

ANTONI PALET CASAS*

JAIME DE ANDRES LLOPIS**

*LA AERINITA COMO PIGMENTO AZUL.
NATURALEZA, USO Y ESTABILIDAD.*

INTRODUCCION

En las pinturas murales al fresco del Románico Catalán se encuentra, junto con otros pigmentos de uso tradicional en este procedimiento, un peculiar color azul pálido, que recientemente ha sido identificado como un pigmento obtenido a partir del mineral aerinita.¹

Desde que en 1876 A. von Lassaulx descubriera y diera nombre a este mineral, mientras estudiaba unos ejemplares en el Museo de Breslau, que llevaban por nombre, Vivianita de España, la «Aerinita» no ha podido ser clasificada cristalográficamente por no haberse podido aislar un monocristal para su estudio. Recientemente ha sido clasificada dentro del grupo de las Ceolitas.²

Como es bien sabido, las pinturas murales románicas del Pirineo son anónimas, estando como mucho atribuidas a «maestros» pintores (Maestro de Taül, de Pedret y otros de menor relevancia). No sabemos nada de ellos, excepto lo que puede deducirse del examen de sus pinturas, de tema religioso, a alguna de las cuales se le ha querido encontrar una fuerte carga espiritual. En muchas de ellas se aprecia claramente la diferencia de tonalidad entre los pigmentos azules más usuales, como el lapislázuli, y los tonos claros de la aerinita, que muestra, sin embargo, una gama tonal que abarca del azul cielo –característico del mineral en su estado nativo– al azul verdoso (ver tabla 1).

Aunque en muchos casos el estudio ha demostrado que dichas variaciones se deben a la presencia de capas subyacentes de negro u ocre, en otros casos, particularmente para los tonos verdosos, es el propio pigmento el responsable, sin más base que un ligero intonaquino, no existiendo por tanto, ni mezcla óptica ni mezcla directa.

*Departamento de Restauración, Facultad de Bellas Artes. Universidad de Barcelona

**Departamento de Química Física, Universidad de Barcelona.

1. Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique. Bruxelles, Belgique. Pendiente de aprobación.

2. AZAMBRE, B.; MONCHOUX, P.; «Precissions Mineralogiques sur l'Aerinite: nouvelle occurrence a Saint Pandelon (Landes, France)». Bull. Mineral. 111, 39-47, (1988).

La presencia de dichas tonalidades, así como el propio interés que presenta la determinación de la resistencia del pigmento a los contaminantes atmosféricos, nos han inducido a realizar un estudio sobre su estabilidad térmica y química.

LA AERINITA, NATURALEZA Y PREPARACION PARA SU USO COMO PIGMENTO

Se trata de un mineral de baja densidad (2.23 g/cc), el cual se encuentra muy impurificado por cargas ofíticas. Los yacimientos estudiados por nosotros fueron los de Estopiñan del Castillo (Huesca) y Les Avellanes (Lérida). En Estopiñan encontramos una aerinita de un tono azul claro, mientras que en Les Avellanes, su cromaticidad era más oscura.

Posee un índice de refracción también bajo, del orden de 1.50. Cuando se la muele hasta reducirla a polvo fino no pierde color apreciablemente, propiedad inestimable para un pigmento. Por el tamaño de grano grueso que se observa en las

