

## **Primeros resultados del estudio analítico de la cerámica vidriada decorada Nazarí: la cerámica palatina (ss. XIV-XV)**

TRINITAT PRADELL CARA, GLÒRIA MOLINA GIRALT, JUDIT MOLERA MARIMON  
Y PURIFICACIÓN MARINETTO SÁNCHEZ

**Resumen:** En este trabajo se presentan los primeros resultados obtenidos del estudio analítico de la cerámica palatina decorada en azul y dorado de los siglos XIV y XV. Aunque el estudio no es completo, se han obtenido datos analíticos de la pasta cerámica empleada, los vidriados así como de las decoraciones. El objetivo del estudio es determinar los materiales empleados y las técnicas seguidas en su producción para obtener las similitudes y diferencias entre las producciones más primitivas y las más tardías así como con otras producciones contemporáneas, sean estas diferencias de origen tecnológico (método de producción), geográfico (origen de los materiales empleados) o estético (utilización de materiales específicos para obtener el efecto estético, color, brillo deseados). De hecho en muchos casos es posible diferenciar muchas de las producciones, basándose en el mero estudio visual de los materiales, pastas (color, tamaño de las partículas y aspecto de las mismas) vidriados (brillo, transparencia, agrietado, color, etc.) y decoraciones (evolución, aspecto, color, aplicación, etc.) así como en el estado de conservación de los mismos. El análisis nos permite además establecer el origen local o no de los materiales empleados, determinar los procesos de producción seguidos, correlacionar los materiales y técnicas con el aspecto de las cerámicas y, asimismo, entender los mecanismos de envejecimiento y alteración.

**Palabras clave:** cerámica dorada, decoraciones, vidriados, análisis

**Abstract:** *The first results obtained from the analytical study from the 14<sup>th</sup> and 15<sup>th</sup> centuries blue and lustre decorated ceramics found in the Alhambra Palace are presented. Although the study is still unfinished, first analyses corresponding to the ceramic bodies, glazes and decorations are presented. The object of the study is to determine the materials used and techniques followed in the production in order to obtain similarities and differences between earlier and later productions, as well as, with contemporary productions; the differences being technological (production methodology), geographic (raw materials used) or aesthetic (use of specific materials to obtain an aesthetic effect, colour, shine). In fact, in most cases, it is possible to distinguish between productions by means of the visual examination of the materials, ceramic bodies (colour, particles size and aspect), glazes (shine, transparency, grazing, colour, etc) and decorations (evolution, aspect, colour, application, etc.), as well as, from their*

conservation state. The analyses will give the ground to establish the local or foreign origin of the materials used, determine the production processes followed, correlate materials and techniques with the final aspect of the ceramics, and to understand the mechanisms of aging and alteration.

**Key words:** lustreware, decorations, glazes, analyses

**Résumé:** PENDIENTE

**Mots-clés:** céramique à réflech métallique, décorations, glaçures, analyses

## **Introducción: selección de los materiales**

El iniciar el estudio, resultaba fundamental para conseguir buenos resultados, hacer una selección de materiales cerámicos de procedencia de la ciudad palatina de la Alhambra y con una finalidad fundamentalmente para uso del sultán, su corte y ceremonias oficiales. Las piezas seleccionadas, todas ellas responden a una técnica decorativa de alto nivel en colores vidriados blanco/azul/dorado; algunos con pérdida de dorado pero con constancia de su acabado en origen; otra serie en blanco/azul/negro; y por último otra de gran interés y escasa producción en blanco/azul y verde al exterior.

Siguiendo los estudios ya realizados de escuelas decorativas de la cerámica palatina (Fernández Puertas 2009, Martínez Caviro 2009, Marinetto, 2007 y Marinetto 2009), la selección se realizó ateniéndose a las diferentes escuelas que definen claramente el fragmento a estudiar con la intención de conocer los resultados a través de la analítica y si éstos coincidían o no en una evolución técnica junto a la decoración.

Se hizo una selección de dieciséis fragmentos que se agrupaban en un primer grupo de piezas claramente fechadas en el siglo XIV (fig. 1); un segundo grupo con piezas en las que por decoración se encuentran en el paso intermedio del siglo XIV y siglo XV (fig. 2); y por último, un grupo con piezas del siglo XV decoradas en azul y negro sobre blanco, y otro muy particular en el que por el interior sobre el blanco aparece una decoración en azul y al exterior presenta una terminación vidriada en verde (fig. 3).

## **Objetivos**

El objetivo general de dicho trabajo es el estudio analítico de las producciones de cerámica decorada en azul y dorado de la ciudad palatina de la Alhambra de los siglos XIV y XV. Dichos análisis nos permitirán determinar los materiales empleados en dichas producciones, así como los procesos seguidos en su producción, lo cual nos ha de permitir identificar las similitudes y diferencias entre las producciones más primitivas y las más tardías, así como con respecto a otras producciones contemporáneas. Dichas diferencias pueden ser debidas a que se siguieron métodos de producción diferentes, que se emplearon materiales de orígenes geográficos diferentes o bien, que se emplearon materiales o procesos específicos con el fin de obtener un color, brillo o acabado específicos. Dichas diferencias se pueden relacionar asimismo con cambios a lo largo del tiempo para adaptar la producción a nuevas modas o gustos, o con el fin de simplificar y abaratar los procesos de producción, o adaptarse a la escasez o dificultad en conseguir determinadas materias. Finalmente, bien los procesos de producción seguidos, bien los materiales empleados, están asimismo relacionados con la estabilidad de los materiales a lo largo del tiempo. Por lo que, pueden darnos las claves para entender el estado de conservación de algunos materiales, y reinterpretar como fueron originalmente.



R. 55006



62363

54996



R. 55365

R. 62344



R. 62374

Figura 1.: Cerámica palatina, s. XIV



R. 62420



R. 55294

R. 55298



R. 62365 - 59741



R. 55324

R. 55313

Figura 2.: cerámica palatina, s. XIV y XV



R. 62413



R. 62353



R 62366



R. 62387

Figura 3: Cerámica palatina s. XV

## **Método**

La limitación tanto en el tamaño de los fragmentos disponibles para el estudio como el tiempo limitado de que disponíamos nos han hecho escoger fundamentalmente una aproximación simple en la que se realizan observaciones de Microscopía Óptica (MO) tanto de la superficie decorada como de secciones transversales pulidas de las muestras que nos han permitido estudiar tanto matriz como el desengrasante (pequeños fragmentos de rocas y minerales que formaban la pasta cerámica original); así mismo hemos observado el grosor y estructura de los vidriados empleados y la aplicación de las decoraciones debajo/encima de la superficie del vidriado. Para la obtención de una preparación de este tipo, se realiza mediante una sierra de disco de diamante un corte transversal a la superficie de la muestra que se incluye en una resina especial, luego se procede al pulido de la superficie del bloque mediante una pasta de diamante hasta dejar la superficie con una rugosidad inferior a un micrómetro, lo cual nos permite obtener imágenes de calidad.

