

ESTUDI CIENTÍFIC I TÈCNIC DE LES PINTURES MURALS ROMÀNIQUES DE LA VALL DE BOÍ

per

M. FONT I ALTABA **, M. MARSAL I ASTORT ****, A. MORER I MUNT *,
F. PLANA I LLEVAT *** i A. TRAVERIA I CROS ***

Per dur a terme aquesta recerca han col·laborat coordinadament: * Museu d'Art de Catalunya. Excm. Ajuntament de Barcelona. ** Departament de Cristal·lografia i Mineralogia de la Universitat de Barcelona. *** Institut «Jaume Almera» del C.S.I.C. de Barcelona. **** Departament de Metallúrgia de l'ETSEI de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Introducció

A Catalunya l'art romànic, contemporani del naixement de la pròpia nacionalitat, assoleix un paper de primera línia, i presenta un dels conjunts més homogenis de l'Europa occidental.

El procés d'estudi de la pintura romànica catalana s'inicia al començament d'aquest segle quan l'Institut d'Estudis Catalans promou la còpia de les pintures murals de les esglésies del Pirineu, i se'n publiquen els primers estudis com són el de J. Pijoan i el d'Antonio Muñoz.

Des d'aleshores, els estudis sobre les dites obres es multiplicaren. Són estudis basats particularment en l'estil dels artistes, i és que no es conserven documents històrics per a identificar-ne els autors.

Malgrat els nombrosos estudis portats a terme sobre la pintura romànica catalana, restava encara un camí per emprendre: *la recerca científica dels elements materials de les pintures* i, especialment, *l'anàlisi química dels pigments utilitzats*. No hi ha dubte que aquest estudi ajuda al coneixement de les tècniques, les escoles i els autors de les pintures.

Pintures murals romàniques de la vall de Boí

Les esglésies i les pintures murals de la vall de Boí, situades en ple Pirineu com indica el mapa (fig. 1), constitueixen el millor recull dels diferents estils i èpoques d'aquest art: la majoria són conservades al Museu d'Art de Catalunya.

De l'església de Sant Joan de Boí, han estat estudiades mostres de les pintures del mur esquerre, que corresponen a la lapidació de Sant Esteve, concretament als colors vermell, ocre, blanc i negre. En el croquis, situades a les zones assenyalades amb color vermell i el número 1 (fig. 2 i 3).

De l'església de Santa Maria de Taüll, han estat estudiades pintures atribuïdes a dos Mestres; les de l'absis, colors vermell, ocre, blanc, negre, verd i blau, del Mestre de Santa Maria de Taüll, i les del mur de la nau meridional que representen el Judici Final, amb colors vermell, ocre, negre i blanc, del Mestre del Judici Final. En el croquis les dues zones són assenyalades amb vermell i els números 1 i 3 (figs. 4, 5 i 6).

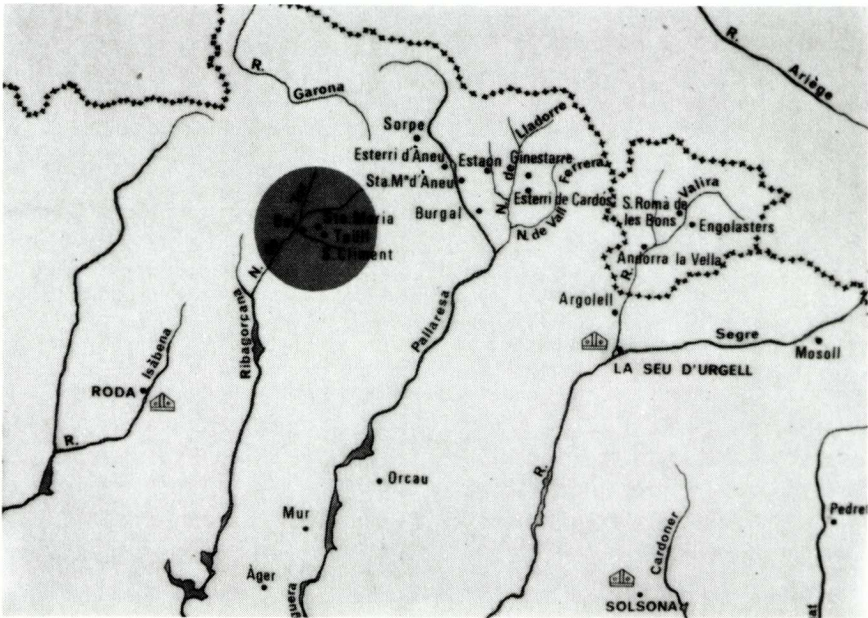


Figura 1

Finalment, de l'església de Sant Climent de Taüll, han estat analitzats els sis pigments de les pintures de l'absis, concretament del Pantocràtor, atribuïdes al Mestre de Taüll, del primer quart del segle XII, colors vermell, ocre, negre, blanc, verd i blau. Corresponen a la zona vermella del croquis assenyalada amb el número 1 (figs. 7 i 8).



