

LUCAS MALLADA, 26 (2024)

ISSN 0214-8315, ISSN-e 2445-060X

<http://revistas.ica.es/index.php/LUMALL>

PROPUESTA DE DETERMINACIÓN DE AERINITA EN PIGMENTOS MEDIANTE pXRF

José Antonio Manso Alonso¹ | María Puértolas Clavero² |
Sheila Ayerbe Lalueza² | Pablo Martín-Ramos³ |
José Antonio Cuchí Oterino¹

RESUMEN En el presente artículo se estudia, mediante un equipo portátil de espectroscopia de fluorescencia de rayos X, la composición elemental de los pigmentos azules en diversos objetos de arte medieval altoaragonés, intentando discriminar el uso de aerinita, azurita, cobalto e incluso lapislázuli. La presencia de cobalto en cerámicas y de azurita en pinturas se da por establecida. Se sospecha la de aerinita (mineral altoaragonés) en algunas tablas góticas y se especula sobre el uso de lapislázuli.

PALABRAS CLAVE Aerinita. Patrimonio artístico. pXRF. Alto Aragón.

ABSTRACT In this article we use portable X-ray fluorescence spectroscopy to study the elemental composition of the blue pigments in various medieval works of art from Alto Aragón, trying to distinguish the use of aerinite, azurite, cobalt and even lapis lazuli. The presence of cobalt in ceramics and azurite in paintings has been established. The presence of aerinite, a mineral from Alto Aragón, is suspected in some Gothic paintings, and there is speculation about the use of lapis lazuli.

KEYWORDS Aerinite. Heritage. pXRF. Alto Aragón (Spain).

¹ Escuela Politécnica Superior de Huesca. Universidad de Zaragoza. Carretera de Cuarte, s/n. E-22071 Huesca. manso@unizar.es, cuchi@unizar.es

² Museo Diocesano Barbastro-Monzón. Plaza del Palacio, 1. E-22300 Barbastro. mpuertolas@museodiocesano.es, sayerbe@museodiocesano.es

³ Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrícolas. Universidad de Valladolid. Avenida de Madrid, 44. E-34004 Palencia. pmr@uva.es

INTRODUCCIÓN

La aerinita es un mineral de color azul intenso, poco común, producto de la alteración de los basaltos. Fue identificada y denominada por Arnold von Lasaulx en 1876 en la colección de minerales de la Universidad de Breslavia, entonces Alemania (hoy Wrocław, Polonia), donde era profesor. Según Azambre y Monchoux (1988), el mineral fue llamado inicialmente *vivianite*. La muestra fue vendida como un supuesto mineral de cobalto procedente del Pirineo por el comerciante en minerales Theodor Schuchardt (Calvo, 2017; <<https://museonat.es/aerinita-enigmatico-mineral-del-pirineo>>). Es digno de reseñar el interés, al menos desde el siglo XVIII, del cobalto de San Juan de Plan en Centroeuropa, pero ello merece un trabajo específico.

Prácticamente al mismo tiempo, los ingenieros de Minas Lucas Mallada y Luis Mariano Vidal visitaron juntos un afloramiento de “ofitona” en Estopiñán del Castillo y Caserras. En este el primero señaló “costras de asbesto teñido de azul por carbonato de cobre” (Mallada, 1878). En carta a su amigo Vidal, del 23 de febrero de 1882, escribía:

debo decirte que es en la ofita de Caserras, sobre la derecha del río, donde abundan las costras azuladas de carbonato de cobre que tiñen las caras de fractura, haya o no en ellas una sustancia fibrosa (asbesto?). La pirita de cobre no la he notado. Creo que es a la ofita de Caserras a la que te refieres pues, si no recuerdo mal, allí pasamos juntos con Vicens, yendo desde Tamarite a Estopiñán, donde pernoctamos.

De todos modos, yo buscaré el cuaderno y te lo mandaré en cuanto dé con él. (Aragónés, 2017)

Vidal tomó algunas muestras e hizo hacer láminas delgadas que envió a Mallada, quien a su vez las pasó a José Macpherson en febrero de 1882. Vidal calificó adecuadamente el mineral como aerinita (Vidal, 1882).

Este mineral, alteración hidrotermal de ofitas (basaltos toleíticos / doleiritas) que aparece rellenando estrechas fisuras, se encuentra en el Alto Aragón en El Grado, Juseu, Caserras, Estopiñán, Camporrells y Saganta. También en Lérida (Pont de Suert, Gerri de la Sal, Tartareu y Avellanes). Posteriormente, ha sido reconocida en diversos afloramientos de ofita en el Pirineo y la cordillera Cantábrica, así como en Saint-Pandelon (Francia), Ourika (Marruecos) y Gunsight Mountains (Arizona, EE. UU.).

Mineralogía de la aerinita

Como señalan Besteiro y cols. (1982), desde su descubrimiento hubo controversia sobre su origen y su naturaleza. Estos autores utilizaron difracción de rayos X, comportamiento térmico, espectroscopía infrarroja y microsonda sobre muestras de la zona de Estopiñán. Unos años más tarde ampliaron la información presentando una formulación $\text{Ca}_2\text{-(Mg}_{0,7}\text{Fe}^{3+}_{1,7}\text{Al}_{1,1})\text{-[Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}\text{]-16 H}_2\text{O}$ y adscribiendo el mineral al grupo de las zeolitas (Besteiro y cols., 1982). Resulta destacable la ausencia de cobre. Una paragénesis similar con una composición ligeramente diferente, con presencia de manganeso, fue propuesta para la aerinita de Saint-Pandelon (Azambre y Monchoux, 1988). Rius y cols. (2004) determinaron la estructura de la aerinita azul de Estopiñán mediante difracción de rayos X sincrotrón sobre polvo y otras técnicas, y obtuvieron una fórmula más compleja:



El tema se complica por la identificación de una variedad de aerinita rica en hierro III en Tartareu (Rius y cols., 2009). La estructura llama la atención científica y cada vez se utilizan técnicas más modernas y sofisticadas, como en Nihtianova y cols. (2004) y Frost y cols. (2015). Para más complejidad, la aerinita pasa a un color amarillo marrón al elevarse la temperatura, asunto que se ha estudiado en Sijena (Ibáñez-Insa y cols., 2012). La estructura de esta alteración ha sido determinada por Crespi y cols. (2019).

Pero, fuera cual fuere su composición y su estructura, la aerinita ha tenido un uso prácticamente exclusivo como pigmento hasta casi el inicio del siglo XIX, sobre todo en el entorno pirenaico.

Los pigmentos azules antiguos

El color azul es ampliamente usado en pintura medieval y moderna, con un sentido profundo en las de tipo religioso.

En la antigüedad la mayoría de los pigmentos azules utilizados en pintura eran de tipo inorgánico, índigo aparte, en muchos casos de origen mineral. Como señalan Calvo (2017) y Kovalev y cols. (2023), las alternativas

eran lapislázuli (*azul ultramar*), azurita (*Lapis armenius*) y el llamado *azul egipcio*. Otra alternativa sería utilizar minerales de cobalto.

El primero, de alto precio, se obtenía históricamente, y aún se extrae, en minas de la cuenca del río Kokcha, en Badajshán (Afganistán) y en el cercano Tayikistán, conocido históricamente como Sogdiana. Contiene el mineral lazurita ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$). Muy apreciado como piedra semipreciosa, fue imitado, por ejemplo, en la máscara funeraria de Tutankamón. Reducido a polvo fino, se utilizó en códices miniados o en lugares muy señoriales como la Sainte-Chapelle de París, construida entre 1242 y 1248 (Moulin, 2018). A principios del siglo XIX Jean-Baptiste Guimet obtuvo una versión sintética conocida como *azul ultramar sintético*. También se ha encontrado en Chile.

La azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2$) es mucho más común y barata. En el Alto Aragón se encuentra, acompañando a la malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot [\text{CuOH}]_2$), en la franja minera del pie meridional del Prepirineo central (Calvo y cols., 1988; Calvo, 2008). El primer mineral, de color azul, se altera en contacto con el ambiente y se transforma en el segundo, de color verdoso, por descarbonatación.

El azul egipcio ($\text{CaOCuO}[\text{SiO}_2]_4$), conocido en época romana como *caeruleum*, es un silicato de cobre artificial fabricado en el Egipto faraónico. Aparentemente, dejó de fabricarse después de la época romana.

Una posibilidad alternativa sería el uso de sales de cobalto. Se conoce su uso desde el antiguo Egipto. En el siglo XVIII se hizo famosa la mina de San Juan de Plan, visitada por diversos sabios e inversores. El mineral, la cobaltina, un sulfoarseniuro de cobalto, se ha utilizado para pintura de porcelanas. El mineral de San Juan va asociado a sales de níquel. Aunque se supone descubierta la mina en el siglo XVIII, hay indicios de que quizás se usara anteriormente.

