdo a los objetivos perseguidos:

- La metodología basada en la utilización de diferentes técnicas analíticas tanto *in situ* como de laboratorio ha demostrado ser eficiente para la caracterización de la policromía de los distintos revestimientos decorativos analizados en el Conjunto monumental de la Alhambra y el Generalife. Por consiguiente, ésta podría ser aplicada para el estudio del resto de elementos decorativos policromados de características similares a los investigados en esta tesis, tanto dentro del complejo monumental de la Alhambra como en cualquier otro monumento u obra de arte. El hecho de primar los trabajos no invasivos ha resultado ser muy adecuado, al preservar de esta forma la integridad del motivo decorativo estudiado sin perder la capacidad de obtener información.
- Los estudios *in situ* mediante el empleo de equipos portátiles como la microespectroscopía Raman y la fluorescencia de rayos X han demostrado ser eficientes en la aportación de resultados. El conjunto de estos dos equipos ha permitido identificar la mayoría de los pigmentos, los productos de degradación e incluso intuir las técnicas de ejecución. La ventaja de poder “trasladar el laboratorio” al lugar donde se encuentra el motivo de estudio permite realizar una investigación más exhaustiva que no se ve limitada por la toma de muestra y proporciona una visión más completa de la policromía dentro del conjunto total del revestimiento decorativo. Las principales limitaciones del análisis *in situ* derivan de la menor sensibilidad de los equipos portátiles. Además, la geometría de las decoraciones, a veces muy ornamentada, no siempre permite un acceso completo para realizar correctamente las mediciones. En el caso de la espectroscopía Raman, se disponía de un único láser (785 nm) frente al que algunos materiales no proporcionan una respuesta suficiente. Además, en las localizaciones de exterior, se observó interferencia de la luz solar. Sin embargo, a pesar de estos factores, en la mayoría de los casos se obtuvieron resultados que permitían identificar los pigmentos. El trabajo sobre micromuestras en laboratorio ha aportado información relevante, principalmente acerca de las técnicas de ejecución al poder acceder a las capas de preparación interiores.

- El estudio realizado, ha conseguido caracterizar los pigmentos empleados de forma original por los nazaríes así como identificar algunos utilizados en las redecoraciones cristianas. En el mármol se ha identificado azurita, lapislázuli natural, cinabrio, rojo de plomo y negro de carbón. En la madera, azurita, lapislázuli natural y cinabrio y ocre rojo en la pintura mural. Así, por ejemplo, en el caso de la azurita, ésta se empleó en la primera época nazarí, siendo después sustituida por el lapislázuli en los años de mayor esplendor nazarí y volviendo a usarse en época cristiana. Del mismo modo, la identificación de los pigmentos y demás materiales ha permitido una comparativa entre las policromías originales y aquellas pertenecientes a una restauración. Por ejemplo, en el caso del mármol se localizó azul ultramar sintético en uno de los capiteles, el cual había sido restaurado en el siglo XX. Un ejemplo de restauración completa ha sido el caso de las yaserías de la Sala de Camas del Baño de Comares, restaurada por Rafael Contreras en el siglo XIX. Tal y como han mostrado los resultados, a pesar de que Contreras pretendía devolverle a este espacio el aspecto original nazarí, se ha podido ver que los pigmentos empleados para la policromía no siempre coincidieron con los aplicados en la época musulmana. En el caso del color azul, se empleó azul ultramar sintético a diferencia del lapislázuli natural utilizado por los artesanos nazaríes. No sólo empleó pigmentos diferentes sino que en ocasiones no coincidía ni el color empleado como en el caso del marrón el cual no se encuentra en las policromías originales nazaríes sino que se puede ver en ciertas zonas como resultado de la degradación del rojo de plomo. La misma situación ocurre con el color verde que aplicó Contreras, ya que aunque en algunos casos sí aparece verde, empleado intencionadamente, en las yaserías originales, en la mayoría de los casos, la presencia de esta tonalidad se debe a la degradación del pigmento azul azurita.
- Con los datos obtenidos se han podido establecer las técnicas de ejecución, las cuales se han encontrado muy diferentes en función del soporte sobre el que se realizaba la policromía. Aunque los análisis con los equipos portátiles permitieron predecir las técnicas empleadas en muchos casos, para este tipo de análisis fueron de gran utilidad disponer de micromuestras que permitiesen estudiar las diferentes capas y realizar una observación más exhaustiva con microscopía óptica. Así en el caso del mármol se observó la técnica más simple ya que los pigmentos se aplicaron directamente sobre el mármol empleando cola animal. Y como más compleja se tiene el caso de la madera en la que se han identificado diferentes aglutinantes, como cola animal, huevo y goma arábiga y varias capas de preparación. Los estudios de la restauración de las yaserías de la Sala de Camas permitieron realizar

una comparativa con las técnicas de ejecución de yeserías originales publicadas en trabajos anteriores de la Sala de los Reyes. Observando una técnica de ejecución completamente diferente entre las yeserías originales y la restauración. En el caso de la pintura mural, los análisis *in situ* permitieron distinguir dos tipos de técnicas de ejecución, una empleada para las localizaciones de exterior y otras para las de interior.