Figura 3

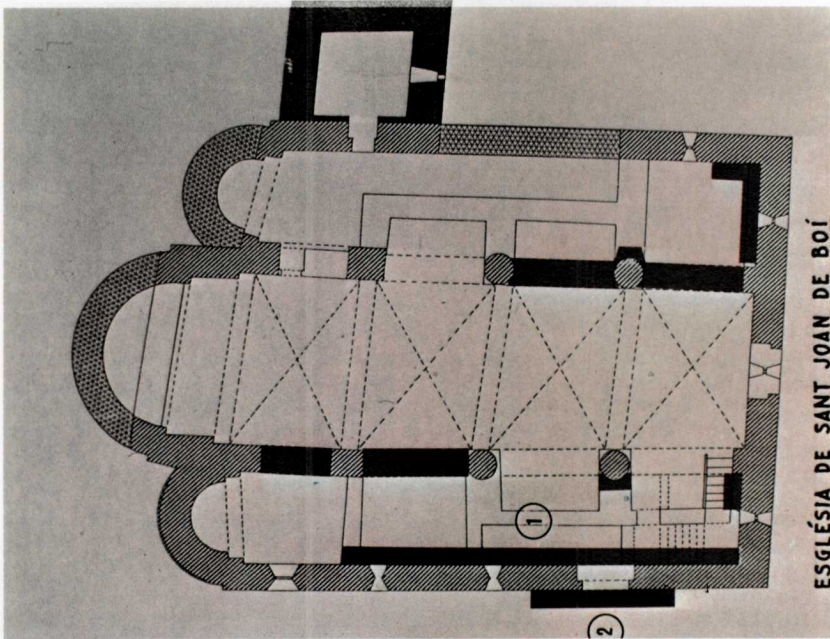


Figura 2



Figura 5

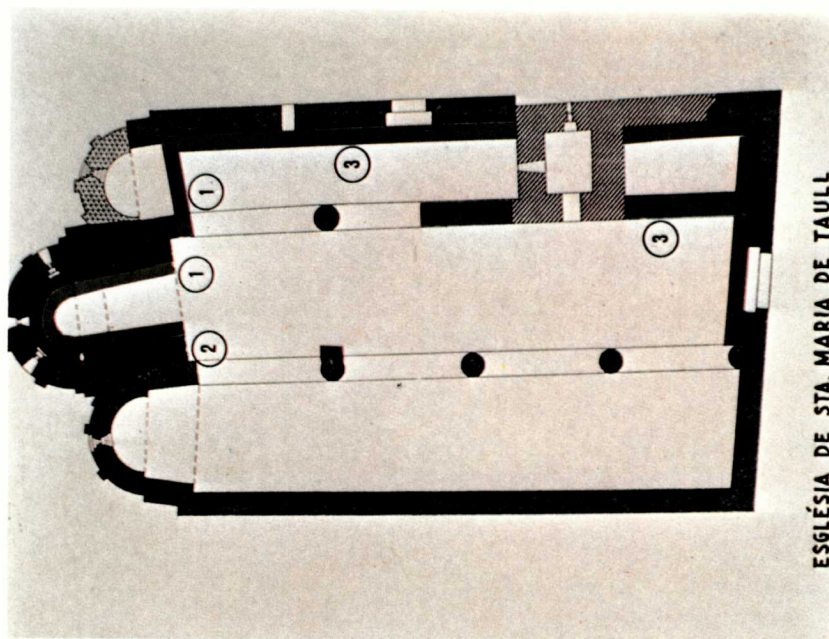


Figura 4



Figura 6

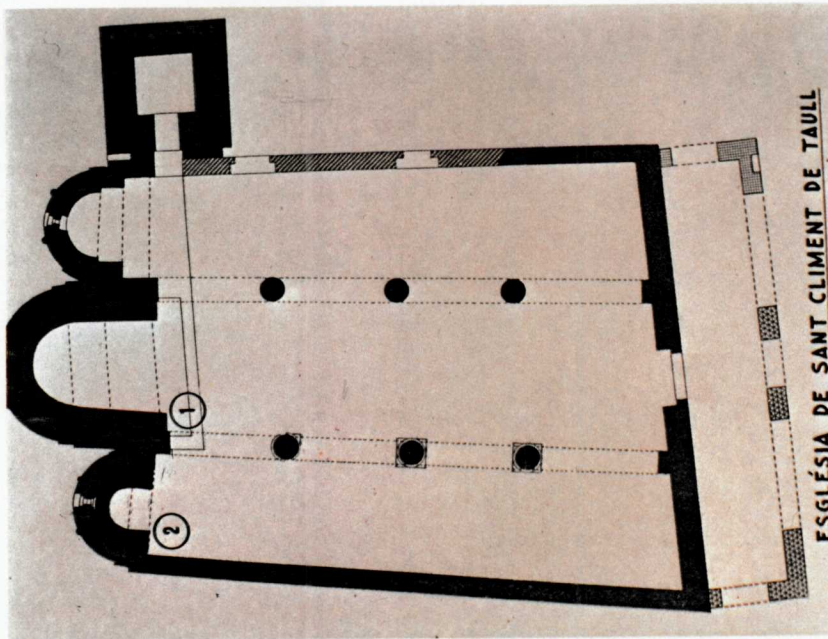


Figura 7



Figura 8

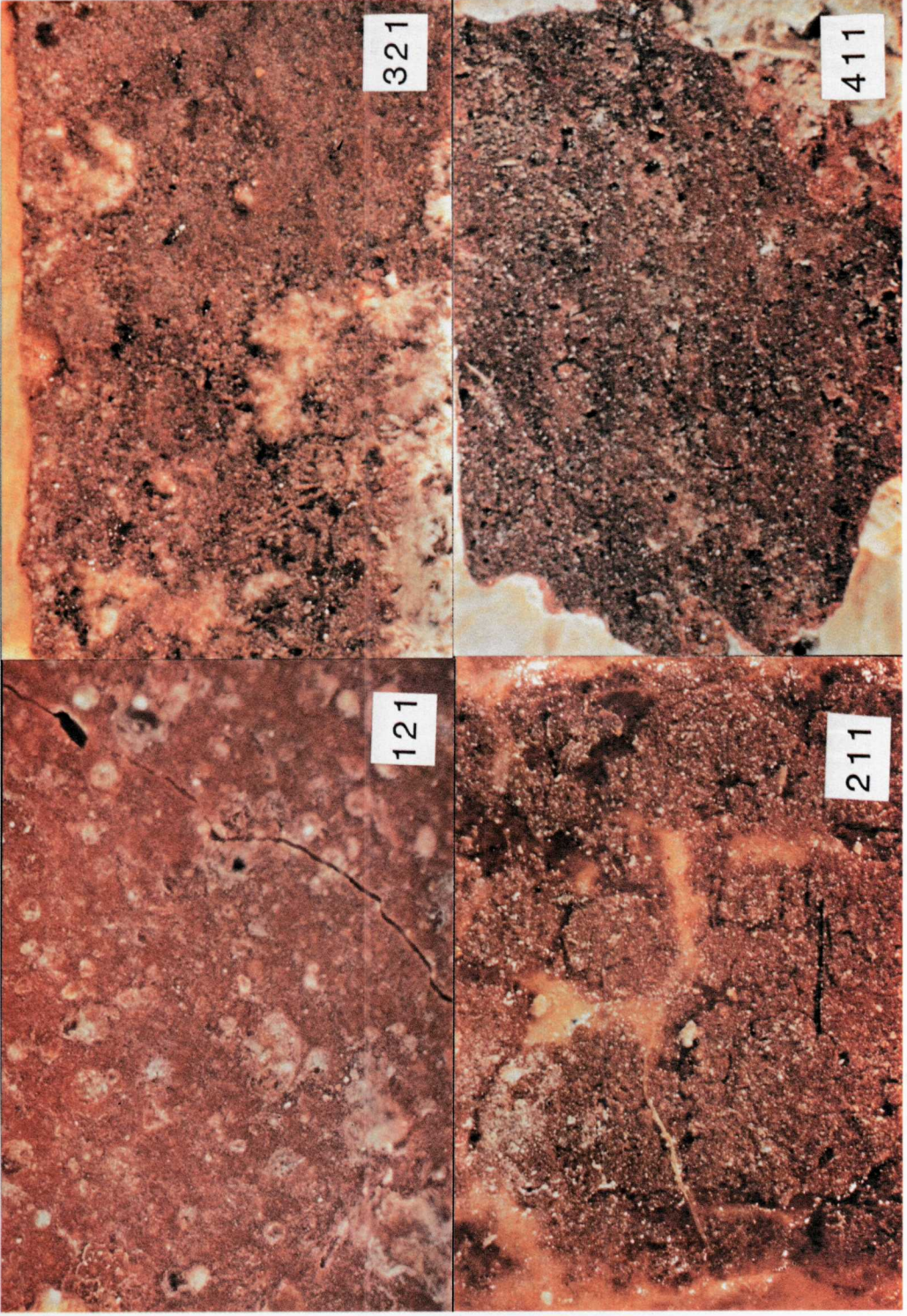


Figura 9

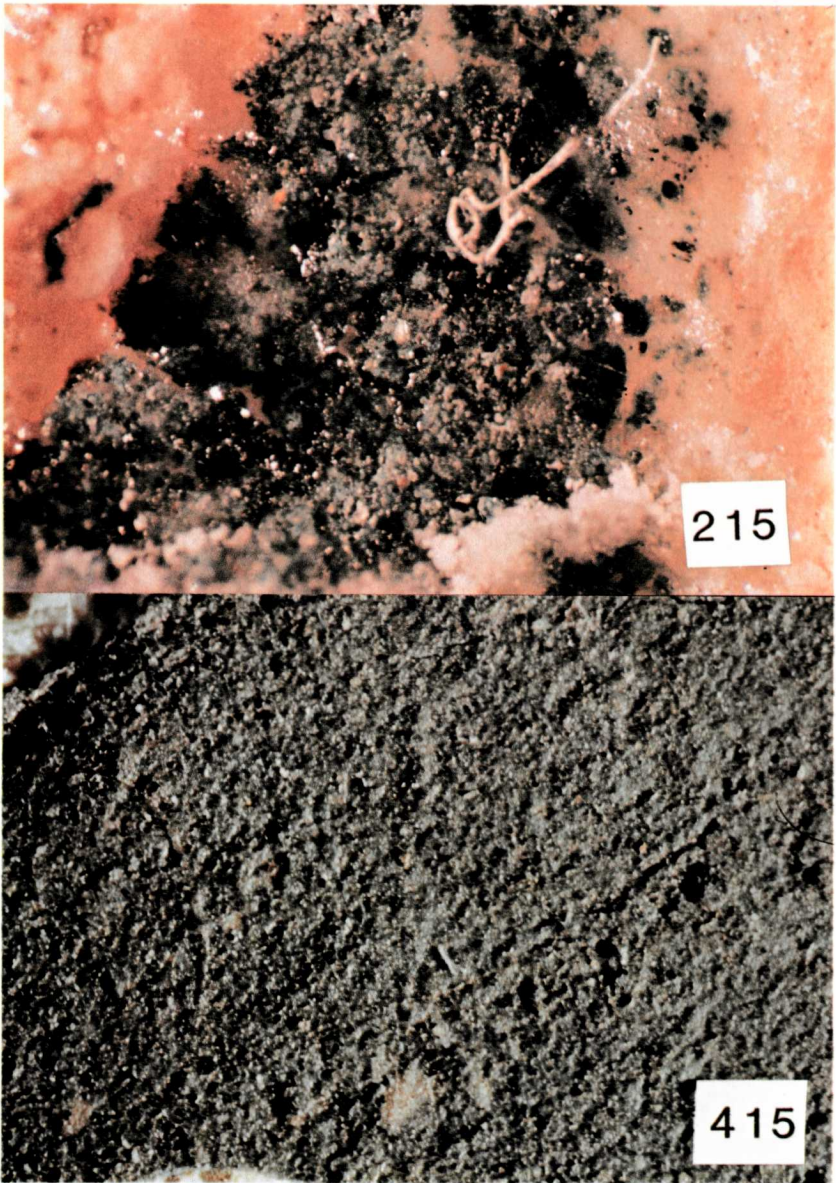


Figura 10

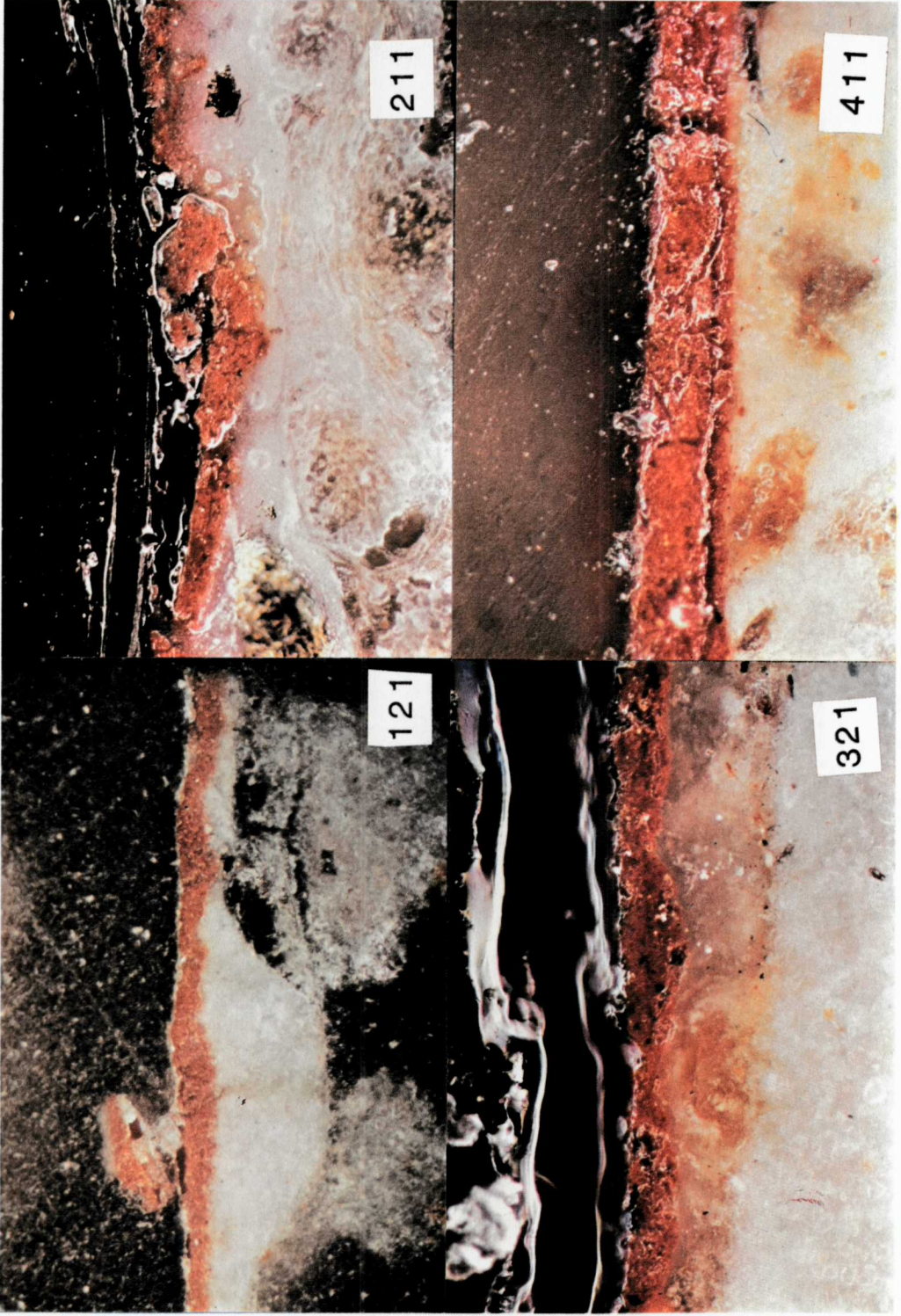


Figure 17

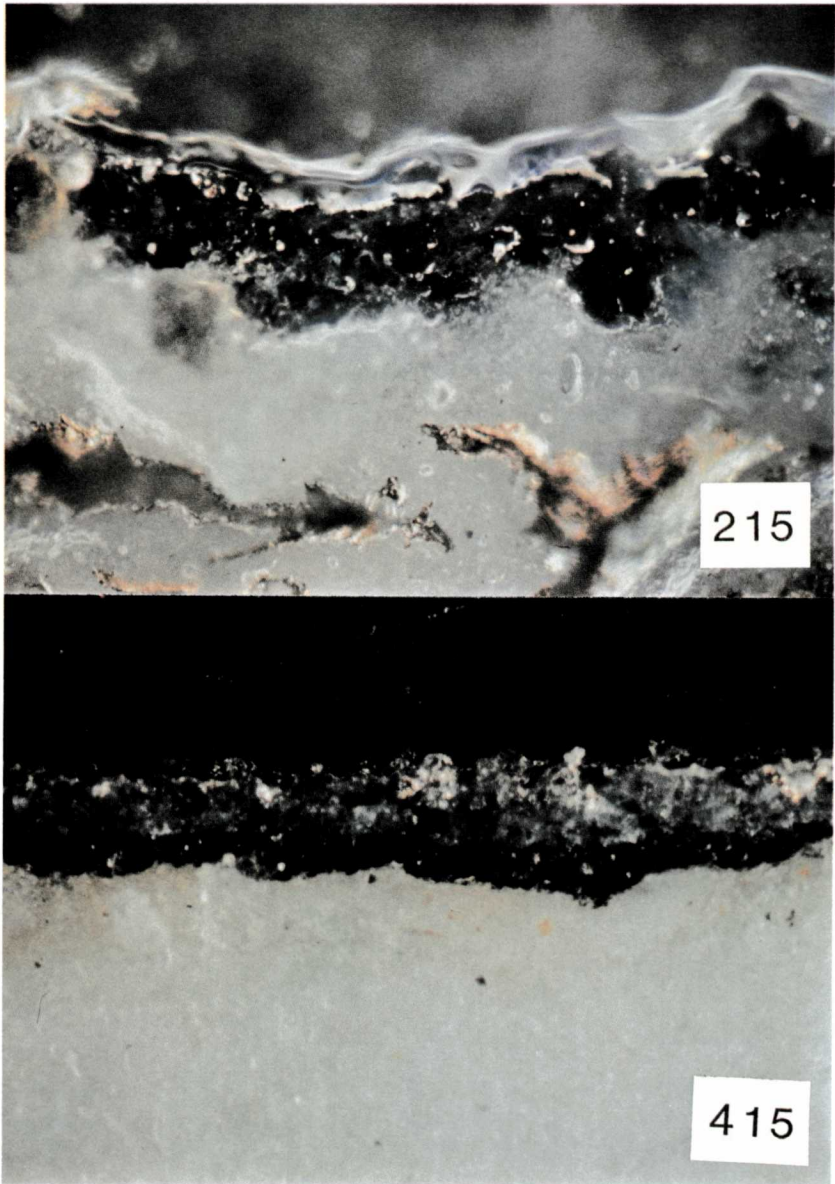


Figura 18

Objectiu de l'estudi

L'objectiu és d'obtenir informació de les tècniques i materials utilitzats a les pintures romàniques d'aquest estudi i que cal dividir en dues parts ben diferenciades: l'anàlisi i consegüent identificació dels pigments a la capa pròpiament dita de pintura mitjançant la difracció i fluorescència de raigs X, la microscòpia òptica i la microscòpia electrònica d'escombratge equipada amb un detector EDAX; i esbrinar la seqüència estratigràfica de les capes que integren el conjunt pictòric: preparació del mur, suport, bases i pintura pròpiament dita, amb l'ajut de la microscòpia convencional i, si cal, emprant les tècniques de raigs X.