En algún momento durante la Edad Media se comenzó a utilizar también la aerinita como pigmento azul sobre murales o tablas. Como hipótesis se puede pensar que lo fuera cerca de la zona de sus yacimientos más conocidos. Al parecer, las primeras noticias sobre su uso en pinturas románicas fueron los trabajos de Porta y cols. (1990) y Palet y Andrés (1991), que detectaron aerinita en pinturas románicas de la provincia de Lérida y en

las de Sijena. Mencionan las pinturas del Museo Diocesano de Jaca, pero luego no las incluyen en los lugares detectados. Al año siguiente amplían la lista y sitúan a Sijena en la provincia *de Zaragoza...* (Palet y Andrés, 1992). Luego se detectó su uso en Nogaro y Moissac, en el sur de Francia (Daniel y cols., 2008). Estos autores estudiaron aerinitas de diversas procedencias y también mencionaron las de Sijena. Castiñeiras (2008) refiere el uso de aerinita en los frontales de los Apóstoles de La Seu d'Urgell y de Sant Martí de Ix (Cerdaña). Campuzano y cols. (2010) lo señalan en la *Majestad Batlló*, una talla de Cristo triunfante en la cruz de mediados del siglo XII expuesta en el Museu Nacional d'Art de Catalunya, pero acompañado por azurita y lapislázuli. Pagès (2013) lo observa en Sant Martí Sescorts (El Esquirol, Osona). Pérez-Arantegui y cols. (2013) identifican este mineral en las pinturas de San Juan Bautista de Ruesta, hoy en el Museo Diocesano de Jaca. La utilización de aerinita fue abundante en frescos del románico y del gótico del área pirenaica. Se ha sugerido que su uso era muy local. Así, Edwards y cols. (2001) no lo detectan en San Baudelio de Casillas (Soria). Sin embargo, más recientemente se ha señalado este mineral en pinturas en San Martín de Elines (Cantabria) (De Ávila, 2013) y en la abadía benedictina de Novalesa, en el Piamonte italiano (Aceto y cols., 2019). No se sabe bien cuándo dejó de usarse. Según Salvadó y cols. (2014), no aparece en cuadros del siglo XV de Cataluña y de Valencia. Prieto y cols. (2017) sugieren su uso en una cerámica de lujo gallega datable en los siglos XVI-XVII.

Una interesante referencia, que necesitaría comprobación analítica, menciona un pigmento *verde de Juseu* en una carta de fray Manuel Bayeu para su empleo, a finales del siglo XVIII, en los frescos de la cartuja de las Fuentes (Sariñena), quizá la obra pictórica más importante de ese siglo en el Alto Aragón. Bayeu incluso sugiere que fue utilizada en el Pilar de Zaragoza (Calvo, dir. cient., 2018). Avalan esta posibilidad el hecho de que la aerinita puede presentarse en tono azul verdoso y que Garrido (1942) situara ese mineral a 1,5 kilómetros al sureste de Juseu.

La determinación de aerinita como pigmento no es fácil, ya que requiere tomas de muestras y métodos sofisticados con equipos hasta ahora no portátiles (Salvadó y cols., 2008; Clark y cols., 2010; Frost y cols., 2015; Pérez-Arantegui y cols., 2013). En general, son trabajos lentos, caros y

sobre obras muy singulares. Sin embargo, el desarrollo en tiempos recientes de equipos portátiles XRF y Raman permite multiplicar los estudios *in situ*, léase sin necesidad de muestreo y sin mover las piezas de los museos (Constantini y cols., 2018).

Aprovechando la disponibilidad de un equipo pXRF en la Escuela Politécnica Superior de Huesca, que ha sido utilizado sobre diversas obras de arte altoaragonesas, pinturas rupestres en el Prepirineo y pinturas murales románicas y cuadros de los siglos XV y XVI, en los museos diocesanos de Huesca y de Barbastro, se ha decidido estudiar la posibilidad de utilizar las mediciones XRF como un *proxi* sobre la posible presencia de aerinita como pigmento en obras locales.

MATERIAL Y MÉTODOS

Equipo de medición

La presencia de elementos con número atómico igual o superior al del magnesio ha sido detectada por mediciones realizadas mediante un espectrómetro de rayos X portátil modelo Niton™ XL3t GOLDD+ de Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, EE. UU.), empleando el modo de medida *mining*, con tiempos de detección superiores a 120 segundos y una apertura del colimador de 3 milímetros. Los elementos con número atómico inferior al del magnesio (como el carbono, el oxígeno o el sodio), que el equipo no es capaz de determinar, quedan clasificados como *bal*.

Material analizado

Se han analizado varios conjuntos de piezas mediante la técnica pXRF. Por un lado, doce muestras de aerinita de la cantera de La Soriana (Estopiñán) y tres de lapislázuli (una adquirida en Punta Arenas, Chile, y dos obtenidas de vendedores locales en Kabul, Afganistán).

Asimismo, se han analizado diversos objetos de arte altoaragoneses, como fragmentos de cerámica procedentes de la abadía de Montearagón, varios capiteles de la Sala de Doña Petronila en el Museo de Huesca, así como un crismón y varios retablos medievales del Museo Diocesano Barbastro-Monzón.

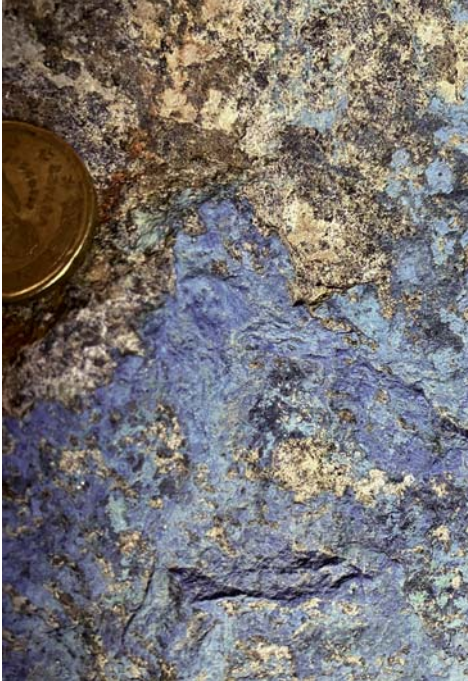


Fig. 1. Aerinita en diaclasas de ofita. Moneda de 5 céntimos como escala. Estopiñán del Castillo. (Museo de Ciencias Naturales de la Universidad de Zaragoza)



Fig. 2. Lapislázuli afgano. La banda metálica en la zona inferior es pirita. Nótese el intenso color azul de la luz reflejada.



Fig. 3. Ejemplo de cerámica procedente de una escombrera en Montearagón, de origen y edad desconocidos, quizás del siglo XVIII.



Fig. 4. Análisis mediante pXRF en un capitel de la Sala de Doña Petronila del Museo de Huesca.

Los fragmentos de cerámica se recogieron en una escombrera reciente en el arranque de la pista al castillo de Montearagón (concretamente, en el collado de la pista Quicena – Fornillos). La figura 3 presenta un ejemplo seleccionado por su color azul. Evidentemente, están fuera de contexto y su edad y su origen son desconocidos.

Por otro lado, en el marco de los trabajos de restauración realizados en los capiteles de la Sala de Doña Petronila del Museo de Huesca, se tomaron medidas mediante pXRF (fig. 4), de las que se presentan algunos datos de pigmentos verdes y azules.

En el Museo Diocesano Barbastro-Monzón se ha realizado un estudio intensivo. En el presente artículo se presentan los resultados de un crismón, del retablo de Santa Margarita de Portaspana y de un conjunto de medidas de pigmentos verdes y azules de otros cuadros, del frontal de Buirra y del ábside románico de Vio.



Fig. 5. Crismón en el Museo Diocesano Barbastro-Monzón.

El crismón (fig. 5) es una preciosa pieza de forma rectangular realizada en el siglo XIII. Actualmente en el Museo Diocesano Barbastro-Monzón, se desconoce su ubicación original. Presenta el monograma de Cristo en griego, formado por las dos primeras letras de su nombre, X y P. La pieza destaca por la calidad de la talla, de gran profundidad, finura de ejecución y preciosismo, pero sobre todo por la policromía con la que ha llegado a la actualidad. Se completa con la primera y última letras del alfabeto griego, alfa y omega, que aluden a la infinitud de Dios, principio y fin de todas las cosas, y que penden de un travesaño central alusivo a la cruz de Cristo. El conjunto se encierra en un círculo, símbolo de la inmutabilidad y la perfección divinas. Dos ángeles sujetan el crismón mientras pisan dos mantícoras que encarnan el mal.

El retablo de Santa Margarita de Portaspana es una obra al temple sobre tabla atribuida al taller de Pedro García de Benabarre y fechada en el último cuarto del siglo XV. El retablo está compuesto por una predela, un cuerpo y un remate. En la primera, ausente en la figura 6, a ambos lados están san Blas y san Francisco, y en el centro, Cristo Varón de Dolores rodeado de la Virgen y san Juan. En el cuerpo, en la tabla central, la Virgen en un trono ofrece una rosa al Niño, que porta un colgante de coral rojo; a su izquierda, san Fabián, y a la derecha, un san Sebastián vestido. Remata el conjunto un calvario.