- El estudio ha permitido identificar también varios productos de degradación como la formación de oxalatos de calcio mayoritariamente. Se ha visto como el material de yeso es el más propenso a generar productos de alteración, no sólo cuando actúa como soporte, sino siempre que está presente de algún modo. El motivo de que el yeso favorezca tanto la degradación puede deberse a la alta porosidad de este material que junto con su alto contenido en calcio provoca la degradación de la materia orgánica empleada como aglutinantes. El hecho de su alta porosidad hace que le afecte en gran medida la humedad, como ocurre en el caso de la Sala de las Camas. En este revestimiento, la capa de preparación también ha influido en la formación de productos de alteración. Por otro lado, en las decoraciones doradas sobre mármol se ha dado explicación a su aspecto oscurecido al identificar óxido de estaño.
- La investigación llevada a cabo sobre revestimientos de diversas características en diferentes soportes, permite establecer un conocimiento bastante representativo sobre el ámbito decorativo de la arquitectura hispano-musulmana del periodo Nazarí. Concretamente, la tesis aporta unos resultados que han permitido caracterizar una amplia variedad de revestimientos policromados del complejo monumental de la Alhambra y el Generalife. De forma que con ellos, se establecen unas bases científicas sólidas que puedan ayudar a la toma de decisiones en futuros trabajos de conservación y restauración.

Conclusions

The main conclusions of this thesis according to the goals proposed are presented below:

- The methodology based in the use of different analytical techniques both *in situ* as in the laboratory has demonstrated being efficient for the characterization of the polychrome work of the different decorative revetments analyzed in the Alhambra and Generalife monumental ensemble. For this reason, this methodology can be applied to study of other polychrome decorative elements with similar characteristics. The idea of prioritizing the non invasive works has demonstrated being really adequate to preserve the integrity of the decorative revetments while obtaining relevant information.
- The analysis *in situ* using portable equipment as the Raman micro-spectrometer and the X-ray fluorescence analyzer have demonstrated being efficient in the contribution to the results. The combination of both techniques has allowed identifying the majority of the pigments, the degradation products and even hypothesizing about the execution technology. The advantage of a “portable laboratory” is the possibility of carrying out a more exhaustive investigation that is not limited by a determined number of samples. This gives a global knowledge about the whole space under study. The main limitations of the analysis *in situ* are related to the less sensitivity of the portable equipment. Furthermore, the richly ornamented motifs make difficult to reach some areas for analysis. In the case of the Raman spectroscopy, another limitation was the fact that only one laser was available (785 nm) and some materials gave no enough signal with this laser excitation. Other inconvenient was the interference of sunlight. Despite these factors, most pigments were identified with the non-invasive approach. The investigation of several selected micro samples in the laboratory contributed to the the knowledge of the execution technologies thanks to the possibility of studying the internal layers.
- This study has characterized both the pigments employed originally by the Nasrid artisans as well as some belonging to the Christian redecorations. In the marble capitals, azurite, natural lapislazuli, cinnabar, red lead and carbon black have been identified. In the wooden ceilings, azurite, natural lapislazuli, and cinnabar were the main pigments. Hematite was used to paint the bricks in the case of the mural painting. The azurite, which was employed in the first Nasrid period, was replaced by

the natural lapislazuli in the maximum splendor period and it was again used during the Christian redecorations. The identification of the pigments and the other materials have allowed a comparative study between the original polychrome decorations and those belonging to restorations. For example, in the marble revetments, it was identified synthetic ultramar blue in one of the capitals which was restored in the XXth century. An example of a complete redecoration was the case of the Hall of the Beds in the Royal Baths of Comares palace. This hall was completely restored by Rafael Contreras in the XIXth century. He pretended to give back the original Nasrid appearance to this space, but the pigments identified not always were according to those applied in the Muslim period. Synthetic ultramar was employed instead of natural lapislazuli. Sometimes, not only the pigment was different but also the colour. For example, Contreras decided to decorate some motifs with brown colour; however, this colour was not applied intentionally in the original plasterworks. Previous studies carried out in original plasterworks of the Hall of the Kings revealed that the brown colour appearance of some areas was due to a degradation process of red lead. The same situation occurs with the green colour, which in the majority of the cases was the result of azurite degradation.