Com a mostra de l'estudi que hom duu a terme ha estat presentat a la Universitat d'Estiu de Prada un vídeo explicatiu com a avanç dels resultats obtinguts fins ara, on es presenten les dades corresponents a dos dels pigments més representatius del conjunt.

Aquesta gravació, realitzada pel mateix equip investigador, és la recopilació que hom mostra de la present comunicació.

Tècniques emprades

Cal remarcar la importància de l'aplicació d'aquestes tècniques perquè permeten d'identificar quantitats veritablement reduïdes del material a l'abast, alguns mil·ligrams, fet d'extraordinària importància en aquesta feina ja que són úniques i, per tant, qualsevol pèrdua de material sempre és excessiva.

A) La fluorescència de raigs X ens dóna l'anàlisi qualitativa dels elements pesants de la mostra, i ensems una estimació quantitativa dels elements més importants.

B) La difracció de raigs X, en la seva vessant del mètode de la pols, permet d'identificar els diversos components d'una mostra. Fonamentalment inclou dues variants, l'enregistrament de l'espectre de difracció per mitjà d'un detector de radiació associat a un equip electrònic (diffractòmetre), o bé el seu enregistrament fotogràfic (cambres Debye o Guinier). L'equip utilitzat és un diffractòmetre vertical de reflexió, especialment si no convé de reduir la mostra a pols.

Quan el pigment presenta problemes greus d'orientació hom ha operat amb un diffractòmetre horitzontal per transmissió.

C) La microscòpia òptica per llum reflectida en camp fosc, ha permès d'observar amb detalls la superfície de les pintures i d'estudiar-ne la mida de gra i l'homogeneïtat dels pigments, així com la tècnica de llur aplicació. Les superfícies estudiades han d'estar perfectament perpendiculars al raig lluminós. D'altra part, han estat obtingudes seccions transversals de les pintures prèviament incloses en reïnes, denominades genèricament «cros sections», les quals,

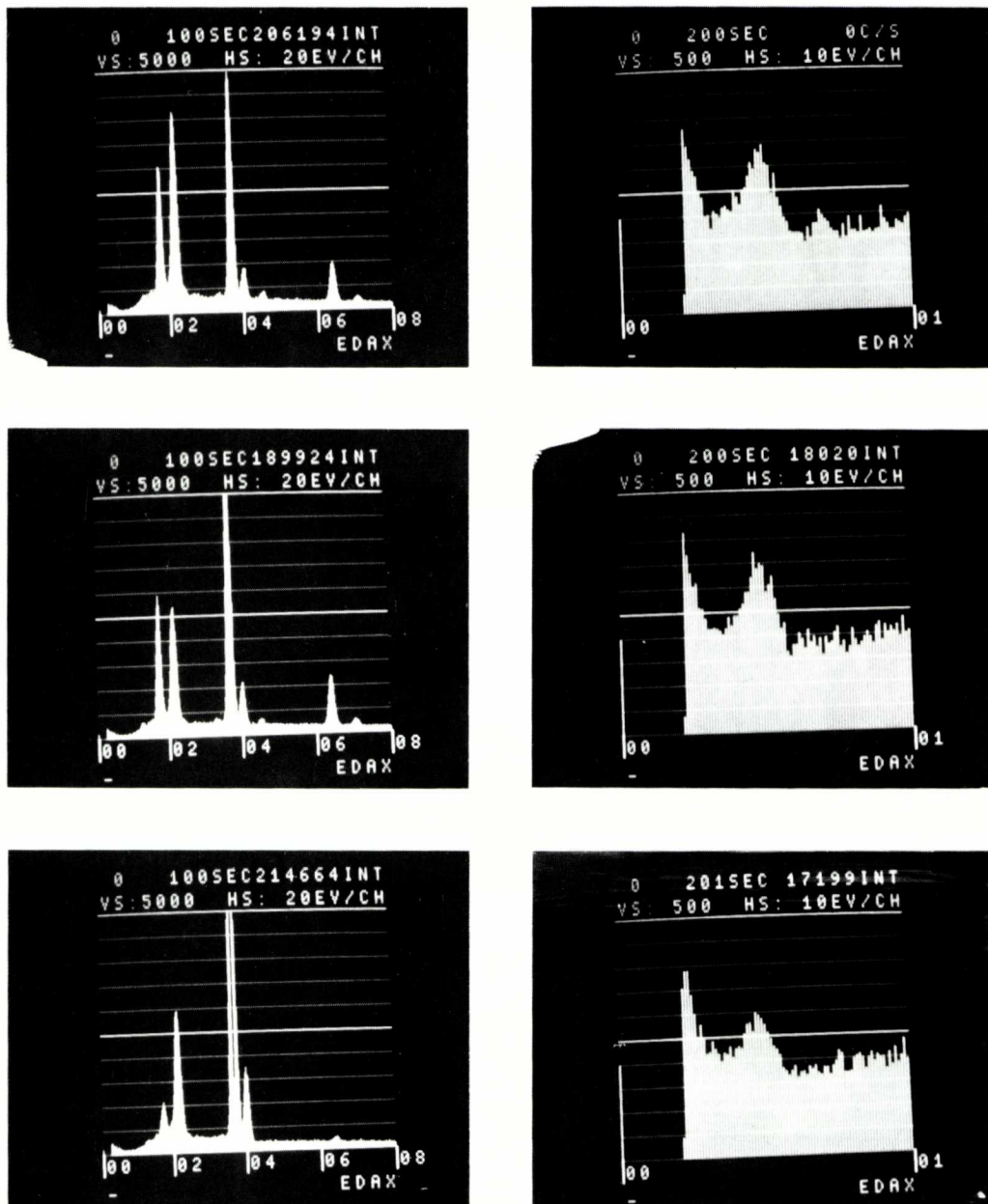


Figura 11

observades amb llum reflectida en camp fosc, donen l'«estratigrafia» de la pintura, o sigui, regularitat de la capa del pigment, espessor, etc. Les imatges han estat gravades en vídeo mitjançant una cambra adaptada al microscopi i simultàniament n'han estat obtingudes fotomicrografies.