Fig. 6. Retablo de Santa Margarita de Portaspana. Taller de Pedro García de Benabarre. Último cuarto del siglo xv. Temple sobre tabla. (Museo Diocesano Barbastro-Monzón)

Además de este retablo, que se ha estudiado con alguna profundidad, se decidió incluir una serie de medidas mediante pXRF en otras piezas del Museo Diocesano Barbastro-Monzón. Son los resultados de un estudio más amplio que será objeto de otra publicación. Para este artículo se han reco-

pilado los datos de zonas verdes y azules de diversas tablas (san Sebastián en el retablo de santa Margarita de Portaspana, san Miguel de Vio, calvario de Tamarite, san Miguel de Graus, azote de Cristo, san Antonio Abad y san Cristóbal de Santaliestra) de los siglos XIV y XV, del frontal de Buira y del ábside románico de Villamana.

RESULTADOS

Tabla 1. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de muestras de aerinita de la cantera de La Soriana (Estopiñán del Castillo). Resultados, en porcentaje.

Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. 0,00: por debajo de 0,01 %. *Bal*: suma de elementos con número atómico inferior al magnesio (C, H, N, Na).

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
<i>Ba</i>	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05	0,01	0,03
<i>Bal</i>	59,65	63,48	61,81	62,05	56,,77	69,12	66,50	65,08	58,69	64,64	62,86	61,96
<i>Zr</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	<LOD	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
<i>Sr</i>	0,07	0,04	0,04	0,07	0,09	0,03	0,07	0,10	0,09	0,03	0,05	0,07
<i>As</i>	<LOD	<LOD	<LOD	0,00	0,00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,01
<i>Zn</i>	0,00	<LOD	0,00	0,00	<LOD	0,01	<LOD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
<i>Cu</i>	<LOD	<LOD	<LOD	0,01	<LOD	0,01	<LOD	0,02	<LOD	0,01	<LOD	0,01
<i>Ni</i>	<LOD	<LOD	<LOD	0,01	<LOD	<LOD	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Fe</i>	7,20	6,59	7,05	8,00	7,46	7,23	4,21	7,91	7,17	6,15	6,45	7,67
<i>Mn</i>	0,15	0,13	0,07	0,62	0,02	0,09	0,02	1,70	0,23	0,18	0,08	0,28
<i>Cr</i>	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,04
<i>V</i>	0,03	0,03	0,04	0,06	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,09
<i>Ti</i>	0,31	0,19	0,38	0,20	0,10	0,20	0,13	0,17	0,21	0,37	0,24	0,18
<i>Ca</i>	9,01	8,61	8,45	6,63	7,58	5,84	9,06	5,52	7,22	7,69	7,19	6,96
<i>K</i>	0,14	0,12	0,22	0,38	0,29	0,35	0,11	0,17	0,23	0,26	0,42	0,29
<i>Al</i>	5,71	4,65	4,57	4,84	7,11	3,26	4,49	2,32	6,81	4,81	5,26	5,00
<i>P</i>	0,03	<LOD	<LOD	0,07	0,03	<LOD	<LOD	0,12	0,05	0,04	0,03	0,04
<i>Si</i>	16,54	15,28	15,93	15,79	18,86	13,10	13,78	15,78	18,22	15,51	15,67	16,01
<i>Cl</i>	<LOD	<LOD	0,08	<LOD	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	0,05	0,01
<i>S</i>	0,35	0,17	0,12	0,32	0,41	<LOD	0,31	0,46	0,21	0,17	0,17	0,22
<i>Mg</i>	0,76	0,64	1,19	0,87	1,19	0,62	1,24	0,50	0,78	<LOD	1,48	1,15

No se detectan Sb, Sn, Pd, Ag, Au, Pb, W, Cd, Mo, Nb, Se, Hg ni Co.

Tabla II. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de cinco muestras de lapislázuli. Muestra 1, procedente de Chile; 2 a 4, de Afganistán. Resultados, en porcentaje. Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. *Bal*: suma de elementos con número atómico igual o inferior al magnesio (C, H, N, Na).

	<i>LP1</i>	<i>LP2</i>	<i>LP3</i>	<i>LP4</i>
Origen	<i>Chile</i>	<i>Afganistán</i>		
<i>Ba</i>	0,031	0,064	0,095	0,203
<i>Bal</i>	42,623	67,041	62,043	64,078
<i>Nb</i>	<LOD	0,002	<LOD	<LOD
<i>Zr</i>	0,005	0,008	0,017	0,017
<i>Sr</i>	0,016	0,005	0,008	0,012
<i>Rb</i>	<LOD	0,008	0,002	0,004
<i>As</i>	<LOD	<LOD	0,017	0,002
<i>Pb</i>	0,011	<LOD	0,029	0,021
<i>Zn</i>	0,005	<LOD	0,027	0,005
<i>Cu</i>	<LOD	<LOD	0,007	0,008
<i>Fe</i>	0,744	0,015	0,245	0,576
<i>Mn</i>	0,025	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Cr</i>	0,007	<LOD	0,007	0,009
<i>V</i>	0,012	0,012	0,018	0,018
<i>Ti</i>	0,118	0,663	0,187	0,242
<i>Ca</i>	25,435	4,668	7,779	7,607
<i>K</i>	0,165	3,285	1,626	2,718
<i>Al</i>	4,167	3,56	4,475	3,83
<i>P</i>	0,314	0,975	0,102	0,212
<i>Si</i>	21,988	13,885	17,324	16,478
<i>Cl</i>	0,028	0,188	0,301	0,421
<i>S</i>	3,44	1,914	3,74	2,275
<i>Mg</i>	0,863	3,704	1,937	1,265

No se detectan Sb, Sn, Cd, Pd, Ag, Mo, Bi, Se, Hg, Au, W, Ni ni Co.

Tabla III. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de pigmentos en cerámicas procedentes de una escombrera en Montearagón. Resultados, en porcentaje. Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. *Bal*: suma de elementos con número atómico inferior al magnesio (C, H, N, Na).

Color	Blanca	Convexa blanca	Cóncava azul oscuro	Cóncava azul claro	Azul	Interior
<i>Ba</i>	0,173	0,202	0,211	0,171	0,139	0,073
<i>Sn</i>	1,66	1,736	1,891	2,04	2,926	0,071
<i>Cd</i>	0,008	0,009	0,008	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Pd</i>	<LOD	<LOD	0,004	0,003	<LOD	<LOD
<i>Ag</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,008	<LOD
<i>Bal</i>	34,091	36,203	30,219	34,434	30,234	61,79
<i>Nb</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,002
<i>Zr</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,012
<i>Sr</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,025
<i>Rb</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,007
<i>As</i>	1,354	1,574	1,984	1,735	<LOD	<LOD
<i>Pb</i>	18,195	19,243	24,983	23,162	2,221	1,245
<i>Zn</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,006
<i>Cu</i>	0,013	0,016	0,03	0,02	0,029	<LOD
<i>Ni</i>	0,03	0,021	0,111	0,041	0,934	<LOD
<i>Co</i>	0,013	0,014	0,393	0,137	0,93	<LOD
<i>Fe</i>	0,174	0,133	0,789	0,39	0,476	2,99
<i>Mn</i>	0,052	0,042	0,063	0,045	0,074	0,047
<i>Cr</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,009
<i>V</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,01
<i>Ti</i>	0,036	0,042	0,016	0,012	0,034	0,227
<i>Ca</i>	0,753	0,384	0,867	0,406	1,927	12,568
<i>K</i>	1,802	1,798	1,185	1,265	1,056	1,539
<i>Al</i>	2,72	2,496	3,106	1,96	2,09	3,807
<i>P</i>	0,427	0,378	0,491	0,441	0,36	0,138
<i>Si</i>	26,772	24,408	21,505	20,737	14,798	14,747
<i>Cl</i>	0,223	0,228	0,266	0,273	0,428	0,024
<i>S</i>	10,345	10,143	10,726	11,296	11,918	0,663
<i>Mg</i>	1,159	0,923	1,137	1,419	1,288	<LOD

No se detectan Sb, Mo, Bi, Hg, W ni Au.

Tabla iv. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de pigmentos en los capiteles de la Sala de Doña Petronila (Museo de Huesca). CX: número de capitel, comenzando frente a la puerta de acceso. Resultados, en porcentaje. Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. *Bal*: suma de elementos con número atómico inferior al magnesio (C, H, N, Na).