- The execution technology was found to be very dependent on the material support. The study of the micro samples allowed the observation of different layers. The simplest execution technique was found in the marble decorations where the pigments were applied directly on the support employing animal glue as a binder. On the other hand, the most elaborated was noticed in the wooden motifs. In this case, several binders were identified as animal glue, egg and arabic gum and one preparation layer with red lead. The execution technology was totally different in the restored plasterwork comparing to the original. The *in situ* analysis of the mural paintings revealed two different execution technologies depending on the outdoor or inside locations.
- This study has allowed identifying several degradation products as calcium oxalates. The gypsum material was the most prone to generate alteration products not only when it was the supporting material but also when it was present a superficial alteration layer. The reason is probably the higher humidity and porosity of this material together the presence of calcium. This combination can produce the formation of calcium oxalates due to the degradation of the organic material employed as binder. Furthermore, tin oxide was another degradation product identified in the gilding decorations above marble. This black compound is the

responsible of the dark aspect of the gildings.

- The investigation carried out on several revetments on different supports, allows establishing a representative knowledge about the decorative Nasrid period Hispano-Muslim architecture. This is a useful information to establish a solid scientific base that could help to make correct decisions in future conservation and restoration works in the Alhambra monumental ensemble.

Anexo 1.
Contribuciones científicas generadas durante el
desarrollo de la tesis doctoral

Anexo 1. Contribuciones científicas generadas durante el desarrollo de la tesis doctoral

Publicaciones

1. Título: *In situ* Raman spectroscopic study of marble capitals in the alhambra monumental ensemble.

Autores: Arjonilla, P., Domínguez-Vidal, A., de la Torre López, M. J., Rubio-Domene, R., & Ayora-Cañada, M. J.

Referencia: Applied Physics A: Materials Science and Processing (2016), 122(12) doi:10.1007/s00339-016-0537-2

2. Título: “Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS),”

Autores: Paz Arjonilla, Ana Domínguez-Vidal, Elena Correa-Gómez, Ramón Rubio-Domene, Anna Lluveras-Tenorio, María José Ayora-Cañada y Maria Perla Colombini.

Referencia: Microchemical Journal, (2018), vol. 140, pp 14-23
doi: 10.1016/j.microc.2018.03.036

3. Título: “Romantic restorations in the Alhambra monument: Spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares,”

Autores: Paz Arjonilla, María José Ayora-Cañada, Ramón Rubio Domene, Elena Correa Gómez, María José de la Torre-López, y Ana Domínguez-Vidal.

Referencia: Journal of Raman Spectroscopy. (2019). vol 50 (2), pp184-192
doi:10.1002/jrs.5422

4. Título: “Raman and FT-IR microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology”

Autores: Paz Arjonilla, Ana Domínguez-Vidal, Elena Correa-Gómez, María José Domene-Ruiz y María José Ayora-Cañada.

Referencia: Journal of Raman spectroscopy. Enviado

5. Título: On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental ensemble

Autores: Paz Arjonilla, María José Ayora-Cañada, Ramón Rubio Domene, María José de la Torre-López, Ana Domínguez-Vidal

Referencia: En redacción para enviarse a Microchemical Journal

Publicaciones no incluidas en esta tesis

1. Título: Natural or synthetic? Ultramarine blue under the view of several analytical techniques.

Autores: María Gonzáles Cabrera, Paz Arjonilla Ureña, Ana Domínguez Vidal y M^a José Ayora Cañada.

Referencia: En redacción para enviarse a Dyes and Pigments

Comunicaciones presentadas en congresos nacionales e internacionales

1. Título: "In situ Raman study of marble capitals in the Alhambra"

Congreso: International Conference on Innovation in Art Research and Technology (inArt2016)

Autores: Paz Arjonilla Ureña, Ana Domínguez Vidal, María José de la Torre López, Elena Correa Gómez, Ramón Rubio Domene, M^a José Ayora Cañada.

Tipo comunicación: póster y flash presentation

Fecha: del 21/03/2016 al 25/03/2016

PREMIO AL MEJOR PÓSTER

2. Título: Estudio espectroscópico in situ de capiteles de mármol de la Alhambra

Autores: Paz Arjonilla Ureña, Ana Domínguez Vidal, María José de la Torre López, Elena Correa Gómez, Ramón Rubio Domene, M^a José Ayora Cañada.

Congreso: XV Reunión del Grupo Regional Andaluz de la Sociedad Española de Química Analítica (GRASEQA).

Tipo comunicación: póster

Fecha: del 30/06/2016 al 01/07/2016

PREMIO AL MEJOR PÓSTER

3. Título: Raman and FT-IR microspectroscopies for characterization of Nasrid polychrome wood ceilings

Autores: A. Domínguez-Vidal, P. Arjonilla, E. Correa Gómez, R. Rubio Domene, M.J.de la Torre-Lopez, U.Schade, M.J.Ayora-Cañada

Congreso: XXV National Spectroscopy meeting (XXV RNE) IX Iberian Spectroscopy conference (IX CIE)

Tipo comunicación: Póster

Fecha: del 20/07/2016 al 22/07/2016

4. Título: Multimodal analytical approach for characterization of decorative revetments in the Alhambra monument

Autores: María-José Ayora Cañada, Paz Arjonilla, Ana Domínguez-Vidal, María José de la Torre López, Ramón Rubio Domene, Elena Correa

Congreso: TECHNART 2017 International conference. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage

Tipo comunicación: Plenary oral presentation. Invited speaker.