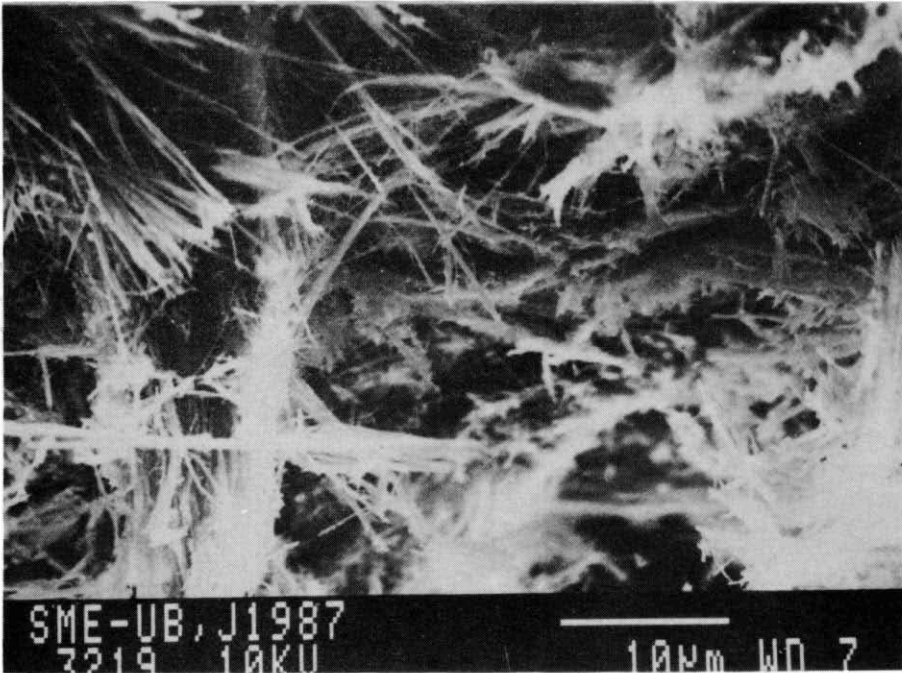


Fig. 1. Imagen de la aerinita con el microscopio electrónico de barrido, en la cual se aprecia fácilmente su estructura fibrosa.

pinturas murales hemos de suponer que no lo molían mucho. Para separarlo de la carga que lleva debía de sufrir un proceso de levigación algo especial, puesto que la diferencia de densidades entre la aerinita azul y la roca madre o carga ofítica oscura es muy baja. Por ello, probablemente, tras molturarlo, se la hacía pasar por una corriente de agua hasta lograr separar las partículas azules de las oscuras. Dado que la característica morfológica más acusada de la aerinita es su naturaleza fibrosa (ver fig. 1), mientras que la carga acompañante es redondeada, pensamos que dicha separación se deba más a efectos dinámicos que a los propiamente sedimentológicos. Suponemos que después de dicha separación se la sometía a una ulterior molturación.

Debido al bajo índice de refracción de este mineral, cuando se lo vehiculiza con algún aglutinante de índice de refracción superior (óleo, resinas, etc.) aparece con un tono muy oscuro lo que, unido a su bajo poder colorante, hace que el pigmento sólo sea apto para la pintura al fresco o como mucho, para procedimientos al agua, como los temple de cola o goma. Tampoco admite mezcla con otros colores debido a su bajo poder colorante y cubriente. Esto explica el hecho que nunca se la halle en forma de mezcla directa, sino que, a lo sumo, se modifique su tono por el empleo de la mezcla óptica.

AERINITA. NATURALEZA DEL COLOR. ESTABILIDAD TERMICA Y QUÍMICA.

Químicamente, la aerinita es un filosilicato de alteración, cuya génesis se ha propuesto como de origen hidrotermal.³ Pertenece al grupo de las ceolitas, como sabemos por su reciente clasificación.² Se encuentra en la zona del Triásico, que abarca las regiones de Navarra, Huesca, Lérida y acaba en Valencia. Es en Huesca y Lérida donde se encuentran los yacimientos más abundantes, en la Conca de Tremp y, con desplazamiento paralelo, en la zona lindante con el río Noguera Ribagorzana.⁴ Tanto la aerinita de Estopiñan como la procedente de les Avellanes, ofrecen la misma imagen cuando son observadas al microscopio. Poséen también las mismas propiedades ópticas. Sin embargo, se diferencian químicamente en sus contenidos de Fe(II) y Fe(III), como veremos más adelante.

Puede apreciarse en la tabla 2 que la aerinita no posee cantidades significativas

3. BESTEIRO, J.; LAGO, M.; POCÓVI, A.; «Observaciones sobre una mineralización de Aerinita asociadas a rocas ofíticas del Pirineo Leridano».

Boletín Español de Mineralogía, 5, 43-53, (1982).

BESTEIRO, J.; LAGO, M.; POCÓVI, A.; «Nuevos datos mineralógicos sobre un inclasificado aluminosilicato, «Aerinita», y consideraciones sobre su atribución al grupo de las Ceolitas». Acta Geológica Hispánica, 20, (3/4), 257-266, (1985).