Capitel	C1	C1	C2	C2	C4	C4	C9	Sillar nuevo
	Azul	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	
<i>Ba</i>	0,091	0,123	0,067	0,099	0,127	0,124	0,071	0,05
<i>Bal</i>	62,256	56,669	52,702	42,71	41,234	45,113	55,112	51,862
<i>Zr</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,006
<i>Sr</i>	0,022	0,12	0,287	0,236	0,009	0,071	0,026	0,029
<i>Rb</i>	0,002	<LOD	0,004	0,002	<LOD	<LOD	0,004	<LOD
<i>As</i>	0,762	0,937	0,263	0,782	1,357	1,225	0,613	<LOD
<i>Pb</i>	5,347	8,321	1,952	7,982	14,082	8,539	3,439	<LOD
<i>W</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,057	<LOD
<i>Cu</i>	2,564	4,212	0,708	2,989	2,151	1,226	0,758	<LOD
<i>Co</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,024	<LOD	<LOD
<i>Fe</i>	0,785	0,823	1,334	0,778	0,45	0,46	0,846	1,176
<i>Mn</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,033	0,035	<LOD
<i>Cr</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,009	0,008
<i>Ti</i>	0,067	0,107	0,1	0,076	0,047	0,023	0,067	0,127
<i>Ca</i>	8,983	11,91	17,669	18,226	17,133	14,723	14,574	21,999
<i>K</i>	0,694	0,741	0,472	0,53	0,351	0,205	0,413	0,539
<i>Al</i>	1,277	1,971	0,901	1,145	0,74	1,086	1,433	1,382
<i>P</i>	0,214	0,277	0,104	<LOD	<LOD	0,161	0,161	<LOD
<i>Si</i>	4,161	5,913	3,242	2,752	2,599	2,659	4,277	12,588
<i>Cl</i>	3,035	1,197	0,29	0,496	0,855	1,09	0,451	0,037
<i>S</i>	8,036	6,647	19,851	21,134	18,864	22,083	17,648	10,192
<i>Mg</i>	1,68	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

No se detectan Sb, Sn, Cd, Pd, Ag, Mo, Nb, Bi, Se, Hg, Au, Zn ni V.

Tabla v. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de pigmentos en el crismón de Barbastro (Museo Diocesano Barbastro-Monzón). Resultados, en porcentaje. Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. *Bal*: suma de elementos con número atómico inferior al magnesio (C, H, N, Na).

Detalle	Arriba, izquierda, vertical, dentro	Fuera	Pierna	Fuera, abajo, derecha
Color	Azul	Rojo	Marrón	Dorado
Ba	0,06	0,10	0,03	0,12
Sn	<LOD	0,95	0,02	0,01
Ag	<LOD	<LOD	0,02	<LOD
Bal	62,24	54,89	66,37	58,84
Zr	<LOD	0,01	<LOD	0,01
Sr	0,04	0,61	0,10	1,11
Rb	<LOD	<LOD	<LOD	0,00
As	1,25	0,37	0,10	0,11
Hg	<LOD	1,44	<LOD	<LOD
Au	<LOD	<LOD	<LOD	0,37
Pb	6,88	1,33	0,41	0,41
W	0,06	0,34	<LOD	0,35
Zn	<LOD	0,02	<LOD	<LOD
Cu	0,03	0,01	0,01	<LOD
Ni	0,02	<LOD	<LOD	<LOD
Co	0,01	<LOD	<LOD	<LOD
Fe	0,14	0,26	0,56	0,67
Mn	0,03	0,06	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	0,02
Ti	<LOD	0,02	0,06	0,07
Ca	4,58	5,71	13,53	11,60
K	0,28	0,27	0,48	0,52
Al	0,72	0,70	0,81	1,17
P	0,41	4,16	0,12	6,55
Si	2,81	2,38	3,33	4,57
Cl	1,40	0,69	0,46	0,46
S	18,13	25,06	13,62	13,01
Mg	0,92	<LOD	<LOD	<LOD

No se detectan Sb, Cd, Pd, Mo, Nb, Se, Bi ni V.

Tabla vi. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de pigmentos en pintura del retablo de Santa Margarita de Portaspana, en el Museo Diocesano Barbastro-Monzón. Resultados, en porcentaje. Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. *Bal*: suma de elementos con número atómico inferior al magnesio (C, H, N, Na). SS: figura de san Sebastián en el retablo de santa Margarita de Portaspana.

Coordenadas desde la esquina inferior izquierda de la pintura de cada figura.

Cuadro	Santa Margarita de Portaspana																
X	113	106	103	96	71	27	21	47	63	57	74	65	67	28	46	110	106
Y	97	97	97	97	97	97	83	83	83	83	64	37	37	38	38	38	8,00
	SS	SS	SS	SS	Virgen	Virgen	Papa	Virgen	Virgen	Virgen	Niño	Virgen	Virgen	Papa	Virgen	SS	SS
Detalle	Gorro	Oro	Pardo		Aureola	Manto	Mejilla	Árbol	Mejilla	Aureola	Colgante	Manto			Cojín	Manto	Zapato
Color	Rojo	Oro	Pardo	Azul claro	Oro	Azul oscuro	Carne	Verde	Carne	Rojo	Rojo	Azul	Blanco	Morado	Rojo	Verde	Rojo
Ba	0,01	<LOD	<LOD	0,02	<LOD	0,01	0,01	0,01	0,04	<LOD	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04	<LOD	0,04
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,01	<LOD
Ag	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bal	77,81	71,05	70,72	72,65	68,61	66,62	68,92	69,50	67,91	71,14	64,37	56,14	67,35	65,52	66,14	72,28	61,93
Sr	0,07	0,08	0,09	0,09	0,10	0,12	0,08	0,13	0,07	0,06	0,07	0,04	0,05	0,08	0,07	0,07	0,03
Rb	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
As	0,71	0,02	2,14	1,00	0,01	2,14	1,18	0,97	1,49	0,01	0,54	0,28	1,48	1,53	1,60	0,42	1,48
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,03	<LOD	0,03	0,34	0,87	<LOD	<LOD	0,05	<LOD	<LOD	0,96
Au	<LOD	0,75	<LOD	<LOD	0,41	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,29	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	3,34	0,03	0,04	5,01	0,03	0,08	6,06	0,26	8,62	0,04	2,50	9,38	9,51	9,59	10,30	3,58	6,70
W	0,03	0,62	<LOD	0,03	0,36	0,03	0,05	<LOD	0,04	0,37	0,22	0,05	0,04	<LOD	<LOD	0,02	0,26
Zn	<LOD	<LOD	0,01	<LOD	<LOD	0,00	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,01	0,01	<LOD	0,04
Cu	0,02	<LOD	<LOD	0,00	<LOD	<LOD	0,01	0,00	0,01	<LOD	<LOD	12,90	0,02	0,02	0,03	5,53	0,03

Tabla vii. Composición elemental mediante pXRF, en método *mining*, de pigmentos en diversas obras de arte en el Museo Diocesano Barbastro-Monzón. Resultados, en porcentaje. Tiempo de medida, superior a 1 minuto. <LOD: por debajo del límite de detección del equipo. *Bal*: suma de elementos con número atómico inferior al magnesio (C, H, N, Na). SMP: Santa Margarita de Portaspaña. SS: figura de san Sebastián en el retablo de santa Margarita de Portaspaña. SMV: san Miguel de Vio. CT: calvario de Tamarite. SMG: san Miguel de Graus. AC: azote de Cristo. SAA: san Antonio Abad. CRB: crismón de Barbastro. SCS: san Cristóbal de Santaliestra. ARV: ábside románico de Villamana. FB: frontal de Buira.

Número	4801	4803	4816	4841	83	102	103	373	865	1083	1099	1134	1143	1144	1145	1146	1147	1149
Cuadro	SMP	SMP	CRB	SMV	CT	SMG	SMG	AC	SAA	CRB	SCS	ARV	FB	FB	FB	FB	FB	FBa
X	96	27		36	32	18	17	37	10	Arriba, izda.	61, desde la izda.	Junto a torre roja: a las cinco estrellas	Trono parte izda.	Fondo a la izda. abajo	Lado dcho. cenefa arriba punto	Lado dcho. cenefa abajo centro	Lado dcho. capilleta abajo centro	Hombro abad figura central
Y	97	97		7	84	40	33	35	85	izda.								
Detalle	SS			Ángel fucsia	Cielo	Cielo	Cielo	Prado	Codo santo izda.	Vertical dentro	Campo							
Color	Azul claro	Azul oscuro	Azul	Fucsia	Azul	Azul oscuro	Azul claro	Verde	Verde	Azul	Azul oscuro	Azul	Azul	Azul	Azul oscuro	Azul claro	Azul	Azul claro
Ba	0,015	0,007	0,041	0,039	0,052	0,031	0,017	0,014	<LOD	0,06	<LOD	<LOD	<LOD	0,372	<LOD	<LOD	0,005	<LOD
Sn	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,049	<LOD	<LOD	0,894	<LOD	0,002	0,003	0,016	0,013	0,003	0,087
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,008	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,003
Bal	72,65	66,616	64,644	73,947	65,07	72,5	72,262	80,29	79,866	62,237	77,436	74,313	70,933	84,383	72,233	78,106	80,012	71,487
Sr	0,086	0,122	0,044	0,066	0,044	0,098	0,102	0,063	0,029	0,042	0,091	0,016	0,031	0,045	0,038	0,023	0,017	0,028
Bi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
As	0,997	2,136	0,179	0,522	1,568	0,803	0,843	0,726	0,538	1,245	0,012	0,527	0,227	<LOD	0,386	0,102	0,096	0,338
Hg	<LOD	<LOD	<LOD	0,002	0,002	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,002	<LOD	0,004	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	5,012	0,075	1,622	3,391	9,782	3,7	3,86	3,979	2,36	6,875	0,037	2,855	0,022	0,028	0,019	0,007	0,144	0,018