Dichas preparaciones en sección transversal pulida se han estudiado y analizado también mediante Microscopía Electrónica de Rastreo (Scanning Electron Microscope, SEM). El SEM nos permite estudiar áreas de la muestra que abarcan desde unos milímetros hasta unos micrómetros (milésimas de milímetro), lo que representa aumentos de entre 20 y 30,000 veces el tamaño original con resolución espacial del orden de 0.1 micrómetros. El microscopio nos permite así mismo realizar análisis cuantitativos o semicuantitativos a partir de la utilización de un detector de rayos X dispersados, EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), de la composición química de las áreas estudiadas. Así mismo es posible analizar los pigmentos empleados para realizar las decoraciones azules y negras y el empleado para la obtención de los vidriados verdes. Las decoraciones de reflejo metálico, dadas sus peculiaridades (grosor inferior a 1 micrómetro) precisan de técnicas de análisis específicas, por lo que todavía no se han podido estudiar.

Los equipos utilizados son un microscopio óptico Nikon y SEM-EDS Jeol JSM-840, condiciones de medida 20 kV y 1.5 nA.

## **Resultados**

### **ANÁLISIS DE LAS PASTAS CERÁMICAS**

Las pastas cerámicas son fundamentalmente arcillas calcáreas pero muestran un desengrasante formado por inclusiones de tamaños que pueden alcanzar algunos milímetros de rocas metamórficas, cuarzo y óxidos de titanio y hierro. En la Fig. 4 se muestran imágenes de MO y de SEM de la sección pulida correspondiente a la cerámica 62387 en la que se muestran algunas de estas rocas metamórficas, así como los análisis químicos obtenidos de algunas de las inclusiones

mediante SEM-EDS. Este tipo de desengrasante es típico de la zona Bética. Un estudio mas completo implicaría la realización de alguna sección delgada de las muestras para identificar el tipo de rocas metamórficas presentes y diferenciarlo de las existentes en otras áreas Andalusís como Málaga, Sevilla o Almería.

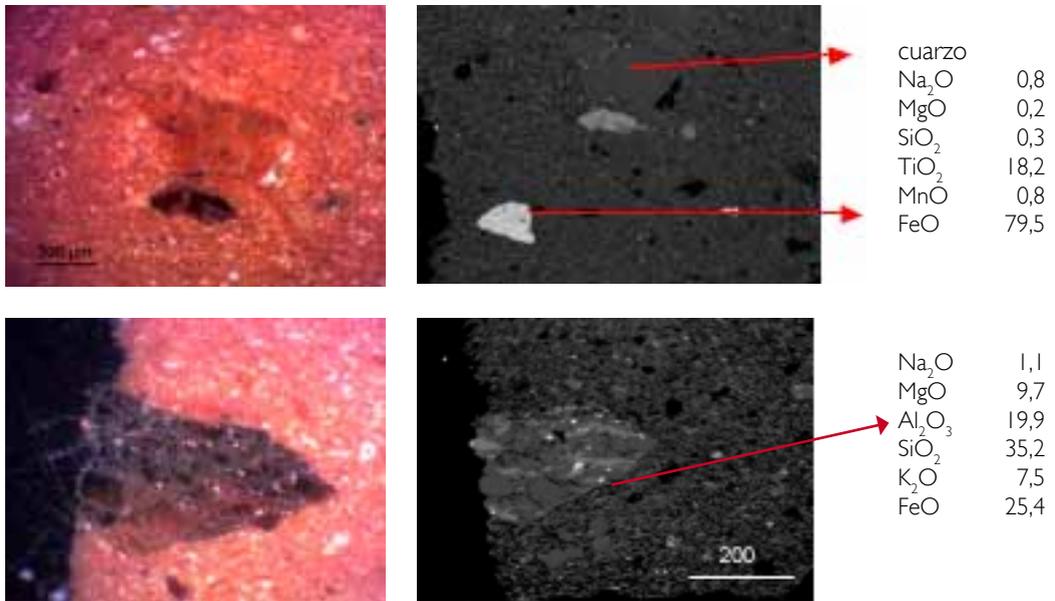


Figura 4. Partículas de desengrasante, rocas metamórficas, granos de cuarzo y óxidos de hierro y titanio correspondiente a la cerámica 62387.

Los análisis químicos de las pastas cerámicas, dada la limitada cantidad de material disponible, se han realizado mediante SEM-EDS medido en las superficies pulidas de las muestras, y el resultado que se muestra en la **Tabla I** es el promedio de al menos dos medidas.

Todas los fragmentos corresponden a producciones de la misma zona geográfica ya que contienen el mismo tipo de desengrasante, pero se pueden diferenciar 4 grupos a partir de su composición química, ya que aparecen ligeras diferencias tanto en las pastas como en los vidriados (tal como comentaremos en el próximo apartado). Los 4 grupos se han indicado en la **Tabla Ia** como el azul claro (AC), azul oscuro (AO), negro (N) y verde (V). El primer grupo, azul claro (AC) corresponde a un conjunto de cerámicas que presentan una decoración en azul y dorado, y como hemos indicado muestra un tono de azul más claro que los otros grupos, incluye los fragmentos 55006, 55365, 54996, 62344, 62363 y 62374. El segundo grupo son cerámicas con decoración en azul oscuro y dorado (AO), constituido por los fragmentos 55288, 55294, 55313, 55324, 62420