D) El microscopi electrònic de rastreig utilitza la imatge dels electrons rebotats contra la mostra objecte d'estudi, fet que confereix a aquesta imatge una visió estereoscòpica de la superfície. Per tal d'evitar deformacions cal que la mostra sigui conductora, condició que hom aconsegueix ombrejant-la amb una capa, d'alguns centenars d'ångstroms, d'or.

Si l'equip esmentat porta incorporat un sistema EDAX, o sigui de detectors a l'estat sòlid per a analitzar l'energia dels fotons X característics, originats per l'impacte dels electrons contra la mostra, hom disposa d'un mètode que dóna l'anàlisi química del punt que hom està observant i que, en el nostre cas, correspon a algunes desenes de micres quadrades.

Resultats obtinguts

D'entre tots els pigments, el vermell i el blau són els més indicatius i donen una idea global de cada una de les pintures estudiades.

A) Aspecte de la superfície

L'observació de la superfície de les pintures per microscòpia de llum reflectida, camp fosc, i amb 40-60 augments, indica l'existència de diferències marcadíssimes, tal com hom pot veure en els quatre vermells visualitzats conjuntament (fig. 9).

El 121 és format per un pigment de gra fi, aplicat grollerament, per la qual cosa es formen «cràters» i «bombolles»; el 211 té el gra en forma d'aglomerats i l'aplicació és irregular i dóna una capa molt heterogènia, en la qual hi ha ocres barrejats; el 321 té gra visible i no és homogeni, cosa que afecta el color; el 411, de gra visible, és el més homogeni dels quatre; l'aplicació del pigment sobre la base és acurada, sense irregularitats en la superfície, que és francament plana.

Quant als pigments blaus (fig. 10), la imatge de les dues superfícies juntes no necessita explicació per llur gran diferència. Del 215, la mida del gra, l'heterogeneïtat de components i la irregularitat de la superfície, indiquen un treball poc acurat; en canvi el 415, en el qual és notòria la regularitat de la mida del gra i l'homogeneïtat de la capa, és indicatiu d'una bona preparació i aplicació, o sigui d'una tècnica depurada.

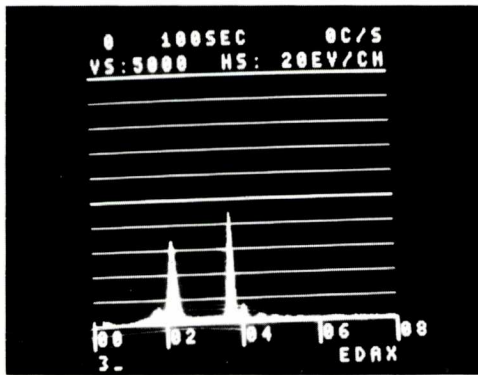
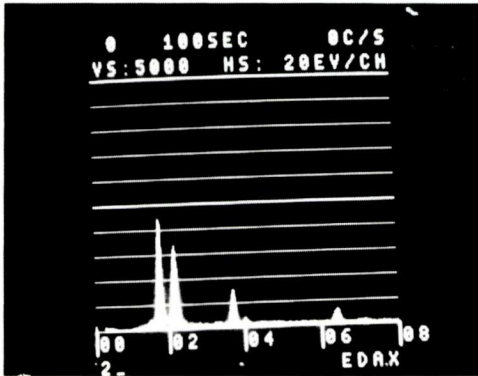
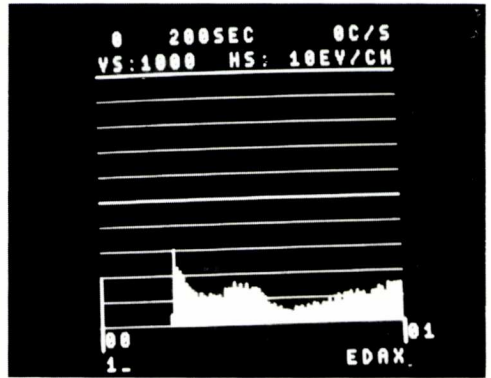
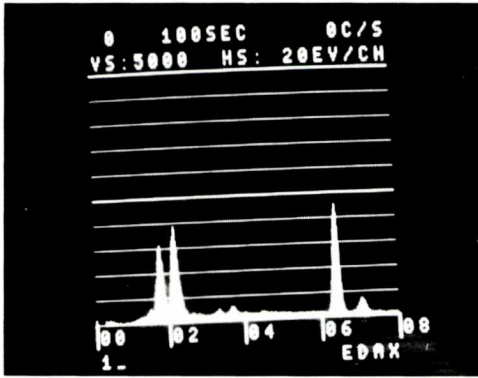


Figura 12

Taula 1

<i>Mostra</i>	<i>Difracció</i>	<i>Fluorescència</i>	<i>Fases</i>
121	α -Fe ₂ O ₃ (molt triturat) CaCO ₃ + SiO ₂ + CaSO ₄ ·2H ₂ O	Fe Sr Ti Mn	Pigment: Hematites, Caolinita i Quars acompanyant Substrat: Calcita, Guix i Quars en petita proporció
211	α -Fe ₂ O ₃ (baixa cristallinitat) CaCO ₃ + SiO ₂	Fe Sr	Pigment: Hematites i Quars acompanyant Substrat: Calcita, Quars
321	α -Fe ₂ O ₃ (gra gros) CaCO ₃ + SiO ₂	Fe Sr Zn	Pigment: Hematites, Caolinita i Quars acompanyant Substrat: Calcita, Quars
411	HgS CaCO ₃ + SiO ₂	Hg Fe	Pigment: Cinabri i Quars acompanyant Substrat: Calcita, Quars
215	Clorita fèrrica CaCO ₃ + KSi ₃ AlO ₈ + SiO ₂	Fe Zn	Pigment: Clorita fèrrica i Feldspat i Quars acompanyants Substrat: Calcita, Quars
415	CaCO ₃ + SiO ₂ + Feldspat	Fe Sr Zn	Pigment: Clorita fèrrica i Quars i Feldspat acompanyants Substrat: Calcita, Quars