W	0,032	0,027	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,033	0,026	0,056	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	<LOD	0,003	<LOD	0,008	0,656	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,004	<LOD	<LOD	<LOD	0,004	0,018	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004
Cu	0,004	<LOD	<LOD	0,96	0,016	0,063	0,083	0,016	0,008	0,026	0,473	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,018	<LOD	<LOD	<LOD	0,015	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,015	<LOD	<LOD	0,012	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Fe	0,024	0,196	<LOD	0,332	0,072	0,152	0,066	0,062	0,077	0,142	0,752	0,181	0,147	1,044	0,12	0,068	0,131	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	
Mn	0,016	<LOD	<LOD	0,075	0,017	0,036	0,02	0,024	<LOD	0,033	0,092	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,009	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,006	<LOD	0,067	0,43	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,003	
V	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,007	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Ti	<LOD	0,034	0,041	0,39	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,008	<LOD	0,048	0,201	0,028	1,766	0,018	0,02	0,02	0,028	0,028	0,02	0,02	0,028	
Ca	1,383	13,418	24,575	6,981	1,846	3,557	2,37	3,646	2,232	4,575	7,636	10,326	10,886	3,952	11,598	8,51	6,26	11,686	11,686	6,26	6,26	11,686	
K	0,035	0,214	0,322	0,139	0,311	0,06	0,048	0,385	0,165	0,282	0,422	0,092	0,238	0,066	0,21	0,104	0,309	0,213	0,213	0,309	0,213	0,213	
Al	0,387	0,344	0,492	0,093	0,622	0,367	0,207	0,518	0,311	0,722	0,685	0,283	0,865	0,727	0,348	0,123	0,481	0,681	0,681	0,481	0,681	0,681	
P	0,495	0,055	<LOD	<LOD	0,107	0,512	0,475	0,486	0,257	0,488	0,407	0,589	0,758	0,016	0,143	0,032	0,132	0,163	0,163	0,132	0,163	0,163	
Si	1,444	1,437	1,607	0,469	2,493	1,438	1,438	1,34	1,952	1,455	2,676	1,554	2,501	2,256	1,294	0,642	1,841	1,871	1,871	0,642	1,841	1,871	
Cl	0,695	0,124	0,484	0,859	0,436	0,317	0,361	0,292	0,498	1,401	0,256	0,531	0,119	0,108	0,094	0,093	0,322	0,112	0,112	0,094	0,322	0,112	
S	16,087	13,648	4,554	12,226	16,161	16,145	17,231	6,722	11,427	18,126	7,879	7,951	13,033	3,8	12,883	12,151	9,781	13,174	13,174	12,883	12,151	13,174	
Mg	0,625	1,542	<LOD	<LOD	<LOD	0,792	<LOD	0,748	<LOD	0,464	0,924	<LOD	0,37	<LOD	0,595	<LOD	0,434	<LOD	<LOD	0,595	<LOD	<LOD	

No se detectan Sb, Pd, Ag, Mo, Ag, Nb, Zr, Rb, Se ni Au.

DISCUSIÓN

Aerinita y lapislázuli

El análisis mediante pXRF de las muestras de aerinita (tabla 1) presenta un contenido elemental que, con las limitaciones de la técnica, es compatible con las fórmulas que se muestran en la introducción. Es evidente la ausencia de cobalto y de cobre, salvo alguna muestra donde el análisis presenta valores de menos de 0,02 % en el segundo elemento. Dados los bajos valores de cobre, se puede considerar que la aerinita prácticamente no lo contiene. Destaca la presencia de manganeso en algunas muestras, todas procedentes de la misma cantera. Su presencia fue señalada en la aerinita de Saint-Pandelon (Azambre y Monchoux, 1988); los mismos autores también señalan indicios de este elemento en una muestra de Tartareu, pero no en las de Juseu, Caserras y Ourika (Marruecos).

La figura 7 muestra las correlaciones entre los diferentes elementos. Hay una relación positiva entre zinc, níquel, hierro y manganeso; cromo y vanadio, y aluminio y silicio. Es interesante la relación entre el fósforo y los metales, y entre azufre y estroncio.

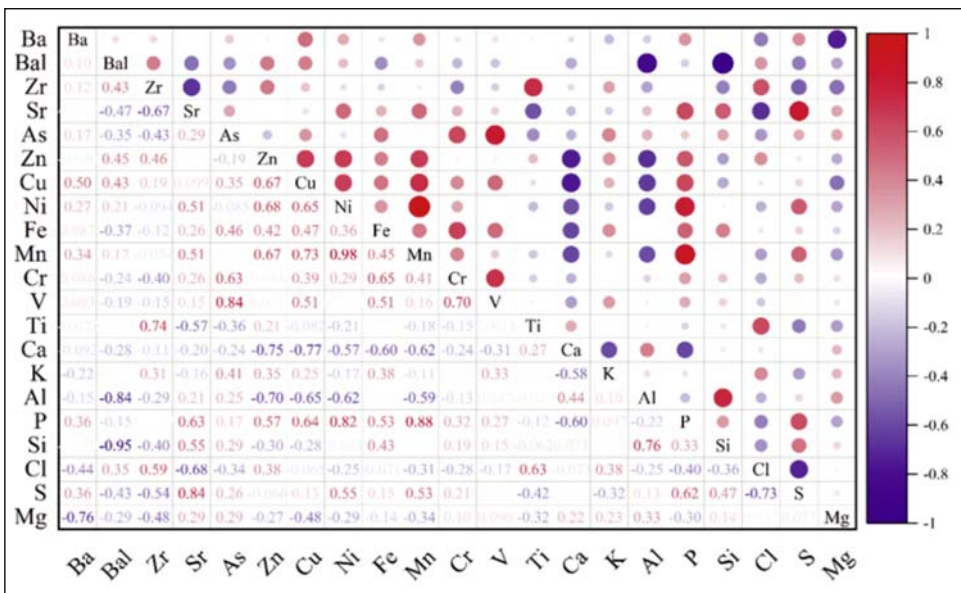


Fig. 7. Correlaciones entre elementos en muestras de aerinita del presente artículo. (Correlaciones positivas, en rojo; negativas, en azul)

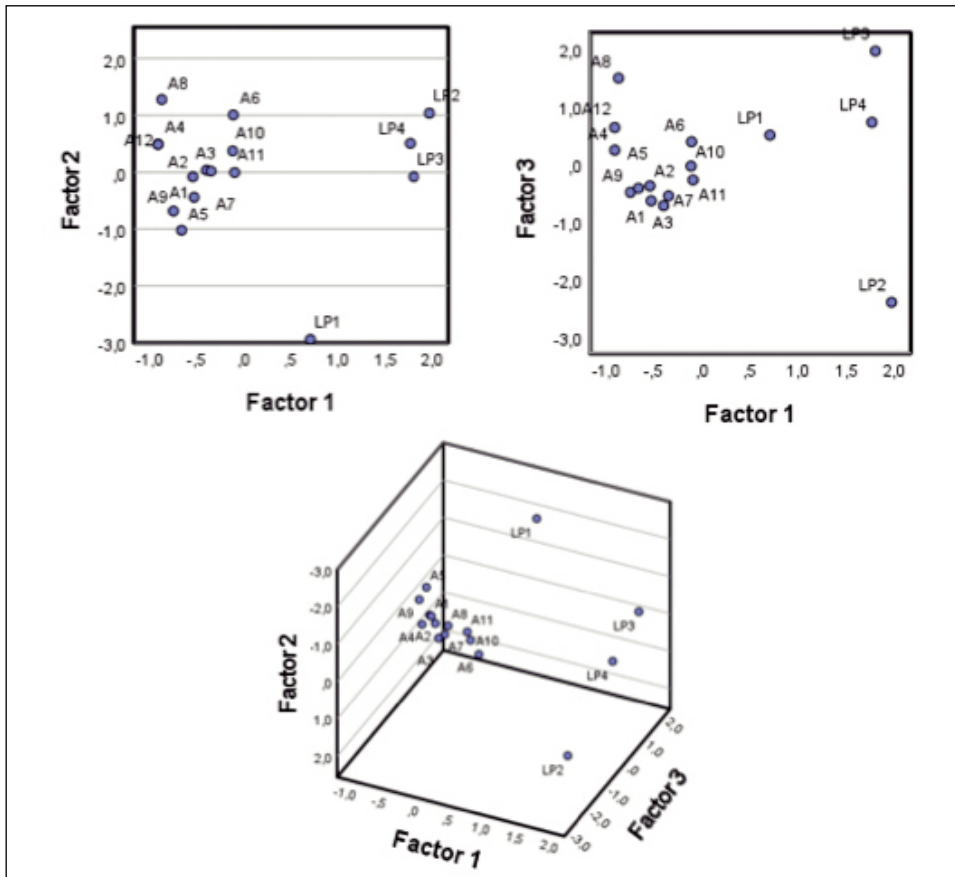


Fig. 8. Diagrama de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF de las muestras de aerinita (A) y lapislázuli (L). LP1 es la muestra de origen chileno. Se observa la diferencia entre ambos.

En los resultados del análisis mediante pXRF sobre las muestras de lapislázuli (tabla II) tampoco se detecta cobalto y la presencia de cobre es menor del 0,01 %. Se aprecian diferencias entre el lapislázuli afgano y el chileno, pero no son relevantes a efectos de este artículo. La figura 8 muestra el diagrama de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF de las muestras de aerinita (A) y lapislázuli (L), donde se observa la diferencia entre ambos. Aparentemente, serviría para discriminar la presencia de los dos pigmentos, aunque la presencia del segundo se considera improbable en el Alto Aragón medieval.

La aplicación de esta información a diferentes materiales muestra, por un lado, la utilidad de la técnica, algo que es suficientemente conocido, y por otro, permite avanzar en el conocimiento de los pigmentos utilizados. Evidentemente, sería interesante realizar más análisis con técnicas más resolutivas en algunos casos.

Cerámicas de Montearagón

La tabla III presenta los resultados para unos restos de cerámicas procedentes de una escombrera reciente en las inmediaciones del castillo de Montearagón. El nivel de plomo es el correspondiente al vidriado de estas cerámicas mediante aplicación de sulfuro de plomo y posterior vidriado (ausente en el canto). La cerámica azul de la figura 3 muestra ausencia de cobre y presencia de cobalto. Es interesante el nivel de níquel detectado, que señala como posible origen del pigmento la mina de San Juan de Plan. Aunque los niveles de estos elementos son inferiores en la otra pieza con trazos azules, también se puede admitir el uso de este pigmento.

Capiteles de la Sala de Doña Petronila

En los capiteles de la Sala de Doña Petronila del Museo de Huesca (fig. 4, tabla II), es general la presencia de cobre. En los verdes se puede relacionar con malaquita y en el azul con azurita. Probablemente, no hace falta un análisis más sofisticado en busca de aerinita. Por lo demás, no hay cobalto y la presencia general de plomo sugiere el posible uso de una base con este elemento.

Crismón del Museo Diocesano Barbastro-Monzón

El crismón de la catedral de Barbastro (fig. 5, tabla III) sirve a modo de calibración de la hipótesis, dada la existencia de un análisis detallado mediante microscopía óptica, espectroscopía IR y microscopía electrónica de barrido / análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (MEB / EDX) (Parra, 2011). A la vista de los resultados obtenidos mediante pXRF, el pigmento rojo se puede asignar al uso de cinabrio; el dorado presenta oro e incluye adicionalmente hierro, lo que es interesante, y el pardo sugiere el uso de una tierra con hierro.

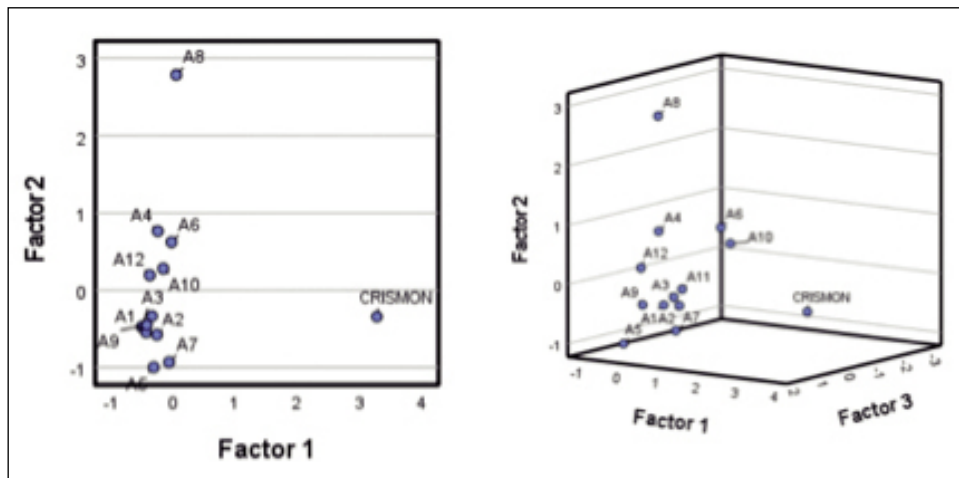


Fig. 9. Diagramas de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF de las muestras de aerinita (A) y el azul del crismón de Barbastro.

En el azul el mencionado trabajo realiza un estudio por capas: en la 3, desde la base, se determinan malaquita, azurita y clorocarbonato de cobre (Si, Cl, Ca, Cu [Al, K, Fe]), y en la 5, albayalde y aerinita (Pb, Si, Al, Ca [Na, Mg, Cl]). El estudio deduce que la capa 5 es un repintado ante un viraje de azurita a malaquita en la 3. En el presente artículo los valores de cobre, cobalto y níquel están en las trazas. Posiblemente, corresponden a la capa 3 de la muestra MBM1. Pero la ausencia significativa de estos elementos serviría para sugerir la presencia del uso de aerinita determinable por pXRF. Y la presencia de cobalto y níquel es también interesante.

Para ver la relación entre el mineral y el azul del crismón se ha hecho un análisis de componentes principales (fig. 9), en el que se observa un cierto distanciamiento entre el análisis del azul del crismón y las aerinitas. Dentro de estas, la número 8 se diferencia de las restantes.

Una de las preguntas que se ha planteado es la posibilidad de que se hubiera utilizado lapislázuli en el crismón de Barbastro. Aunque difícil de conseguir y, por tanto, caro, sin embargo se usó en la Edad Media (Frison y Brun, 2016), especialmente en objetos de gran valor simbólico.

Realizando el mismo tipo de análisis estadístico en los elementos comunes con datos numéricos de las muestras anteriores (fig. 10), se observa que

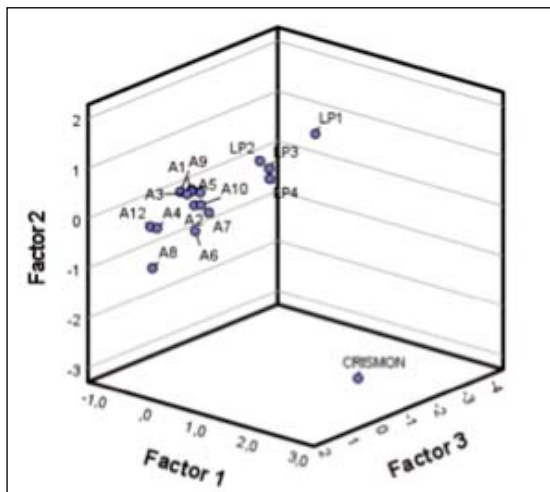


Fig. 10. Diagrama de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF de las muestras de aerinita (A), lapislázuli (L) y el azul del crismón de Barbastro.

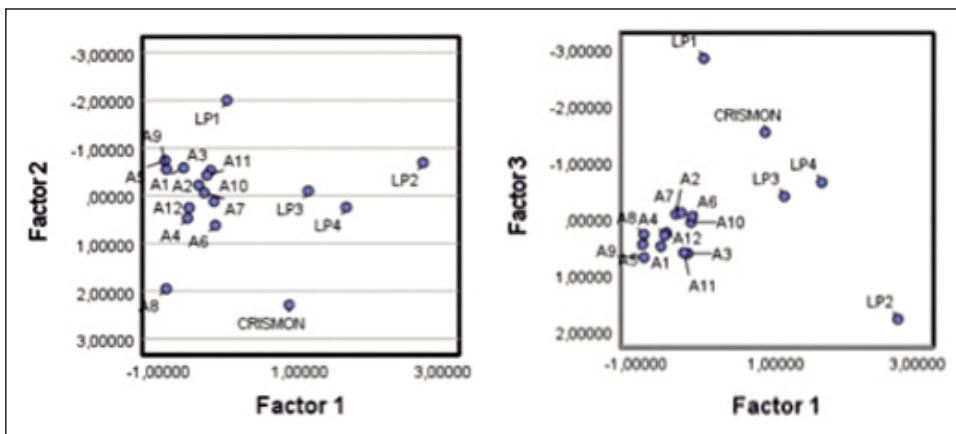


Fig. 11. Diagramas de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF de las muestras de aerinita (A), lapislázuli (L) y el azul del crismón de Barbastro (aplicados solo a Ba, *bal*, Sr, Cu, Fe, Mn, Ti, Ca, K, Al, P y Mg).

las diferencias entre la muestra del crismón y las de lapislázuli son mayores que entre las de aerinita y las de lapislázuli.

Para profundizar en esta posibilidad, se ha realizado un nuevo análisis estadístico, dejando solo bario, *bal*, estroncio, cobre, hierro, manganeso,

titanio, calcio, potasio, aluminio, fósforo y magnesio y renormalizando al 100 % (fig. 11). Se mantiene la diferencia con la aerinita y se acerca al lapis-lázuli. Pero no es fácil concluir que se trate del segundo; probablemente, es el resultado de la mezcla de pigmentos, de los tratamientos para su refinado y, además, de la posibilidad de una restauración moderna. Desde luego, el crismón es muy interesante y merece un estudio analítico más completo.