Tabla 1a. Composición química de las pastas cerámicas mediada mediante SEM-EDS sobre la sección pulida de las muestras. Las medidas correspondientes a cada muestra son el promedio de la menos dos análisis y entre paréntesis se indica la desviación estándar.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
55006	1.23 (0.33)	2.83 (0.06)	14.32 (0.24)	55.67 (1.82)	2.34 (0.03)	16.17 (0.92)	0.82 (0.07)	-	5.92 (0.26)	
55365	1.72 (0.09)	2.60 (0.03)	13.66 (0.31)	52.15 (0.84)	1.57 (0.05)	18.13 (0.38)	0.97 (0.04)	0.28 (0.05)	5.90 (0.01)	2.57 (1.66)
54996	0.81 (0.11)	2.70 (0.01)	14.77 (1.46)	52.55 (0.68)	3.02 (0.34)	16.42 (0.48)	0.80 (0.06)	0.30 (0.06)	6.46 (0.04)	1.98 (2.80)
62344	1.37	3.27	14.65	49.84	1.85	19.16	0.66	0.33	6.46	1.73
62363	1.14 (0.18)	2.68 (0.26)	14.14 (0.69)	56.60 (2.88)	2.18 (0.32)	16.15 (0.60)	0.40 (0.07)	0.30 (0.05)	5.90 (0.48)	0.32 (0.56)
62374	0.83 (0.16)	2.89 (0.01)	15.56 (0.32)	53.16 (2.77)	2.53 (0.01)	15.97 (0.45)	0.74 (0.13)	0.27 (0.08)	6.06 (0.12)	1.81 (2.56)
Promedio	1.18 (0.34)	2.83 (0.24)	14.52 (0.65)	53.33 (2.47)	2.25 (0.51)	17.00 (1.32)	0.73 (0.19)	0.30 (0.02)	6.12 (0.27)	1.68 (0.83)
55288	0.92 (0.15)	2.91 (0.04)	15.25 (0.35)	54.94 (1.70)	2.14 (0.18)	16.75 (2.15)	0.83 (0.05)	0.37 (0.02)	5.89 (0.05)	-
55294	1.10 (0.15)	3.06 (0.29)	14.68 (0.14)	57.55 (1.37)	1.89 (0.14)	15.31 (0.98)	0.68 (0.13)	-	5.73 (0.09)	-
55313										
55324	1.05 (0.06)	2.74 (0.16)	14.41 (0.49)	56.36 (0.25)	1.89 (0.18)	14.72 (0.67)	0.75 (0.06)	0.25 (0.03)	5.82 (0.40)	1.71 (1.24)
62420	0.96 (0.01)	2.80 (0.40)	15.09 (2.03)	51.61 (0.34)	1.65 (0.08)	19.69 (4.06)	0.86 (0.06)	0.11 (0.15)	5.99 (1.11)	0.89 (0.11)
62365	0.83 (0.04)	2.71 (0.21)	13.89 (0.43)	57.27 (2.40)	2.37 (0.41)	16.48 (2.84)	0.55 (0.03)	0.44 (0.05)	5.88 (0.04)	
Promedio	0.97 (0.11)	2.85 (0.14)	14.66 (0.55)	55.55 (2.43)	1.99 (0.27)	16.59 (1.92)	0.73 (0.13)	0.29 (0.15)	5.86 (0.10)	1.30 (0.58)
62413	0.96 (0.02)	4.02 (0.25)	15.99 (0.07)	56.80 (1.95)	1.91 (0.00)	13.21 (0.26)	0.85 (0.30)		5.52 (0.14)	0.74 (1.05)
62353	1.13	4.08	18.69	50.56	1.81	15.93	0.58	0.49	6.73	-
62366	0.87 (0.14)	3.59 (0.24)	17.94 (0.60)	50.42 (0.49)	2.03 (0.17)	15.89 (0.07)	0.52 (0.15)	0.38 (0.10)	7.15 (0.03)	1.21 (0.08)
62387	0.85 (0.05)	3.87 (0.09)	18.07 (0.36)	50.29 (0.23)	2.48 (0.01)	16.06 (0.09)	0.77 (0.30)	0.28 (0.03)	6.19 (0.10)	0.72 (0.32)
Promedio	0.95 (0.15)	3.85 (0.25)	18.23 (0.40)	50.42 (0.14)	2.11 (0.34)	15.96 (0.09)	0.62 (0.13)	0.39 (0.10)	6.69 (0.48)	0.97 (0.35)

Tabla 1b. Composición química de las pastas cerámicas correspondientes a las producciones Valencianas (Paterna y Manises) blancas y decoradas en Verde y Morado (V&M) y en azul y dorado (A&D). Entre paréntesis se indica la desviación estándar.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Paterna V&M	0.32 (0.44)	2.02 (0.25)	15.52 (0.23)	57.96 (1.72)	3.83 (0.68)	14.84 (0.93)	0.66 (0.04)	4.38 (0.32)
Paterna Blanca	0.47 (0.26)	1.95 (0.23)	13.46 (1.55)	50.69 (2.03)	2.88 (0.61)	17.92 (3.21)	0.62 (0.04)	3.98 (0.29)
Paterna A&D	0.41 (0.19)	1.85 (0.18)	12.65 (0.75)	49.72 (1.98)	2.76 (0.39)	20.88 (4.85)	0.58 (0.09)	4.05 (0.66)
Manises A&D	0.42 (0.06)	2.87 (0.21)	14.55 (0.65)	49.30 (1.64)	3.39 (0.21)	23.94 (2.10)	0.62 (0.02)	4.76 (0.20)

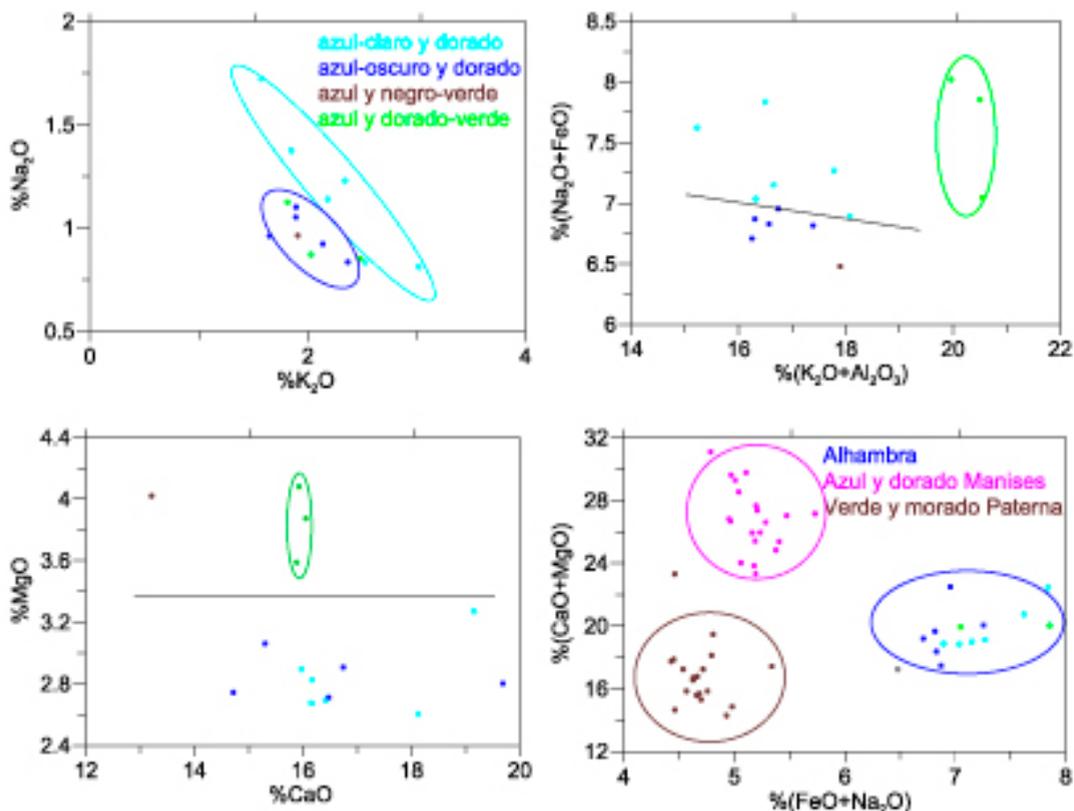


Figura 5. Correlaciones químicas  $\text{Na}_2\text{O}$  vs.  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{FeO})$  vs.  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$  y  $\text{CaO}$  vs.  $\text{MgO}$  que permiten diferenciar las producciones AC, AO, N y V entre sí. Asimismo se ha representado en el diagrama  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{FeO})$  vs.  $(\text{CaO} + \text{MgO})$  datos correspondientes a las producciones del siglo XIV de verde y morado de Paterna y azul y dorado de Manises que aparecen claramente diferenciadas de las cerámicas palatinas estudiadas.

y 62365. El tercer grupo es la cerámica con decoración en azul oscuro y negro (N), de la que solo tenemos una pieza, la 62413. Finalmente, hay un grupo de tres piezas con decoración en azul y dorado (62353 i 62366) y en azul (62387) que por la otra cara están vidriadas con un vidriado verde (V). Las cerámicas del grupo AC son todas ellas del siglo XIV, las del grupo AO corresponden a materiales del siglo XIV-XV, y las de los grupos N y V se datan en el siglo XV.