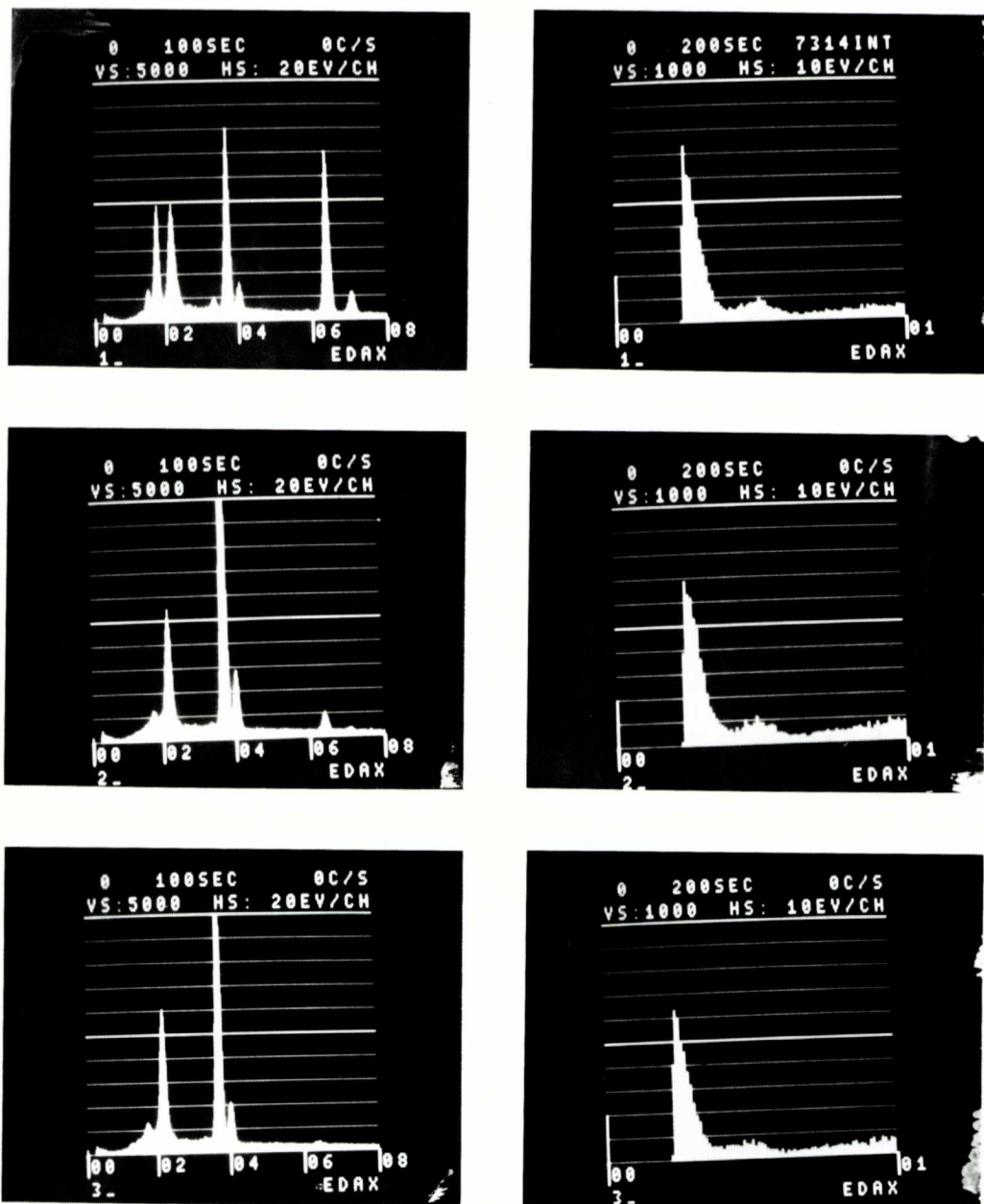


Figura 13

B) Fases presents i composició elemental

Sempre que ha estat possible han estat obtinguts diagrames de difracció i de fluorescència de raigs X, tant del pigment com del substrat.

Els pigments vermells són formats per òxids fèrrics, hematites, de color vermell, en pols, excepte el 411 que és format per sulfur de mercuri natural, cinabri. La fluorescència de raigs X ens dóna, com a elements acompanyants en el pigment 411, el ferro i el plom.

El substrat és constituït, pràcticament tot, per carbonat càlcic en forma de calcita, i per quars; la calcita podria ser la conseqüència de la carbonatació d'una capa d'hidròxid càlcic, calç apagada, primitiva.

Taula de la composició de pigments vermells i pigments blaus

La taula 1 dóna, per a cada mostra, els components del pigment en la primera ratlla i els components dels substrats en la segona; pel que fa als elements químics, hom en cita els fonamentals. Les diferències existents indiquen orígens diferents i, amb molta probabilitat, èpoques i Mestres diferents. Els 411 i 415 són diferents sense cap dubte, i estableixen la distància entre el Mestre de Taüll i els altres, que s'anirà fent palesa.

C) Composició elemental puntual

Anàlisi de la secció transversal

El microscopi electrònic de rastreig no ha donat informació superior a la de l'estudi òptic, per la qual cosa hom ha prescindit de presentar-ne els resultats.

Al contrari, l'anàlisi de diferents punts de les seccions transversals, mitjançant l'equip EDAX, ha confirmat el que hem exposat fins ara.

Secció transversal dels pigments 121 (fig. 11), 211 (fig. 12) i 321 (fig. 13)

L'estudi ha estat fet a 3 punts, que corresponen a la capa de pigment, a la superfície de contacte entre pigment i substrat, i al substrat pròpiament dit.

Foto Edax punt 1. La imatge de l'enregistrament dels elements indica l'existència d'una forta quantitat de ferro en la capa de pigment, línia a 6400 eV, juntament amb silici a 1740, alumini a 1490 i or, que hom troba en tots, a 2130 eV.

Foto Edax punt 2. El ferro disminueix notablement al segon punt, mentre que es manté el silici, i apareix clarament la línia del calci a 3690 eV.

Foto Edax punt 3. Finalment, el ferro desapareix per complet en el tercer punt, indicant que s'ha acabat la capa de pigment, i en canvi hi ha una gran quantitat de calci.