4. LLORENÇ TOMAS; «Els minerals de Catalunya». Institut d'Estudis Catalans. Barcelona (1920).

CALDERON, S.; «Los minerales de España». Junta para la ampliación de estudios e investigaciones científicas. Tomos I y II, Madrid (1910).

de ninguno de los cationes normalmente asociados con el color azul (cobalto y cobre). Tan sólo el hierro podría ser el responsable de dicha coloración, pero sólo en el caso en que se encuentre presente en sus dos estados de valencia. Para comprobar tal suposición, se procedió a analizar una serie de muestras del mineral mediante un método volumétrico,⁵ obteniéndose así la relación Fe(II)/Fe(III). No sólo se confirmó la presencia de Fe(II), sino que se comprobó el paralelismo entre la tonalidad y dicha relación (el valor medio para la aerinita clara es 0.478, mientras que para la oscura es de 0.326).

La confirmación de nuestra hipótesis sobre el color de la aerinita, presenta un doble interés debido a la gran labilidad del catión Fe(II). En efecto: parece muy posible que la oxidación atmosférica pueda afectar su tonalidad, especialmente en aquellas pinturas que fueron arrancadas y trasladadas al Museo de Arte de Catalunya (aunque en general la coloración del pigmento de estos murales no muestra señales de degradación). Por otra parte, es posible que los artistas empleasen el pigmento tostado para la obtención de los tonos verdosos.

Por esta razón se ha realizado el seguimiento microscópico de las variaciones térmicas de la aerinita en el intervalo 100-450 °C, fijando la temperatura de observación a cada 50 °C. Los resultados de este estudio se detallan a continuación:

1. Cuando se observa la aerinita por el microscopio con los nícoles paralelos, observamos que el color del grano empalidece conforme aumenta la temperatura.
2. Con los nícoles cruzados, observamos un viraje en los colores de interferencia del marrón pajizo hacia el carmín y, finalmente, el púrpura blanquecino. A temperaturas de 350 °C, casi todos los granos presentan ya este último color. Ello sucede cuando la aerinita ha adquirido un aspecto verde sucio tirando al marrón.
3. En las imágenes microscópicas que nos ofrecen las muestras extraídas directamente de las siguientes pinturas:

St. Climent de Taüll
 St. Pere de Sorpe
 St. Esteve de Andorra la Vella
 St. Viçens de Rus
 St. Andreu del Prat del Campanar
 Las conservadas en el Museo Diocesano de Jaca

todas ellas de tonalidad azul-verdosa, vemos que presentan los colores de interferencia mencionados, pero con predominio del carmín, lo que también se observa cuando la aerinita se calienta a temperaturas de 200 a 250 °C.

5. ARTHUR VOGEL; «Textbook of quantitative inorganic Analysis», pp. 360, ed.: Longman, London 1978.

Para cuantificar mejor aún estos resultados se sometieron muestras de mineral a tratamiento en un calorímetro diferencial (DSC). En la fig. 2 puede verse un termograma típico. En él se aprecia un máximo exotérmico a 210 °C aproximadamente, punto en el cual el mineral empieza a tomar un color verdoso, hasta que a 350-400 °C (en el mínimo) la transformación es total, volviéndose completamente marrón. La posibilidad de un tratamiento previo similar por parte de los artistas, parece contar con un grado elevado de probabilidad. Por el contrario, a temperaturas inferiores no se aprecia más transformación que la deshidratación previa.

Cabe resaltar, pues, la notable estabilidad térmica de la aerinita, pues el rango de temperaturas en el que la transformación tiene lugar queda muy por encima de las que pueden alcanzarse en condiciones ambientales. Sin embargo, cabe mencionar el desastre ocurrido durante la Guerra Civil con las pinturas murales del Monasterio de Sigüenza, que se vieron expuestas a fuego directo. Gracias a uno de los pocos fragmentos que nos han llegado,⁶ hemos podido saber que en aquellas pinturas desaparecidas se empleó la aerinita. Naturalmente la temperatura alcanzada sobrepasó los límites de la transición mencionada anteriormente.