Tal y como se muestra en la **Fig. 5**, las diferencias químicas entre ellas se pueden resumir en que las del grupo AC tienen contenidos de sodio y hierro ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{FeO}$ ) más altos que las del grupo AO. Asimismo las cerámicas N y V se caracterizan por contener más Magnesio (MgO) que las AC y AO. Finalmente, las V contienen asimismo más aluminio y potasio ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}$ ).

En la misma figura se han representado las producciones en verde y morado de Paterna (Molera *et al.* 1997, Molera *et al.* en Mesquida *et al.* 2001) y en azul

y dorado de Manises correspondientes al siglo XIV, que aparecen claramente diferenciadas de las producciones palatinas. Asimismo el promedio de las composiciones químicas para producciones de Paterna y Manises se da en la **Tabla 1b**. Aunque las pastas cerámicas de Paterna y Manises son también arcillas calcáreas, la composición química de las pastas es remarcablemente diferente, en este caso debido a un origen sedimentario de las arcillas de la zona levantina, totalmente diferente de las arcillas de la zona Bética. En particular el contenido de sodio y hierro, tal y como podemos ver en la figura.

## ANÁLISIS DE LOS VIDRIADOS

Hay dos tipos de vidriados, los blancos, opacos gracias a la presencia de microcristalitos de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) en el vidriado que debido a su alto índice de refracción dispersan la luz impidiendo que sea transmitida a través del vidriado y dándole opacidad. Encima de dichos vidriados blancos se aplica la decoración azul, dorada o negra. Asimismo hay también vidriados verdes, que se utilizan en el tercer grupo de cerámicas estudiadas (V) y que se aplican en la cara de la pieza que no va decorada. Uno de los aspectos más remarcables es el grado elevado de deterioro de los vidriados, en particular de los correspondientes al grupo AC, en algún caso (muestra 56006) por su aspecto pulverulento y sin brillo parece casi una engalba en lugar de un vidriado, tal y como podemos observar en las imágenes obtenidas con el MO y SEM, **Fig. 6**. En la **Fig. 6** se puede observar que la mayor parte del vidriado ha perdido el plomo (lixiviación del plomo en ambientes húmedos y ligeramente ácidos), mostrando la estructura típica de láminas de desvitrificación, los pequeños puntos de color más claro son los microcristalitos de óxido de estaño que no se ven afectados por la alteración y que son los responsables del color blanco y aspecto pulverulento del vidriado. En este caso quedan solo pequeños restos (áreas más blancas en la fotografía de SEM) del vidriado original. Aunque esta es la pieza que muestra un grado de alteración mayor, todas las cerámicas estudiadas muestran alteraciones importantes del vidriado aunque no tan extensivas, como podemos observar en la imagen de SEM de la cerámica 62363 en la misma Figura. Este problema, aunque general, es mucho más extensivo en las cerámicas del grupo AC que no en las del grupo AO como se puede observar en la **Fig. 7**.

En la **Tabla 2a** se muestran los análisis químicos correspondientes a los vidriados blancos y en la **Tabla 2b** los análisis correspondientes a los vidriados verdes. A modo de comparación, en la **Tabla 2c** se han añadido los análisis de los vidriados blancos así como de los vidriados verdes de piezas de los talleres de Paterna decorados en verde y morado (V&M), azul (A) y azul y dorado (A&D).

Los vidriados blancos son vidriados mixtos alcalino-plúmbicos. Tal y como es habitual en las producciones vidriadas y decoradas contemporáneas, el contenido de plomo ( $\text{PbO}$ ) está alrededor del 40%. En consonancia con las produc-

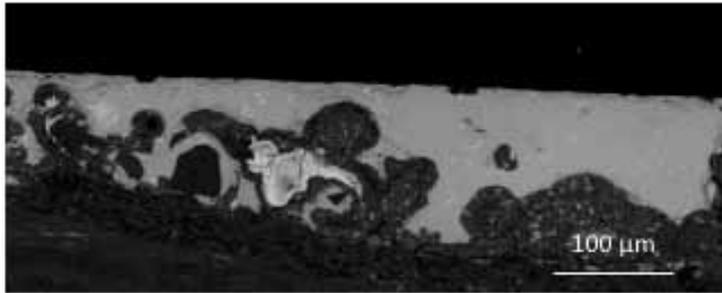
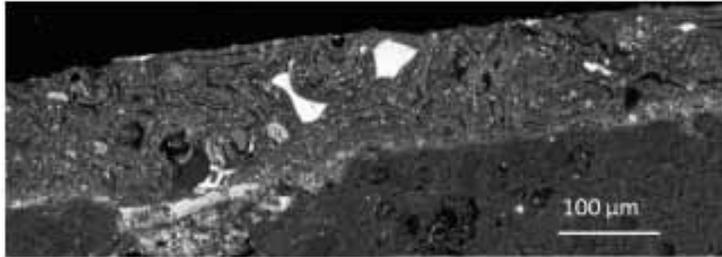
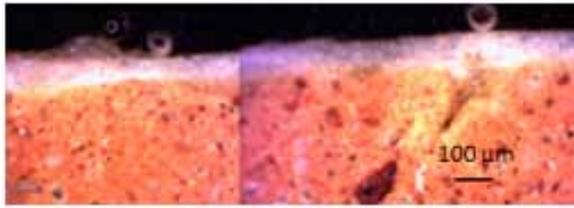


Figura 6. Arriba imagen de MO de una sección pulida del vidriado blanco correspondiente a 56006. En medio, el mismo vidriado observado mediante SEM con el detector de retrodispersados. Las pequeñas lagunas blancas son las únicas zonas del vidriado conservadas. Abajo la imagen de SEM con retrodispersados del vidriado correspondiente al fragmento 62363 donde se observa la devitrificación lo largo de la interfase vidrio-pasta, alrededor de las burbujas y grietas; podemos observar la precipitación de carbonato de plomo (en color blanco en el centro de una de las zonas alteradas). Ambas corresponden al grupo AC.

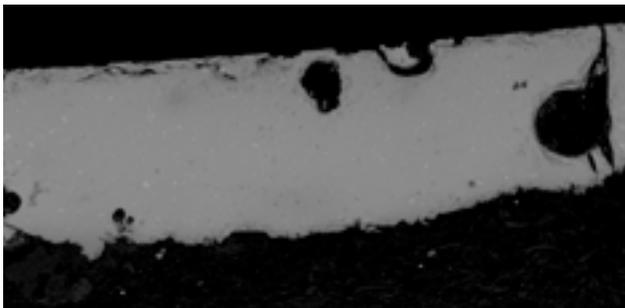


Figura 7. Imagen de SEM con el detector de retrodispersados de una sección pulida del del vidriado blanco correspondiente a 62420 correspondiente al grupo AO. Aunque en la superficie i alrededor y dentro de las burbujas y grietas se observan formas de devitrificación, el estado de conservación de vidriado es mucho mejor. Los cristalitas de color blanco dispersos en el vidrio corresponden a óxido de estaño.