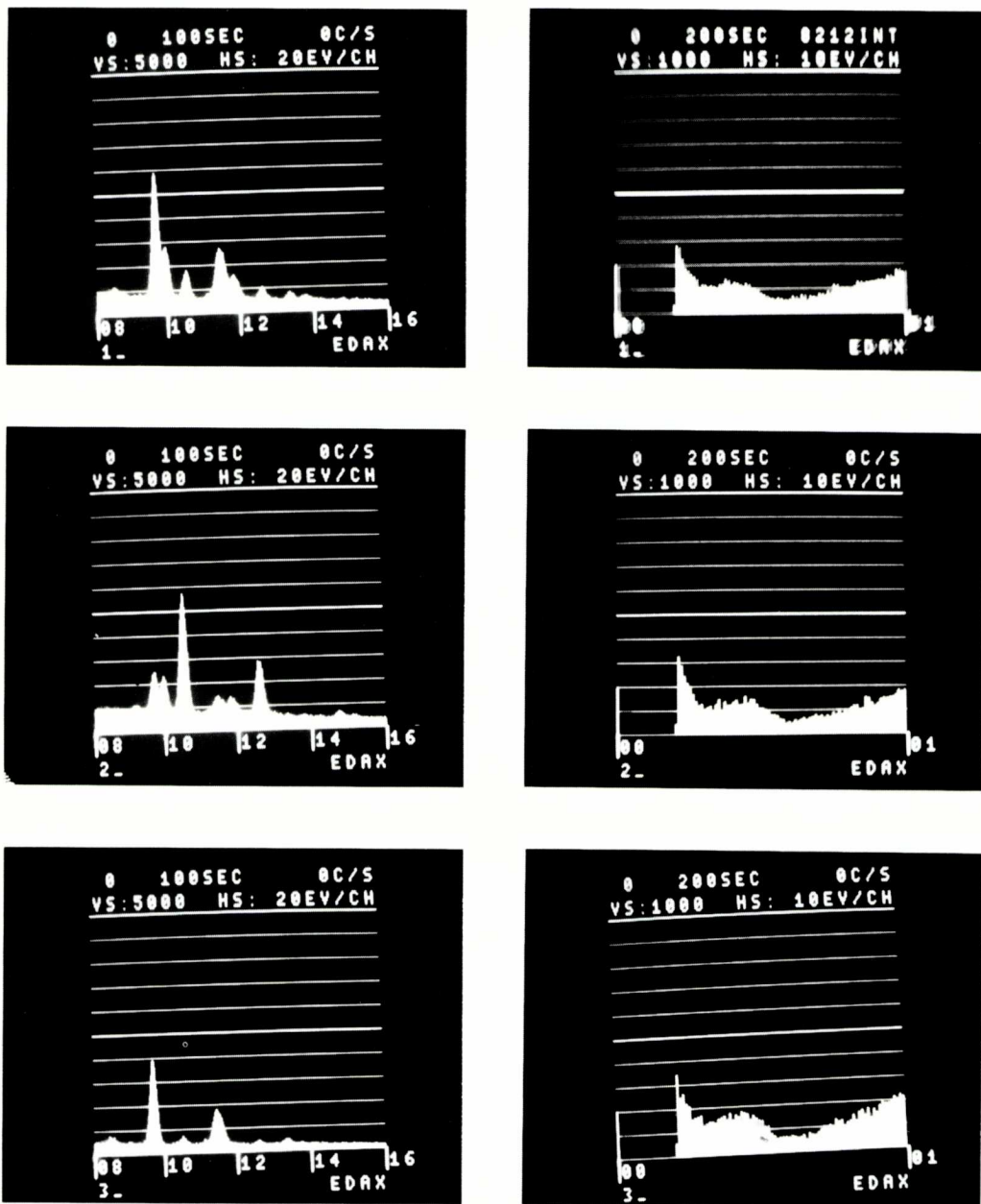


Figura 14

Secció transversal del pigment 411 (fig. 14)

En la mostra 411 els tres punts estan més separats en ser més gruixuda la capa del pigment, de 50 a 70 micres. L'enregistrament recull les línies de 8000 fins a 16000 eV, per tal de separar el mercuri de l'or.

Foto Edax punt 1. En el primer punt hom observa una forta presència de mercuri, línia a 9910 eV, i l'existència de plom, a 10550, com a element acompanyant.

Foto Edax punt 2. En el segon punt, el mercuri disminueix, i el plom es manté.

Foto Edax punt 3. Finalment, en el tercer punt desapareixen el mercuri i el plom, i hi resten únicament les línies de l'or.

Resum EDAX vermells. En el pigment 411 no s'ha vist l'enregistrament de 0 a 8000 eV, on apareixen la línia del sofre a 2310 eV, del calci a 3690 i del ferro a 6400, aquest últim com a element acompanyant. El sofre disminueix des del punt 1 fins al punt 3 on pràcticament desapareix, mentre que el calci augmenta.

La diferència entre el pigment 411 i la resta és evident. És de notar la quantitat d'alumini en el 121, que correspon a caolinita, que aquest Mestre barreja amb el pigment per a la seva aplicació.

Anàlisi seccions transversals dels pigments blaus

En el cas dels pigments blaus, hom ha procedit exactament igual que en els vermells.

Secció transversal del pigment 215 (fig. 15)

Hom ha analitzat els 3 punts de la secció transversal de la mostra 215 i hi ha trobat que el gruix de la capa del pigment és de 40 a 60 micres.

Foto Edax punt 1. Al primer punt disminueixen l'alumini, línia a 1490 eV, el silici, a 1740, i el ferro a 6400, conjuntament amb el calci a 3690 eV.

Foto Edax punt 2. En el segon punt disminueixen l'alumini, el silici i el ferro, mantenint, però, les proporcions entre ells, i en canvi queda inalterat el calci.

Foto Edax punt 3. Finalment, en el tercer punt, pràcticament desapareixen tots tres, i hi queda únicament el calci.

Secció transversal del pigment 415 (fig. 16)

Foto Edax punt 1. A diferència del 215, les línies d'alumini, silici i ferro són més fortes, i apareix el magnesi a 1250 eV.

Foto Edax punt 2. En el punt 2 tots disminueixen, excepte el calci, fortament present en el punt 1, que augmenta.

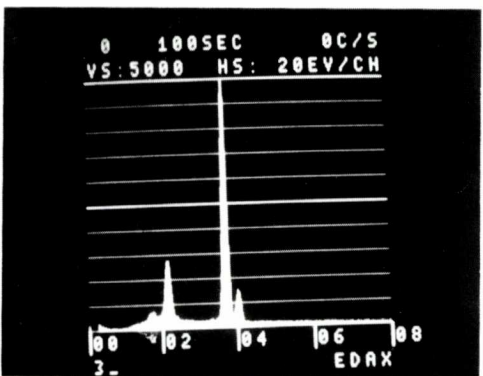
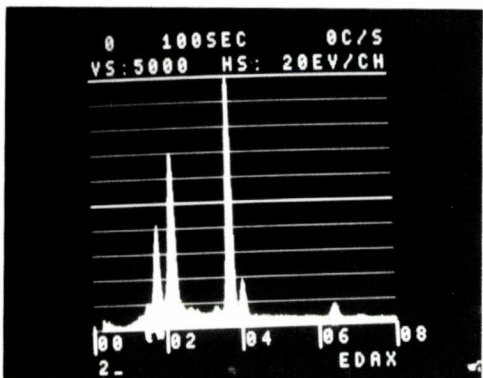
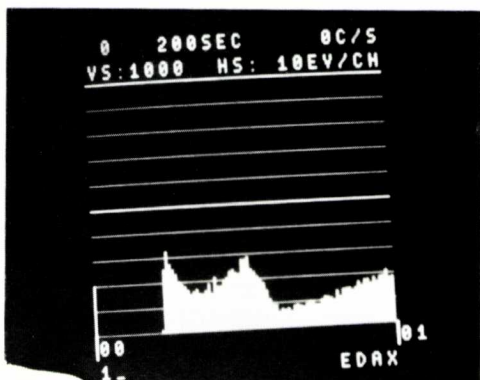
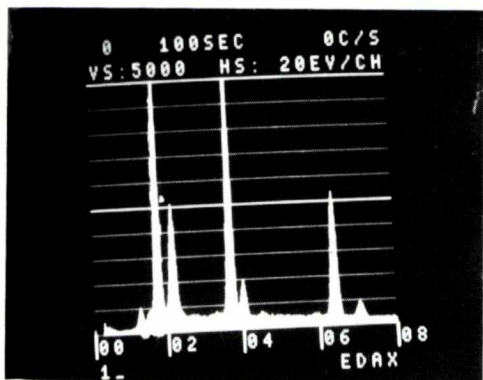


Figura 15

Foto Edax punt 3. Finalment, desapareixen en el tercer punt, i hi queda únicament el calci. En aquest punt hom observa un fort augment de carboni, que sempre es mantenia proporcional al calci.

Les proporcions relatives d'alumini, silici i ferro, confirmen que el pigment blau és una clorita rica en ferro, que deu el seu color a la quantitat de ferro que substitueix al magnesi. No obstant això, la composició d'aquesta clorita és diferent en els dos pigments ja que la 215 no té gens de magnesi, mentre que la 415 té alumini i magnesi.

D) *Observació microscòpica de les seccions transversals*

L'estudi per microscòpia òptica de llum reflectida, camp fosc, de les seccions transversals de les pintures, dona una valuosa informació sobre l'avançament i la cura de les tècniques emprades pels diferents Mestres.

El conjunt dels pigments vermells (fig. 17), observats a 200 augments, mostren diferències de gruixària i d'homogeneïtat en la capa que conté el pigment. El color és diferent, més clar en el 121, similars el 211 i el 321 i d'un altre tot en el 411.

El pigment 121, tal com hom havia vist en l'examen de la superfície, té un gra fi i presenta sortints sobre la capa d'aglomeració del pigment, que és de 30 a 40 micres; el substrat hi és irregular.