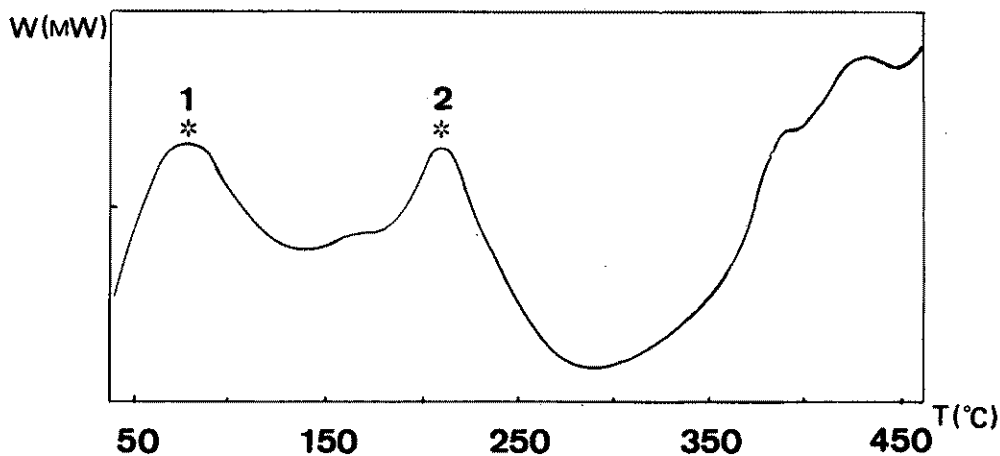


Fig. 2. Termograma dinámico de una muestra de aerinita. (1) indica el máximo asociado al comienzo de la deshidratación. (2) corresponde a la máxima velocidad de oxidación del Fe (II).

6. Comunicación Personal. Muestra facilitada por M.^a Antonia Heredero, a raíz de unas campañas de verano organizadas por la Generalitat de Catalunya el año 1985, profesora de Restauración de la Facultad de Bellas Artes. Universidad de Barcelona.

La presencia de Fe(II) como cromóforo hace que resulte interesante comprobar la estabilidad de la aerinita frente a los contaminantes atmosféricos más usuales, en vista de la reactividad de dicho catión y de la notable concentración de contaminantes ambientales a que se ven expuestas. Para ello, se han tratado muestras de mineral con diversos agentes químicos en condiciones límite. Los resultados se exponen en la tabla 3.

Los resultados obtenidos merecen algún comentario. Mientras que la decoloración por ácidos fuertes era de esperar (los cationes Fe(II) están situados entre los planos cristalinos compuestos por el esqueleto silícico de la ceolita y resultan por tanto bastante lábiles), la acción potenciadora del color con acético puro puede interpretarse como debida a un efecto de complejación de impurezas. El efecto del hidrógeno, por el contrario, se debería a la reducción de parte del Fe(III) presente. La resistencia a los álcalis y al peróxido, aunque satisfactoria, es menos explicable. En parte, quedaría explicada por la escasa penetración de los iones OH⁻ y los radicales OH⁻ en los espacios interplanares. El efecto del ión sulfuro, así como del fluoruro, tampoco resulta inesperado.

Aunque la poca resistencia de la aerinita a los ácidos podría hacer pensar que los murales románicos corren un inmediato peligro, hay que tener en cuenta la modalidad de aplicación, pues se trata de frescos, y aunque cabría esperar una acción del SO₂ y H₂SO₄ atmosféricos sobre la aerinita, la gran cantidad de carbonato cálcico presente en contacto con el pigmento tiende a neutralizar dichos contaminantes.

Así, la pintura al fresco se autoprotege, siendo en la práctica uno de los procedimientos pictóricos más resistentes que se conocen.

CONCLUSIONES

La aerinita es un mineral que posee un color azul debido a la presencia de iones Fe(II) y Fe(III) en su particular estructura de aluminio-silicato. Por los análisis químicos realizados a las pinturas murales románicas del Pirineo, sabemos que los artistas lo utilizaron como pigmento, quizás como sustitutivo económico del lapislázuli, por ser un mineral autóctono. Su uso en pintura artística está limitado por su bajo poder cubriente y pobre poder colorante. Por ello lo hemos encontrado sin formar mezclas con otros pigmentos y en el procedimiento del fresco.

Este pigmento presenta una notable estabilidad térmica, resistiendo la acción de los álcalis, pero no la de los ácidos. Gracias a que la pintura mural al fresco se autoprotege, es por ello que lo encontramos en atmósferas contaminadas en perfecto estado de conservación.

La aerinita como pigmento azul puede ser calentada a temperaturas no superiores a los 250 °C, obteniéndose así tonos verdosos. Este hecho hace posible la obtención de dichos tonos sin necesidad de recurrir a las mezclas con otros pigmentos, propiedad que muy probablemente supieron aprovechar los artistas del Románico.