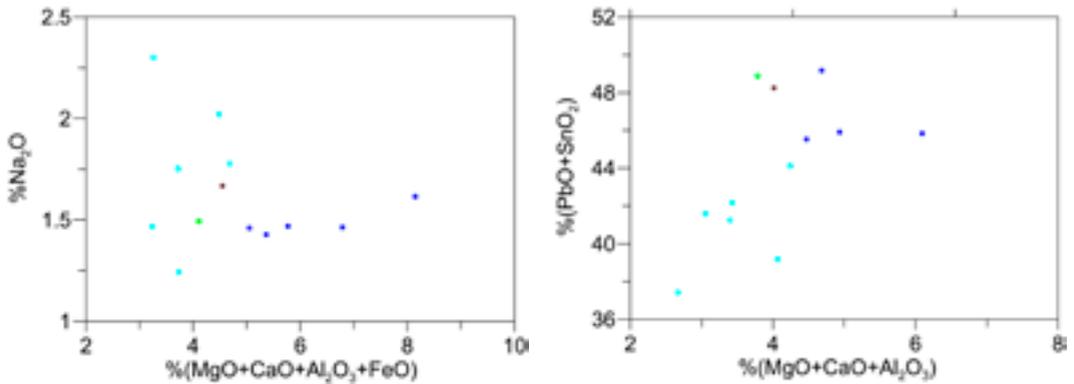


Figura 8. Correlaciones químicas  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $(\text{PbO}+\text{SnO}_2)$  vs.  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})$  que nos muestran que los vidriados blancos de las cerámicas AO son más ricos en aluminio, calcio, magnesio y hierro que los de las AC. Sin embargo el grado de alteración elevado de los vidriados y en particular de los correspondientes a las cerámicas AC limitan las áreas analizadas y provocar una mayor variabilidad en los mismos.

ciones tanto Islámicas como Cristianas en la Península Ibérica, el contenido de elementos alcalinos es relativamente bajo comparado con producciones Islámicas del Oriente Medio. Asimismo, son más ricas en potasio ( $3\% \text{K}_2\text{O}$ ) que en sodio ( $1\% \text{Na}_2\text{O}$ ), contrariamente a las producciones Islámicas Orientales que acostumbra a ser mucho más ricas en sodio. A la vez que contienen mucho más sodio que las producciones Valencianas contemporáneas que son más pobres en sodio (Molera et al 1997, Molera et al. en Mesquida et al. 2001).

Podemos ver en la **Tabla 2a** que se observan pequeñas diferencias en la composición química de los diferentes grupos de cerámicas estudiados. Es particularmente remarcable el bajo contenido en aluminio del grupo AC. Entre las más importantes el muy bajo contenido de aluminio de las cerámicas AC ( $0.6\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ), en comparación con las cerámicas AO cuyo contenido es superior al  $1\%$ ; y mucho más remarcable si comparamos con otras producciones contemporáneas, como por ejemplo las Valencianas, **Tabla 2c**, que en general contienen mucho más aluminio típicamente del  $2-3\%$ . La **Fig. 9** resume gráficamente algunas de las diferencias entre los vidriados blancos de los grupos AC, AO, V y N. Podemos ver que en general el grupo AC tiene vidriados blancos más pobres en magnesio, aluminio, calcio y hierro, así como en plomo y estaño que los vidriados blancos del grupo AO. Los fragmentos correspondientes a los grupos V y N muestran contenidos bajos de magnesio, calcio, aluminio y hierro comparables a los del grupo AC, pero, a la vez, contenidos más altos de estaño y plomo comparables al grupo AC.

Podemos observar la presencia de microcristalitos de óxido de estaño también en los vidriados verdes, aunque el contenido de estaño en éstos es claramente inferior a los blancos ( $2-3\% \text{SnO}_2$  en los verdes por  $7-8\% \text{SnO}_2$  para los blancos) tal y como se observa en la **Tabla 2b**. Asimismo podemos observar que los

Tabla 2a. Composición química de los vidriados blancos mediada mediante SEM-EDS sobre la sección pulida de las muestras. Las medidas correspondientes a cada muestra son el promedio de la menos dos análisis y entre paréntesis se indica la desviación estándar:

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	PbO
55006	1.47 (0.12)	0.49 (0.09)	0.66 (0.09)	41.58 (2.11)	3.53 (0.35)	1.90 (0.07)		0.19 (0.17)		8.52 (3.85)	41.58 (0.84)
54996	1.78 (0.05)	0.51 (0.14)	0.96 (0.15)	41.27 (0.37)	2.24 (0.26)	2.77 (0.32)	0.32 (0.45)	0.45 (0.01)		5.50 (0.95)	44.12 (0.16)
55365	2.02 (0.12)	0.73 (0.45)	0.71 (0.12)	41.55 (1.22)	2.68 (0.15)	2.62 (1.26)	1.08 (0.46)	0.43 (0.05)	0.20 (0.01)	8.77 (0.32)	39.17 (2.58)
62344	1.75 (0.02)	0.34 (0.01)	0.49 (0.18)	42.02 (1.18)	3.00 (0.17)	2.59 (0.29)	0.30 (0.11)	0.29 (0.05)		6.99 (1.39)	42.16 (0.07)
62363	2.30 (0.13)	0.25 (0.04)	0.53 (0.06)	43.85 (1.27)	4.61 (0.16)	1.89 (0.25)	0.39 (0.11)	0.59 (0.40)		7.96 (0.75)	37.42 (1.16)
62374	1.24 (0.06)	0.48 (0.27)	0.52 (0.22)	42.13 (1.64)	3.19 (0.06)	2.40 (0.41)		0.33 (0.34)		8.46 (1.46)	41.25 (1.16)
promedio	1.76 (0.38)	0.47 (0.17)	0.65 (0.18)	42.07 (0.93)	3.21 (0.82)	2.36 (0.38)		0.38 (0.14)		7.70 (1.25)	40.95 (2.35)
55288	1.43 (0.11)	0.70 (0.04)	1.23 (0.23)	40.49 (1.45)	3.09 (0.34)	2.76 (0.49)	0.30 (0.12)	0.68 (0.02)		7.75 (0.76)	41.42 (2.18)
55294	1.46 (0.03)	0.78 (0.04)	1.15 (0.21)	42.76 (0.57)	3.14 (0.10)	4.17 (0.42)		0.69 (0.24)		7.45 (1.27)	38.40 (1.45)
55324											
55313	1.46 (0.10)	0.78 (0.21)	1.03 (0.21)	43.64 (0.52)	4.32 (0.23)	2.66 (0.30)		0.58 (0.08)		4.83 (2.17)	40.70 (1.65)
62420	1.47 (0.01)	0.65 (0.02)	1.22 (0.31)	43.36 (0.54)	3.11 (0.19)	3.07 (0.05)	0.38 (0.01)	0.84 (0.62)		5.07 (1.25)	40.84 (0.58)
62365	1.62 (0.15)	0.81 (0.09)	2.00 (0.58)	45.06 (0.13)	2.77 (0.10)	4.38 (0.15)		0.96 (0.03)		5.55 (0.19)	36.94 (1.17)
promedio	1.49 (0.07)	0.74 (0.07)	1.32 (0.39)	43.06 (1.67)	3.29 (0.60)	3.41 (0.81)		0.75 (0.15)		6.13 (1.37)	39.66 (1.91)
62413	1.67 (0.09)	0.59 (0.12)	0.92 (0.05)	42.25 (0.01)	2.99 (0.30)	2.50 (0.15)		0.53 (0.01)		7.52 (0.23)	40.72 (0.82)
62353											
62366											
62387	1.49 (0.07)	0.59 (0.11)	0.86 (0.44)	41.46 (2.04)	3.75 (0.33)	2.34 (0.10)	0.06 (0.11)	0.32 (0.28)	0.25 (0.16)	9.79 (2.11)	39.09 (1.03)

Tabla 2b. Composición química de los vidriados verdes mediada mediante SEM-EDS sobre la sección pulida de las muestras. Las medidas correspondientes a cada muestra son el promedio de la menos dos análisis y entre paréntesis se indica la desviación estándar.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	PbO
62353	2.07 (0.11)	0.59 (0.05)	0.50 (0.03)	38.33 (0.22)	2.48 (0.16)	1.74 (0.09)	0.71 (0.19)	0.47 (0.04)	1.28 (0.52)	2.87 (0.29)	48.97 (0.15)
62366	1.76 (0.07)	0.77 (0.09)	0.38 (0.54)	39.42 (0.45)	3.12 (0.05)	1.98 (0.01)	0.18 (0.25)	0.52 (0.19)	1.51 (0.08)	2.66 (0.59)	47.68 (0.80)
62387											
promedio	1.91 (0.22)	0.68 (0.12)	0.44 (0.08)	38.88 (0.77)	2.80 (0.46)	1.86 (0.18)	0.44 (0.38)	0.50 (0.03)	1.39 (0.16)	2.77 (0.15)	48.32 (0.91)

Tabla 2c. Composición química de los vidriados blancos de las cerámicas de Paterna (s.-XIV) decoradas en verde y morado (V&M),Azul (A) y azul y dorado (A&D) así como de los vidriados verdes (V) mediada mediante SEM-EDS sobre la sección pulida de las muestras. Las medidas se han obtenido sobre un conjunto de cerámicas de los talleres de las Ollerías Xiques y de les Ollerías Majors de Paterna, entre paréntesis se indica la desviación estándar.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SnO <sub>2</sub>	PbO
Paterna V&M	0.53 (0.26)	0.38 (0.15)	3.51 (0.67)	43.85 (2.11)	2.32 (0.76)	2.15 (0.92)	0.44 (0.15)		6.55 (0.40)	35.60 (3.72)
Paterna A	0.53 (0.34)	0.36 (0.12)	2.29 (0.23)	40.33 (1.55)	3.69 (0.82)	1.70 (0.05)	0.24 (0.12)		8.63 (0.05)	42.25 (0.97)
Paterna A&D	0.60 (0.28)	0.43 (0.08)	2.33 (0.10)	45.21 (1.23)	4.62 (0.06)	1.65 (0.09)	0.22 (0.16)		9.17 (0.08)	35.74 (0.50)
Paterna V	0.58 (0.36)	0.36 (0.13)	3.43 (0.07)	39.14 (1.01)	2.04 (0.51)	1.97 (0.07)	0.43 (0.07)	2.52 (0.19)	6.56 (1.83)	44.04 (1.34)

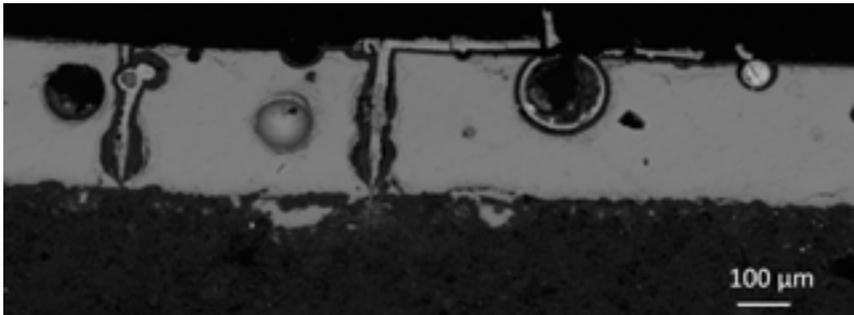
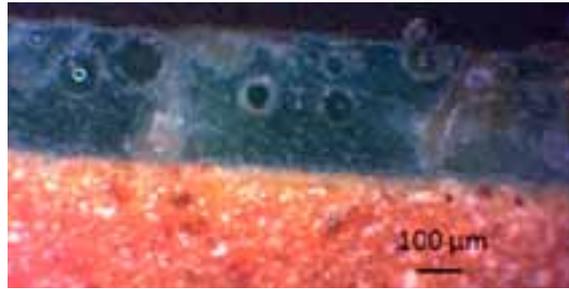


Figura 9. Arriba imagen de MO de una sección pulida del vidriado verde correspondiente a 62366. Abajo imagen SEM con el detector de retrodispersados del mismo. En la superficie i alrededor y dentro de las burbujas y grietas se observa la precipitación de carbonats y fosfatos de plomo.

vidriados verdes son mucho mas ricos en plomo (48% PbO) que los vidriados blancos. El colorante verde es el cobre, que aparece disuelto en el vidrio como  $\text{Cu}^{2+}$ . Dependiendo de la composición del vidrio, y en particular del contenido de plomo del mismo, el  $\text{Cu}^{2+}$  produce una coloración más turquesa para los vidrios pobres en plomo o más verde para los más ricos en plomo, como es el caso que nos ocupa. El estado de conservación de los mismos tampoco es bueno, observándose la perdida de plomo y la precipitación de carbonatos y fosfatos de plomo en las grietas, burbujas y a lo largo de la superficie, tal y como podemos observar en la **Fig. 9**.

Finalmente, hemos analizado el pigmento utilizado en las decoraciones azules. El color azul es debido a la utilización de un pigmento que contiene cobalto, pero al cocer la cerámica y fundir el vidriado, el pigmento se disuelve en el vidriado, tiñéndose toda la sección del vidriado. La **Figura 10** muestra imágenes MO y SEM de la sección pulida de dichas zonas azules. El análisis del pigmento se ha realizado analizando globalmente las zonas del vidriado con coloración azul. El resultado de los análisis se ha resumido en la **Tabla 3**. La cantidad de cobalto necesaria para la coloración es muy pequeña, y por tanto en aquellos vidriados más alterados, o bien en aquellos donde la cantidad de pigmento era mas pequeña la cantidad de cobalto determinada esta por debajo de los límites de detección del SEM-EDS. Por ello solo damos en la tabla los elementos químicos determinados asociados al pigmento azul ya que el resto de los elementos corresponde a la composición original del vidriado blanco.