El retablo de Santa Margarita de Portaspana

A partir de esta información se aborda el estudio del retablo central de Santa Margarita de Portaspana (fig. 6, tabla VI). Las aureolas presentan oro. Los rojos tienen una composición variable. Aparece mercurio en la mejilla de la Virgen, en el colgante de coral del Niño y en el zapato rojo. En el cojín de la Virgen (X: 46 cm, Y: 38 cm) y el gorro rojo de san Sebastián (113,97) no hay mercurio, y es posible que se trate de litargirio o minio. La presencia de plomo en algunas zonas puede ser consecuencia de una base general de plomo o de mezclas en la paleta del pintor. En los verdes el manto de san Sebastián presenta cobre, mientras que no aparece en el color oscuro del árbol (47,83), tras la Virgen. En los azules también la situación es compleja: no hay cobalto; el azul del manto de la Virgen (65,37) presenta cobre y se puede achacar al uso de azurita, mientras que el azul del fondo de la tabla de san Sebastián no lo presenta. En este último caso, sería interesante realizar un análisis con técnicas más precisas.

Otras piezas del Museo Diocesano Barbastro-Monzón

Como ya se ha señalado, a la vista de los resultados de la tabla de santa Margarita se decidió recopilar la información recogida en un estudio más detallado de piezas de este museo. La tabla VII presenta los resultados de las zonas verdes y de las azules. Sin entrar en un estudio detallado, hay una presencia general de plomo, arsénico y azufre. En el conjunto hay zonas pintadas cuyos verdes o azules se pueden asociar con pigmentos de cobre, como el prado verde (37,35) del azote de Cristo, pero en otras varias no aparece. Tampoco cobalto, salvo el caso ya comentado del crismón de Barbastro.

Se ha realizado un análisis de componentes principales entre el conjunto de muestras de la tabla VII y los datos de la aerinita de la tabla I. Los resultados se presentan en la figura 9.

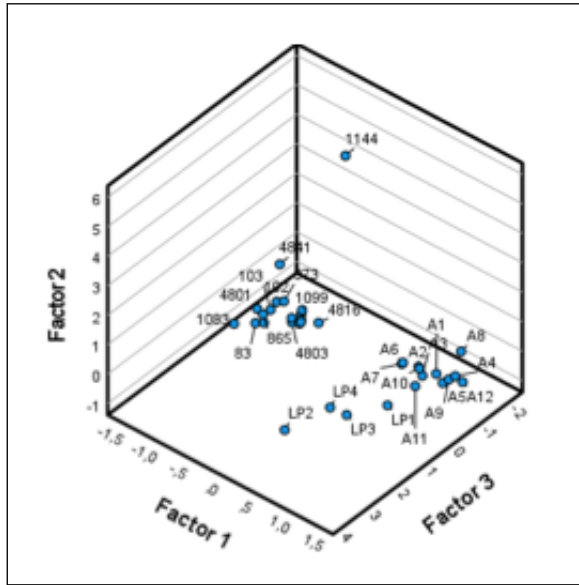


Fig. 13. Diagrama de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF de muestras de aerinita (A) y pigmentos azules en diversas piezas del Museo Diocesano Barbastro-Monzón.

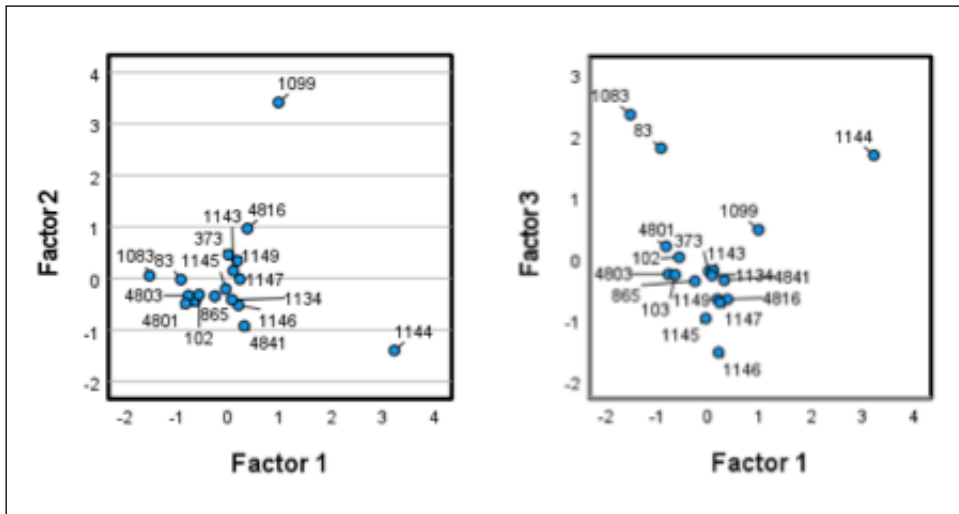


Fig. 14. Diagrama de componentes principales (factores 1 y 2 y factores 1 y 3) entre los datos obtenidos mediante pXRF en diversas piezas del Museo Diocesano Barbastro-Monzón.

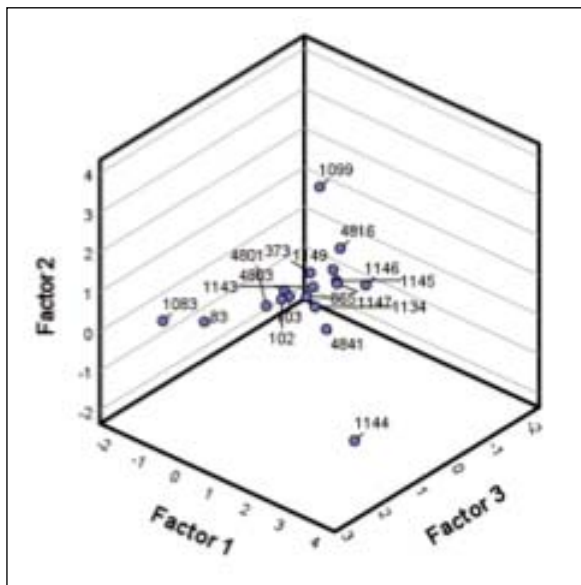


Fig. 15. Diagrama de componentes principales entre los datos obtenidos mediante pXRF en los pigmentos azules de diversas piezas.

la muestra n.º 1144 con los mismos criterios, llaman la atención los contenidos de zinc, cromo y titanio (factor 1) y de bario (factor 2). La figura 15 muestra ambas singularidades.

La tabla VIII presenta los resultados numéricos de la matriz de la figura 15.

La coloración azul de la muestra n.º 1099 puede deberse a sus contenidos en vanadio y cobre, por más que la suma de estos elementos se encuentre por debajo del 5%. Las muestras n.º 1144 y n.º 1099 comparten contenidos en estaño bajos, pero del mismo orden ($0,88 \pm 0,01\%$), lo que sugiere una contaminación común, bien por casiterita (tradicionalmente utilizada como opacificante, para comunicar aspecto perlado), bien por óxido de estaño (púrpura de Cassius, usada en pintura al óleo desde el siglo XVII). Respecto a los contenidos conjuntos de plomo y estaño de estas y otras muestras, deberían ser referidos a contaminación por amarillo de estaño-plomo (Pb_2SnO_4), *genuli*, utilizado desde la Edad Media hasta el siglo XVIII para verdear los azules. ¿Es original o una antigua restauración?

CONCLUSIONES

Es evidente el interés y la complejidad de la identificación de pigmentos usados sobre cuadros, estatuas y cerámicas antiguas. Como en otras materias (ámbar, estaño), es muy probable que el comercio de pigmentos fuera más antiguo y extenso de lo sospechado. Sin embargo, dada la presencia en el Alto Aragón de afloramientos de tres de los cuatro cromóforos inorgánicos azules (azurita, cobalto, aerinita y lapislázuli), se permite pensar en la utilización de materias primas locales. Evidentemente, el último no lo es.

En el caso de la utilización de aerinita, raro mineral pirenaico ribagorzano, su detección es costosa desde el punto de vista económico y técnicamente complicada, e implica la toma de muestras. La utilización de un equipo portátil de fluorescencia de rayos X en diversas obras antiguas de arte altoaragonesas, además de ofrecer información sobre algunos de los pigmentos, permite un estudio sobre los posibles azules (lapislázuli, azurita, aerinita y cobaltina), tres de los cuales pueden ser definidos como de carácter local.

La utilización del pXRF permite detectar la presencia de cobre y cobalto. El primero, junto con la malaquita, aparece en numerosas obras de arte, pero sus yacimientos desbordan el ámbito pirenaico. Minerales de cobalto se han utilizado profusamente en cerámica, donde cabe recordar el *redescubrimiento* de la porcelana en Europa, en Meissen, a inicios del siglo XVIII, y la importancia de la mina de San Juan de Plan, que merece un trabajo profundo.

El uso de la aerinita como pigmento azul puede ser más amplio de lo conocido. Debería sospecharse por la ausencia de cobre y cobalto. Sin embargo, la técnica tiene sus límites, ya que los diversos autores usaban mezclas de pigmentos, amén de otros productos, en sus obras.