Fecha: del 02/05/2017 al 06/05/2017

5. Título: Study of the organic material in polychromed samples from the Alhambra using GC-MS

Autores: Arjonilla Ureña, Paz, Domínguez Vidal, Ana, Ayora Cañada, M^a José, Correa Gómez, Elena, Rubio Domene, Ramón, Colombini, Maria Perla, Lluveras Tenorio, Anna

Congreso: TECHNART 2017 International conference. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage

Tipo comunicación: Póster

Fecha: del 02/05/2017 al 06/05/2017

6. Título: Raman spectroscopy for the characterization of polychromed marble decorative revetment from the Alhambra

Autores: González Cabrera, M., Arjonilla, P., de la Torre López, María José, Correa Gómez, Elena, Rubio Domene, Ramón, Domínguez-Vidal, A, Ayora-Cañada, M.J.

Congreso: Colloquium Spectroscopicum International XL

Tipo comunicación: Póster

Fecha: Del 11/06/2017 al 16/06/2017

7. Título: Pigments identification of the plasterwork deocrations of the Room of the Beds in the Royal Baths of Comares palace in the Alhambra

Autores: M Paz Arjonilla, María José Ayora-Cañada, Ramón Rubio Domene, Elena Correa Gómez, María José de la Torre-López, Ana Domínguez-Vidal

Congreso: 9th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology

Tipo comunicación: Oral**Fecha:** del 24/10/2017 al 28/10/2017

8. Título: Microespectroscopías Raman e infrarrojo para la caracterización de alfarjes Nazaríes policromados

Autores: P. Arjonilla Ureña, A. Domínguez-Vidal, E. Correa-Gómez, R. Rubio-Domene, M. J. Ayora-Cañada

Congreso: XVI Reunión del Grupo Regional Andaluz de la Sociedad Española de Química Analítica (GRASEQA).

Tipo comunicación: Oral

Fecha: 04/10/2018-05/10/2018

PREMIO ACCESIT A LA MEJOR COMUNICACIÓN ORAL

9. Título: Caracterización de pigmentos azul ultramar mediante imagen hiperespectral Raman

Autores: A. Domínguez-Vidal, P. Arjonilla Ureña, M. González-Cabrera, M.J. Ayora-Cañada

Congreso: XVI Reunión del Grupo Regional Andaluz de la Sociedad Española de Química Analítica (GRASEQA).

Tipo comunicación: Póster

Fecha: 04/10/2018-05/10/2018

10. Título: On-site spectroscopic investigation of faux-brick decorations on walls and vaults in the Alhambra monumental esemble

Autores: A. Domínguez-Vidal, P. Arjonilla Ureña, R. Rubio-Domene, E. Correa-Gómez, M.J. de la Torre López, M.J. Ayora-Cañada

Congreso: TECHNART 2019 International conference. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage

Tipo comunicación: Póster

Fecha: 07/05/2019-10/05/2019

11. Título: Natural or synthetic? Ultramarine blue under the view of several analytical techniques.

Autores: María Gonzáles Cabrera, Paz Arjonilla Ureña, Ana Domínguez Vidal y M^a José Ayora Cañada.

Congreso: TECHNART 2019 International conference. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage

Tipo comunicación: Póster

Fecha: 07/05/2019-10/05/2019

Actividades de divulgación científica

1. Actividad: taller

Título: “Auténtico o no, la Química es la respuesta”

Motivo: Feria de la Ciencia de la Noche europea de los investigadores.

Fecha: 29/09/2017

2. Actividad: Conferencia-taller

Título: “Rompiendo las fronteras del laboratorio de química”

Motivo: Semana de la Ciencia y la Mujer

Fecha: 11/02/2019 Día Internacional de la Mujer y la Niña en la Ciencia

ANEXO 2.

Estancias en centros de investigación I+D+i

Anexo 2. Estancias breves en centros de I+D+i

Estancia internacional

Entidad: Universidad de Pisa (Italia) en el grupo Chemical Science for the Safeguard of Cultural Heritage, dirigido por la profesora Dra. Maria Perla Colombini.

Duración: 3 meses y medio

Fecha: del 03-septiembre-2016 al 16-diciembre-2016

Objetivo: Profundizar en los métodos más recientes de caracterización de compuestos orgánicos en objetos del patrimonio cultural a través de la incorporación a uno de los grupos de mayor impacto internacional en este campo.