Podemos observar que en todos los casos el pigmento utilizado contiene mucho hierro, entre 3 y 7 veces más hierro. Esto indica que se trata muy probablemente de pigmento de mina, una cobaltita férrica  $-(Fe,Co)_2S-$ . En este tipo de materiales es habitual la presencia de otros elementos en proporciones menores tales como el zinc (Zn), el manganeso (Mn) el níquel (Ni) y el arsénico (As). En el estudio realizado sobre los pigmentos utilizados en el área Valenciana desde el siglo XIV al XIX (Pérez-Arategui et al 2008) se ha observado que en el siglo XIV el pigmento determinado contenía principalmente Zn, Cu y Mn, en el siglo XV contienen sólo Cu y Mn, mientras que en el siglo XVI parecen contener cantidades más importantes de As. En nuestro caso podemos observar que hay una gran variabilidad en la presencia de los elementos asociados, y aparece asimismo Ni.

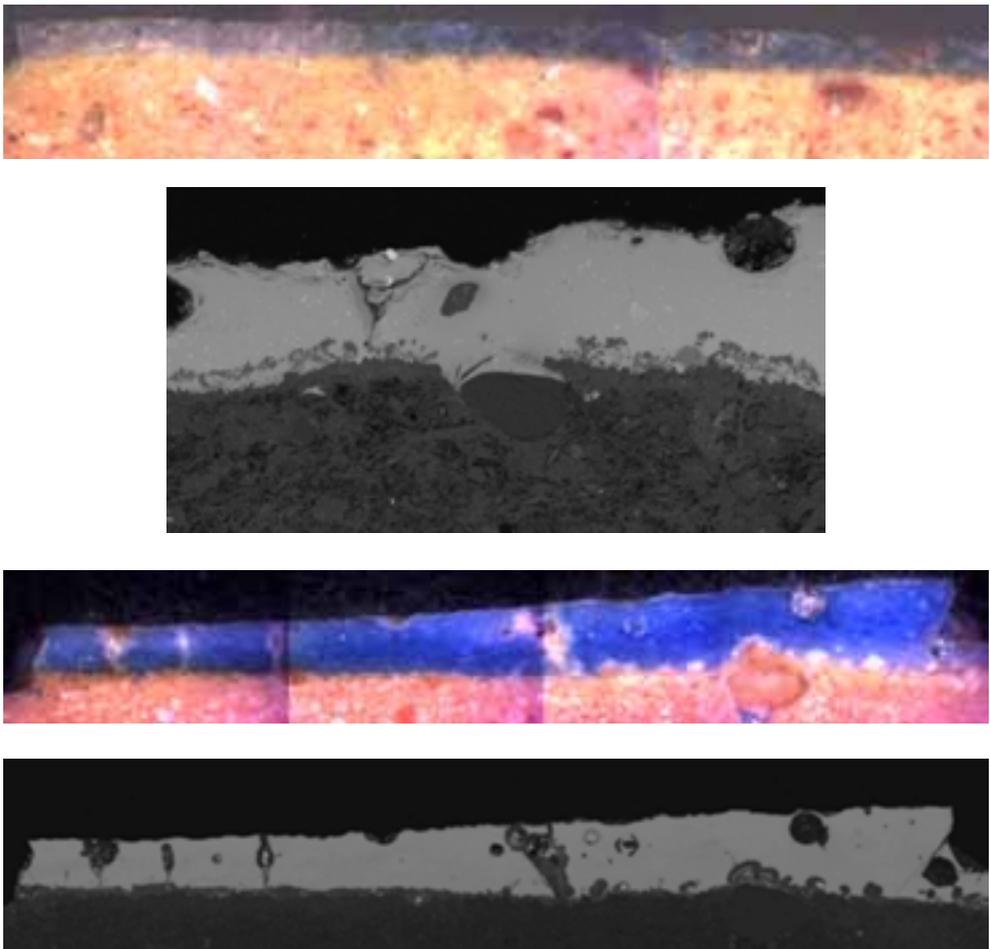


Figura 10. Imágenes MO y SEM con el detector de retrodispersados de la sección pulida del vidriado blanco con la decoración azul correspondiente a 62420 (arriba) y 62353 (abajo).

Tabla 3. Composición química de la zona azul de los vidriados obtenida mediante SEM-EDS sobre la sección pulida de las muestras. Las medidas correspondientes a cada muestra son el promedio de la menos dos análisis y entre paréntesis se indica la desviación estándar. Las muestra 62344, 55313, 55294, 55324 se han medido pero han dado contenidos de cobalto por debajo de los límites de detección del EDS (0.1%). Los elementos no determinados se hallan por debajo del límite de detección del equipo.

	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CoO
55365	0.17	0.25	-	-	0.36	-	0.18
62374	-	2.34 (0.09)	-	-	-	-	0.22 (0.01)
55294	0.17 (0.01)	4.09 (0.49)	0.55 (0.46)	0.27 (0.05)	-	0.20 (0.28)	0.60 (0.16)
62420	-	2.23 (0.30)	0.29 (0.15)	0.13 (0.15)	-	-	0.77 (0.05)
62353	-	1.73 (0.69)	-	-	-	-	0.44 (0.19)
62366	-	2.49 (0.50)	-	0.24 (0.09)	0.87 (0.08)	0.11 (0.11)	0.64 (0.04)
62387	-	0.32 (0.16)	-	0.28 (0.00)	-	-	0.17 (0.15)

## Discusión

En cuanto a las pastas cerámicas utilizadas como hemos indicado corresponde a una arcilla calcárea típica con contenidos del orden de un 15% CaO, aunque algo baja para lo que es habitual en las producciones Valencianas contemporáneas para la cerámica decorada en azul y dorado. Así mismo los contenidos de sodio y hierro son superiores y el de potasio inferior a las de las producciones Valencianas. Esto puede relacionarse con el tipo de desengrasante de las arcillas formado por rocas metamórficas, cuarzo y pequeñas partículas de óxidos de hierro y titanio, y que es totalmente diferente de las Valencianas. Desgraciadamente no poseemos datos de pastas cerámicas y arcillas de otras zonas Andalusís como Málaga o Almería, que también deben contener un desengrasante de tipo metamórfico, pero que puede ser ligeramente diferente al de Granada, y no podemos establecer comparaciones entre la producción palatina y la otras producciones Andalusís.

El desengrasante presenta una gran variabilidad de tamaños desde algunas micras hasta algunos milímetros, no presenta cantos agudos propios de una trituración por lo que podemos considerar que no ha sido añadido voluntariamente.