Tabla 1

Capillas del área pirenaica donde se ha empleado aerinita

<i>Capilla</i>	<i>Pigmentos</i>	<i>Tonalidad</i>
St. Pere de la Seu d'Urgell	1	azul oscuro
Sta. Maria de Ginestarre	0	azul
St. Climent de Taüll	0	verdoso
Sta. Maria de Taüll	0	azul
Sta. Eulalia d'Estaón	0	azul
St. Vicenç de Rus	0	verdoso
St. Cristófol de Tosses	0	azul
Sta. Maria de Sigena	0	azul
St. Martí de la Cortinada	0	azul
St. Andreu del Prat del Campanar	0	verdoso
St. Joan d'Aixás	0	azul
St. Miquel de Fontaneda	0	azul
St. Esteve d'Andorra la Vella	0	verdoso
St. Andreu d'Andorra la Vella	0	azul
St. Miquel d'Engolasters	0	azul
St. Romà de les Bons	0	azul
St. Joan de Caselles	0	azul
Sta. Coloma d'Andorra la Vella	0	azul

1. Aerinita empleada en compañía de otros pigmentos azules.
2. Uso exclusivo de aerinita en todos los murales de la capilla.

Tabla 2

Análisis químico cuantitativo por fluorescencia de rayos X

Mayores y menores	Porcentaje	Trazas	Concentración
SiO ₂	45.21	Ba	3.3 ppm
Al ₂ O ₃	14.92	Nb	0.9 ppm
CaO	11.09	Y	5.4 ppm
Fe ₂ O ₃ (total)	8.93	Pb	0.6 ppm
MnO	0.11	Ce	22 ppm
P ₂ O ₅	0.13	Ga	5 ppm
TiO ₂	0.62	Zr	19 ppm
MgO	5.91	Cu	180 ppm
K ₂ O	0.18	Co	6 ppm
S total	0.5	Ni	6 ppm
Sr	0.10		
H ₂ O (1000 °C)	13.70*		
total	101.42		

*Determinada por termogravimetría

Tabla 3

Comportamiento de la aerinita frente a diversos reactivos en medio acuoso

Reactivo	Temp	Medio	Tiempo expo.	Variación del color
ác. fuertes (HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HF)	25 °C	dil	≤ 1 min	decoloración con residuo grisáceo
ác. fuertes (HCl, H ₂ SO ₄ , HF)	25 °C	conc.	≤ 1 min	decoloración con residuo grisáceo

<i>Reactivo</i>	<i>Temp</i>	<i>Medio</i>	<i>Tiempo expo.</i>	<i>Variación del color</i>
HNO ₃	25°C	conc.	≤ 1 min	decoloración con residuo grisáceo
AcOH	25°C	puro	≤ 1 min	intensificación del color azul
AcOH	25°C	dil	≤ 5 min	decoloración con solución rojiza
NH ₄ OH	25°C	dil	—	no hay cambios
NH ₄ OH	25°C	conc.	—	no hay cambios
NH ₄ OH	100°C	dil	—	no hay cambios
NH ₄ OH	100°C	conc.	—	no hay cambios
NaOH	25°C	dil	—	no hay cambios
NaOH	100°C	dil	—	no hay cambios
NaOH	100°C	conc.	—	no hay cambios
(NH ₄) ₂ F ₂	25°C	saturado	≤ 24 hr	decoloración
(NH ₄) ₂ F ₂	100°C	saturado	≤ 1 min	decoloración
H ₂ O ₂	25°C	110 vol.	—	no hay cambios
H ₂ O ₂	100°C	110 vol.	—	no hay cambios
H ₂ S	25°C	saturado	≤ 24 hr	intensificación y viraje hacia el verde oscuro
(NH ₄) ₂ S _x	25°C	10%	≤ 5 min	idem anterior.
Na ₂ SO ₃	25°C	saturado	—	no hay cambios
H ₂ /OH-	100°C	saturado	≤ 1 hr	intensificación del color azul

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el interés mostrado en la realización de este estudio al Sr. Eudald Guillaumet, director del departamento de Restauración del Patrimonio Artístico de Andorra, al Dr. Joan Sureda, director del Museo de Arte de Catalunya, al Sr. Eduardo Porta, director del Servicio de Museos de la Diputación de Barcelona y a la Sra. M.^a Antonia Heredero. Agradecemos asimismo la colaboración prestada por los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.