La técnica utilizada favorece también que sospechemos la presencia de restauraciones con pigmentos modernos. Por supuesto, en muchas piezas, como en el crismón de Barbastro, sería bueno analizar más en profundidad los pigmentos. Como siempre, hacen falta más estudios sobre nuestro rico patrimonio.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la diócesis de Barbastro el permiso para estudiar el crismón, el retablo de Santa Margarita de Portaspana y el resto de las piezas. El trabajo fue financiado por una ayuda del Centro de Estudios del Somontano de Barbastro. Las muestras de la aerinita fueron donadas por Rosa Torreano, de la Dirección de Minas del Servicio Provincial de Industria del Gobierno de Aragón en Huesca. José Miguel Pesqué proporcionó la cita en la cartuja de las Fuentes. Muestras de lapislázuli fueron donadas por Francisco Javier Cuchí, en ese momento Encargado de Negocios. El equipo pXRF empleado fue financiado con una Beca Leonardo a Investigadores y Creadores Culturales 2019 de la Fundación BBVA, si bien esta no se responsabiliza de las opiniones, los comentarios y los contenidos vertidos en este artículo, los cuales son total y absoluta responsabilidad de sus autores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aceto, M., E. Calà, S. Cantamessa, A. Agostino, G. Fenoglio, V. Capra y G. Brun (2019). From the Pyrenees to the Alps: Evidence of the use of aerinite on XII century fresco paintings at Novalesa abbey (Piemonte). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 25: 15-24.
- Aragonés, E. (2017). Un epistolario inédito de Lucas Mallada: las cartas a Luis Mariano Vidal y Carreras (1873-1902). *Treballs del Museu de Geologia de Barcelona*, 23: 27-102.
- Ávila, A. de (2013). Las pinturas románicas de San Martín de Elines (Santander). *De Arte*, 12: 27-40.
- Azambre, B., y P. Monchoux (1988). Précisions minéralogiques sur l'aérinite: nouvelle occurrence à Saint-Pandelon (Landes, France). *Bulletin de Minéralogie*, 111 (1): 39-47.
- Besteiro, J., M. Lago y A. Pocoví (1982). Observaciones sobre una mineralización de aerinita, asociada a rocas ofíticas del Pirineo leridano. *Boletín Español de Mineralogía*, 5: 43-53.
- Besteiro, J., M. Lago, A. Pocoví, J. Bastida, J. M. Amigó y R. Moliner Álvarez (1985). Nuevos datos mineralógicos sobre un inclasificado aluminosilicato, "Aerinita", y consideraciones sobre su atribución al grupo de las Ceolitas. *Acta Geologica Hispanica*, 20 (3/4): 217-266.
- Calvo, M. (2008). *Minerales de Aragón*. Prames. Zaragoza. 463 pp.
- Calvo, M. (2017). Aerinita, la piedra azul del Pirineo. *Naturaleza Aragonesa*, 34: 63-68.
- Calvo, M., J. Besteiro, E. Sevillano y A. Pocoví (1988). *Minerales de Aragón*. Mira. Zaragoza. 142 pp.

- Calvo Ruata, José Ignacio (dir. cient.) (2018). *Fray Manuel Bayeu: cartujo, pintor y testigo de su tiempo*. Diputación Provincial de Huesca. Huesca. 301 pp.
- Campuzano, M., A. Carreras, À. Comella y À. Masalles (2010). Noves aportacions per a l'estudi de la *Majestat Batlló*: identificació i caracterització de la policromia subjacent. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 11: 13-31.
- Castiñeiras, M. (2008). Entorn als orígens de la pintura romànica sobre taula a Catalunya: els frontals d'Urgell, Ix, Esquiús i Planès. *Butlletí del Museu Nacional d'Art de Catalunya*, 9: 15-41.
- Clark, R. J., R. R. Hark, N. Salvadó, S. Butí y T. Pradell (2010). Spectroscopy study of mural paintings from the Pyrenean Church of Saint Eulàlia of Unha. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (11): 1418-1424.
- Constantini, I., K. Castro y J. M. Madariaga (2018). Portable and laboratory analytical instruments for the study of materials, techniques and environmental impacts in mediaeval mural paintings. *Analytical methods*, 10 (40): 4854-4870.
- Crespi, A., O. Vallcorba, I. Šics y J. Rius (2019). First identification and compositional study of brown aerinite directly on polished thin-sections by synchrotron through-the-substrate microdiffraction. *European Journal of Mineralogy*, 31 (5-6): 999-1005.
- Daniel, F., A. Mounier y B. Laborde (2008). Pigment aerinite as a sign of artist circulation through Pyrenees in the mediaeval period. En *V Congresso Nazionale di Archeometria "Scienza e Beni Culturali"*: 26-29. Siracusa.
- Edwards, H. G. M., F. Rull, P. Vandenabeele, E. M. Newton, L. Moens, J. Medina y C. García (2001). Mediaeval Pigments in the Monastery of San Baudelio, Spain: A Raman Spectroscopic Analysis. *Applied Spectroscopy*, 55/1: 71-76.
- Frison, G., y G. Brun (2016). Lapis lazuli, lazurite, ultramarine "blue", and the colour term "azure" up to the 13th century. *Journal of the International Colour Association*, 16: 41-55.
- Frost, R. L., R. Scholz y A. López (2015). Infrared and Raman spectroscopic characterization of the carbonate bearing silicate mineral aerinite: Implications for the molecular structure. *Journal of Molecular Structure*, 1097: 1-5.
- Garrido, J. (1942). Sur l'aérinite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 72 (7-9): 401-407.
- Ibáñez-Insa, J., N. Oriols, J. J. Elvira, S. Álvarez y F. Plana (2012). Heat alteration of the blue pigment aerinite: Application to Sixena's Romanesque frescoes. *Macla*, 12: 46-47.
- Kovalev, I., A. S. Rodler, C. Brøns y T. Rehren (2023). Making and working Egyptian blue: A review of the archaeological evidence. *Journal of Archaeological Science*, 153: 105772.
- Mallada, L. (1878). *Descripción física y geológica de la provincia de Huesca. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España*, [VI]. Imprenta y Fundación de Manuel Tello. Madrid. 439 pp., 2 lám. pleg. Edición facsímil, con prólogo de José M. Ríos, Huesca, IEA (Rememoranzas, 4), 1990.

- Moulin, J. (2018). Sainte-Chapelle, vestiges de polychromie sur les porches haut et bas. *Bulletin Monumental*, 176 (1): 59-62.
- Nihtianova, D., U. Kolb, J. Li e I. Queralt (2004). TEM Investigation of aerinite, compared with synchrotron and X-Ray powder diffraction data. *Acta Crystallographica*, 60: s44.
- Pagès, M. (2013). Les pintures murals romàniques de Sant Martí Sescorts. *Miscel·lània litúrgica catalana*, 21: 81-113.
- Palet, A., y J. de Andrés (1991). La aerinita como pigmento azul: naturaleza, uso y estabilidad. *Acta historica et archaeologica mediaevalia*, 11: 475-483.
- Palet, A., y J. de Andrés (1992). The identification of aerinite as a blue pigment in the Romanesque frescoes of the Pyrenean region. *Studies in Conservation*, 37 (2): 132-136.
- Parra, E. (2011). *Análisis químico de una muestra de policromía sobre piedra de un crismón*. Museo Diocesano Barbastro-Monzón. Larco Química y Arte, S. L. Inédito. 7 pp.
- Pérez-Arategui, J., C. Pardos, J. L. Abad y J. R. García (2013). Microcharacterization of a natural blue pigment used in wall paintings during the Romanesque period in northern Spain. *Microscopy and Microanalysis*, 19 (6): 1645-1652.
- Porta, E., A. Palet y E. Guillaumet (1990). Le Bleu aérinte: un pigment méconnu en peinture murale romane: 534-538. *Proceedings ICOM-CC Conference*, vol. 2. The Getty Conservation Institute. Los Ángeles.
- Prieto, M. P., F. Alonso, R. Casal y F. Acuña (2017). Cerámica de lujo medieval en dos castillos de la mitra compostelana. *Estudios Humanísticos. Historia*, 16: 159-175.
- Rius, J., E. Elkaim y X. Torrelles (2004). Structure determination of the blue mineral pigment aerinite from synchrotron powder diffraction data: The solution of an old riddle. *European Journal of Mineralogy*, 16 (1): 127-134.
- Rius, J., A. Crespi, A. Roig y J. C. Melgarejo (2009). Crystal-structure refinement of Fe³⁺-rich aerinite from synchrotron powder diffraction and Mossbauer data. *European Journal of Mineralogy*, 21 (1): 233-240.
- Salvadó, N., S. Butí, M. A. Aranda y T. Pradell (2014). New insights on blue pigments used in 15th century paintings by synchrotron radiation-based micro-FTIR and XRD. *Analytical Methods*, 6 (11): 3610-3621.
- Salvadó, N., S. Butí, E. Pantos, F. Bahrami, A. Labrador y T. Pradell (2008). The use of combined synchrotron radiation micro-FTIR and XRD for the characterization of Romanesque wall paintings. *Applied Physics A*, 90: 67-73.
- Vidal, L. M. (1882). Yacimiento de la aerinita. *Boletín de la Comisión del Mapa Geológico de España*, 9: 113-121.