Otro aspecto remarcable es la presencia de plomo en las pastas. La presencia de plomo puede estar relacionada con la adición de vidrio de plomo a la arcilla como fundente. Es habitual hacerlo en las producciones Islámicas Orientales (Egipto y Siria) especialmente para las denominadas «pastas de piedra» cuyo elevado contenido de arena de cuarzo y bajo de arcilla, dificulta la cohesión de las partículas. Aunque, también se añadía a las pastas calcáreas con cierta frecuencia. Por el contrario no se utiliza en las cerámicas Valencianas, dado que las arcillas utilizadas ya tienen una gran plasticidad y dan lugar a suficiente fase vítrea durante la cocción, dando lugar a pastas compactas y resistentes. Sin embargo en el caso de las cerámicas palatinas, no hemos determinado inclusiones de vidrio de plomo por lo que no parece que sea éste su origen. Por el contrario, los vidriados aparecen muy alterados, habiéndose lixiviado plomo en cantidades importantes, que en parte ha reprecipitado en forma de carbonatos y/o fosfatos de plomo en las grietas y burbujas de los mismos vidriados, pero también en la porosidad de la pasta. Por lo que es probable que este sea el origen del plomo determinado.

Los vidriados se caracterizan también por contener sodio en proporciones superiores a las características de las producciones Valencianas que son habitualmente más ricas en potasio. Sin embargo son mucho más bajos que los de las producciones Islámicas Orientales. Los elementos alcalinos, sodio y potasio son añadidos al vidriado como fundentes. Pueden ser añadidos en forma de feldespatos, arcilla, sales (principalmente carbonatos) o bien como cenizas de plantas (sodalita y otras plantas típicas de climas secos). Si se añade en forma de feldespatos o arcilla de forma natural se añade una cantidad de aluminio en los

vidriados, lo cual no es el caso en las cerámicas Palatinas ya que el contenido de aluminio de los vidriados es extremadamente bajo. Si se añade como sales, acostumbran a ser bastante puros (aportando únicamente sodio y/o potasio) mientras que si se añaden cenizas de plantas acostumbran a incluir un poco de magnesio, calcio y/o algo de aluminio. Tal y como sucede en nuestro caso. Es además necesario que la arena usada para los vidriados sea también muy pobre en feldespatos y arcilla local. Debemos remarcar que además que la falta de aluminio disminuye asimismo la estabilidad del vidriado, y por tanto su estado de conservación se halla altamente influenciado por las condiciones medioambientales en las que se han conservado las cerámicas. El contenido en aluminio de los vidriados blancos de las cerámicas AO es mayor, aun sin ser muy alto, por lo que se espera una mayor estabilidad del vidriado y por lo tanto menos sensibilidad a las condiciones medioambientales.

Debemos además tener en cuenta, que la presencia de una gran cantidad de cristallitos de óxido de estaño de muy pequeño tamaño puede también afectar a la estabilidad de los vidriados, ya que pueden actuar como centros de nucleación y formación de fases de alteración cuando la cerámica esta sometida a un entorno agresivo y por tanto afectada por la lixiviación del plomo y de los alcalinos.

Finalmente en cuanto a los pigmentos empleados, el azul contiene cobalto como elemento colorante y el negro manganeso. El pigmento azul, es una cobaltita férrica, similar al pigmento determinado en las producciones españolas desde el siglo XIV al XVIII. Normalmente se ha observado una correlación con algunos elementos químicos minoritarios asociados dependiendo de la mina o zona de la mina explotada, observándose algunos cambios significativos entre los siglos XIV, XV-XVI y XVII. Pero en el caso de las cerámicas palatinas, observamos una cierta variabilidad en la presencia de elementos asociados minoritarios. Lo cual induce a pensar en la utilización de un pigmento cercano, no importado. Es necesario realizar medidas con una técnica con un límite de detección inferior para poder determinar los contenidos de todos los elementos asociados con la cobaltita férrica utilizada, lo cual nos podría permitir asociar el pigmento a alguna mina cercana.

## **Conclusiones**

En el presente artículo presentamos los primeros resultados de los análisis correspondientes a las pastas cerámicas, vidriados y decoraciones de cerámicas palatinas producidas en los siglos XIV y XV. Los resultados obtenidos indican la utilización de pastas calcáreas y vidriados alcalino-plúmbicos de composiciones parecidas a las producciones de cerámicas azules y doradas contemporáneas. Sin embargo, las pastas cerámicas presentan un desengrasante metamórfico característico de la cordillera Bética, así como algunas características químicas que la diferencian claramente de las producciones Valencianas o Sevillanas. Por el contrario, dado que

las producciones Malagueñas y Almerienses están situadas en una zona geográfica que también implica un mismo tipo de desengrasante metamórfico, es necesario un estudio comparativo para poder establecer diferencias entre ellas.

Los vidriados se caracterizan por mostrar diferencias significativas con las producciones contemporáneas Valencianas. Igualmente, el análisis de las producciones Malagueñas o Almerienses nos permitiría observar diferencias y similitudes entre estas producciones.

Los pigmentos estudiados hasta el momento son el azul de cobalto y el negro de manganeso. El estudio realizado hasta el momento parece mostrar algunas diferencias significativas con respecto a las producciones Valencianas contemporáneas, y podría indicar el uso de un pigmento tipo cobaltita férrica local, aunque es necesario un estudio más profundo para poderlo asegurar.

### **Bibliografía/Fuentes electrónicas**

- FERNÁNDEZ PUERTAS, A. «Clasificación de la cerámica de ajuar nazarí por su decoración», *Monografías de la Alhambra, 03, Cerámica nazarí. Coloquio Internacional*, Granada, 2009.
- MARINETTO SÁNCHEZ, P., «La vajilla de los sultanes de nazaríes», *Canciller de Ayala*, cap. exp. Vitoria-Gazteiz, 2007.
- MARINETTO SÁNCHEZ, P., «La decoración de la cerámica nazarí azul y dorada. Evolución y paralelos», *Monografías de la Alhambra, 03, Cerámica nazarí. Coloquio Internacional*, Granada, 2009.
- MOLERA, J., PRADELL, T., MERINO, L., GARCÍA-VALLÉS, M., GARCÍA-ORELLANA, J., SALVADÓ, N. y VENDRELL-SAZ, M. «La tecnología de la cerámica Islámica y mudéjar», *Caesaraugusta*, vol. 73, (1997), págs. 15-41.
- MARTÍNEZ CAVIRÓ, M., «Los motivos decorativos de la loza nazarí. Aproximación», *Monografías de la Alhambra, 03, Cerámica nazarí. Coloquio Internacional*, Granada, 2009.
- MOLERA, J., PRADELL, T., VENDRELL-SAZ, M. «Parte IV: Características técnicas y procesos de producción de las cerámicas del s. XIII en Paterna» en: MESQUIDA, M., LÓPEZ PERIS, J. E., PRADES, S. & SMOLKA, J. (ed.) *Las olleras de Paterna. Tecnología y producción del s. XII y s. XIII*. Paterna: Publicaciones del Ayuntamiento de Paterna, 2002, vol. I, págs. 223-253.
- PEREZ-ARANTEGUI, J., RESANO, M., GARCÍA-RUIZ, E., VANHAECKE, F., ROLDÁN, C., FERRERO, COLL, J. «Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry» *Talanta* vol. 74 (2008) págs. 1271–1280.

### **Agradecimientos**

Trinitat Pradell, Gloria Molina y Judit Molera han estado financiadas por los proyectos CICYT MAT2010-20129-C02-01 y Generalitat de Catalunya 2009SGR01225 y 2009SGR01251.