El 211, de gra molt fi, té agregats de partícules que fan irregular la capa del pigment de 60 a 120 micres de gruix, presenta fissures importants i el substrat hi és força irregular.

El 321, més regular en la mida de gra i en el gruix de la capa, entre 30 i 60 micres, presenta fissures, i el substrat hi té una capa de preparació.

Finalment, el 411 té una capa de pigment en la qual es distingeixen dues sots-capes, la del pigment pròpiament dita, molt regular, de gra homogeni i gruix entre 80 i 100 micres, i una de preparació clarament diferenciada, de 10 a 20 micres. El substrat hi és regular.

El color blau (fig. 18) només apareix als absis de Santa Maria i de Sant Climent de Taüll.

La comparació d'ambdues seccions transversals dona una visió global de la diferència entre les tècniques utilitzades pels dos Mestres.

En el 215 hi ha una sola capa, d'entre 80 i 120 micres de gruix, aplicada irregularment, cosa que produeix un seguit de sots-capes de grossària més petita, que donen una superfície poc plana que afecta la qualitat de la pintura.

A la 415 tenim dues capes perfectament diferenciades, una de color negre sobre el substrat, i la del pigment a continuació. La inferior, de 10 a 20 micres de gruix, és composta de carbó i reforça la coloració de la pintura. La del pigment, de 50 a 70 micres, és molt regular i homogènia.

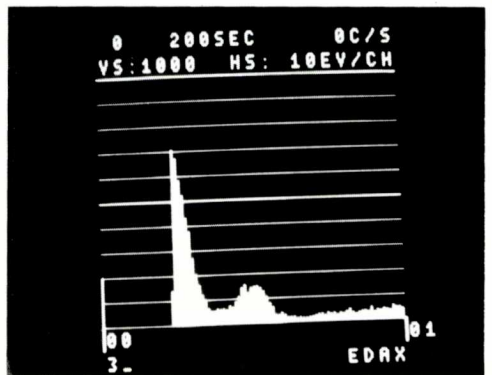
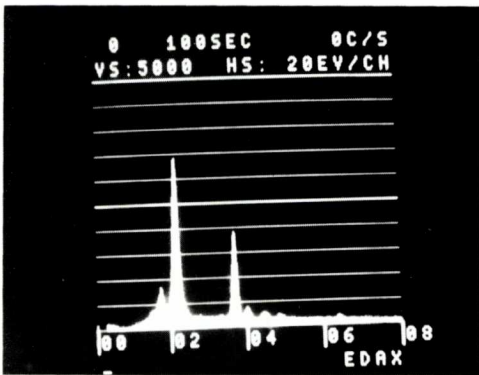
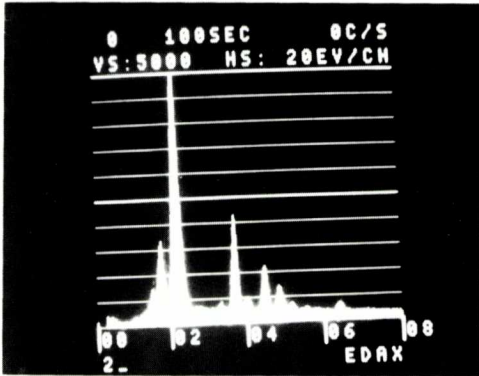
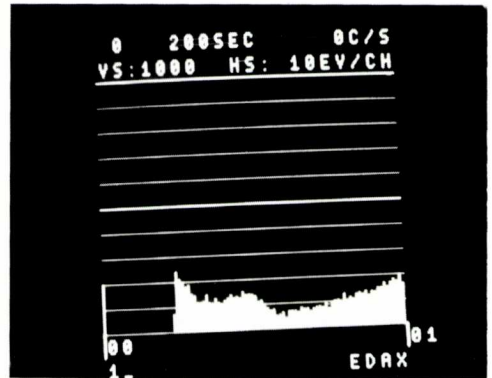
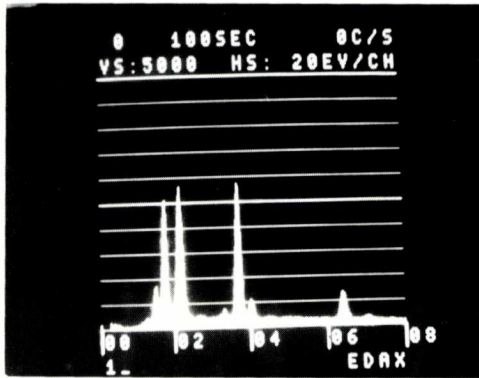


Figura 16

Conclusions

Amb el desenvolupament d'aquesta investigació hom ha aconseguit d'establir una metodologia de treball apropiada a les característiques especials del present estudi.

Calia portar a terme un rastell d'assaigs amb una mínima quantitat de pigment donades les peculiaritats d'aquestes pintures murals i, en general, de totes les obres d'art. Tanmateix, hom aconseguí de realitzar totes les anàlisis amb garantia i fiabilitat i ensem d'adquirir la millor i més ample informació qualitativa i semiquantitativa.

Hom ha deduït, de l'estudi de les mostres fins ara analitzades, que es tracta de pigments inorgànics de gran estabilitat ja que es tracta de materials inalterables al medi ambient i a les severes vicissituds climàtiques de llur entorn.

Cap dels pigments utilitzats en aquestes pintures murals no ha sofert cap mena de transformació prèvia (sense cap tipus de manufacturació), o sigui, es troben en llur estat natural tal com arribaren a les mans de l'artista. Això sí, ha calgut fer una trituració prèvia per tal de poder disposar d'unes pólvores de gra fi i de granulometria més o menys homogènia.

Hom no ha identificat, en cap de les mostres, pigments de naturalesa orgànica. Llur aplicació en aquestes pintures, tenint-ne en compte l'antiguitat, hauria significat, probablement, una pèrdua de llur qualitat cromàtica. D'altra banda, l'absència d'aital tipus de pigments té un caire negatiu en la datació d'aquestes pintures.

La gran majoria de pigments emprats són terres naturals que hom pot trobar amb facilitat per aquestes contrades pirinenques: ocres, blancs i alguns dels vermells. El negre és simplement carbó mineral. D'altres, però, com el cinabri i el verd, no són minerals d'aquests paratges. Ben segur que es tracta de materials que l'artista duia en els seus desplaçaments o que li eren subministrats. Per tant, hom els pot considerar com a materials d'importació que justifiquen la importància d'aquestes pintures.

Nogensmenys, hom observa una diferència molt notable, en les tècniques d'aplicació del pigment, entre el Mestre de Taüll i els altres. L'existència d'una capa de preparació més minsa, damunt la qual hom estén el pigment, la regularitat de la capa pictòrica i l'homogeneïtat del pigment, indiquen una tècnica molt depurada que es tradueix en la qualitat de la pintura i que estableix una diferència positiva a favor del Mestre de Taüll.

Les pintures de Sant Joan de Boí, corresponen a una tècnica més primitiva, que empra una barreja de pigment amb argila blanca, caolinita, a fi de fixar-lo damunt el substrat.

Les pintures de l'església de Santa Maria de Taüll responen a dues tècniques diferenciades i amb tota seguretat a dos Mestres: la del Judici Final, més avan-

çada però poc depurada, i la de l'absis, que seria anterior però amb qualitat pictòrica superior.

Reconeixements

Hom agraeix la col·laboració de M. FONT CAROT i J. S. CHINCHÓN YEPES en l'obtenció dels resultats.

Així mateix cal esmentar l'ajuda tècnica de J. COLL en la realització del vídeo.

Aquest treball ha estat possible gràcies a l'ajuda econòmica de la «Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica».