



## Cerámicas de Niculoso Pisano y análisis cuantitativo de vidriados por FRX portátil

Auxiliadora Gómez Morón **01** | Ángel Jesús Polvorinos del Río **01** | Jacques Castaing **02** | **03** | Alfonso Pleguezuelo **04** |

En este trabajo se aborda la caracterización química y mineralógica de dos piezas cerámicas esmaltadas atribuidas a Niculoso Pisano. Se han estudiado tanto la mineralogía y composición química de las pastas cerámicas, como la caracterización química-mineralógica y microestructural de los pigmentos utilizados en la decoración de los esmaltes. El análisis de las composiciones y de su variabilidad pretende contribuir a mejorar el conocimiento científico de los materiales y técnicas utilizados por este artista, así como a dilucidar posibles indicadores de la cronología de su producción cerámica. Con el objeto de establecer un procedimiento que permita la caracterización cuantitativa por métodos no destructivos de obras cuyo análisis por técnicas convencionales no es posible, se han determinado las concentraciones de los elementos químicos de los distintos colores de los vidriados utilizando un equipo portátil de fluorescencia de rayos X (FRXP), y los resultados se comparan con los obtenidos en los mismos objetos por  $\mu$ -FRX de laboratorio. Combinando FRXP y espectrometría Raman portátiles se consigue información sobre las obras equivalente a la conseguida con equipos de laboratorio.

### Palabras claves

Azulejo de artista | Cerámica | Fluorescencia de rayos X portátil | Microscopia electrónica | Niculoso Pisano, Francisco (145?-1529?) | Renacimiento (Estilo) | Sevilla (Sevilla) | Vidriado |

### Niculoso Pisano ceramics and quantitative analysis of glazes by portable XRF

Auxiliadora Gómez Morón **01** | Ángel Jesús Polvorinos del Río **01** | Jacques Castaing **02** | Alfonso Pleguezuelo **03** |

Chemical and mineralogical analysis has been performed on two ceramics covered with coloured glazes and attributed to Niculoso Pisano. We have determined the mineralogical and chemical compositions of the bodies as well as of the different glazes, including microstructural observations of the glaze colors used in the decoration. Such ceramic composition study aims at improving the knowledge of the materials and techniques used by this artist, as well as to clarify the possible existence of various steps in the chronology of his production. In order to check for a method to achieve quantitative non-destructive characterization for art-works that cannot be moved to a laboratory, we have determined the concentrations of the elements in the different glaze colours using a portable X-ray fluorescence (PXRF) and we have compared the values to those obtained with a commercial  $\mu$ -XRF at the same places on the objects. Complementing PXFR with portable Raman spectrometry provides valuable information on ceramics similar to laboratory equipment.

### Keywords

Tile by Artist | Ceramic | Portable X-Ray Fluorescence | Electron Microscopy | Niculoso Pisano, Francisco (145?-1529?) | Renaissance (Style) | Seville (Seville) | Glazing |

URL de la contribución <<http://www.iaph.es/phinvestigacion/index.php/phinvestigacion/article/view/17>>

**01** | Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla **02** | *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France* **03** | Universidad París 6 (UPMC) **04** | Departamento de Escultura e Historia de las Artes Plásticas. Universidad de Sevilla

## INTRODUCCIÓN

Niculoso Francisco, llamado Pisano, célebre maestro azulejero establecido en Sevilla a finales del siglo XV, es el ceramista mejor conocido, por no decir casi el único, de la España de su época (DAVILLIER, 1856; GESTOSO Y PÉREZ, 1903; MORALES, 1977; RAY, 1999). Del amplio catálogo de este autor son de destacar dos obras: el retablo de la Visitación que Niculoso hace para el oratorio de la reina Isabel la Católica, en el Real Alcázar de Sevilla, y el retablo de Nuestra Señora de Tentudía, en el monasterio de la misma advocación, en Segura de León (Badajoz). Obras fechadas y firmadas en 1504 y 1518 respectivamente.

A pesar de la amplitud de su obra, lamentablemente no se dispone de datos analíticos de los esmaltes usados por Pisano (PLEGUEZUELO, 2009), por lo que en este estudio se aborda el análisis con técnicas no destructivas de dos azulejos cerámicos producidos en su taller.

En este trabajo se inicia la caracterización integral de la obra cerámica de este autor, no sólo para conocer la composición química y la naturaleza de los pigmentos utilizados sino también para detectar posibles evoluciones en este aspecto de su práctica profesional, así como para autenticar eventualmente obras que se le atribuyen.

Aunque en el caso de las piezas estudiadas ha sido posible la toma de micromuestras para su análisis por técnicas convencionales de laboratorio, se han aplicado dos técnicas portátiles no destructivas de análisis, concretamente fluorescencia de rayos X portátil (FRXP) y espectrometría Raman portátil, con el objeto de validar y demostrar su utilidad para el estudio de otras obras que por su importancia y localización imposibilitan su análisis convencional en el laboratorio. La validación de los datos aportados por las técnicas portátiles no destructivas indicadas se ha realizado contrastándolos con los obtenidos de técnicas convencionales de laboratorio, en concreto de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDAX y microfluorescencia de rayos X.

## DESCRIPCIÓN DE LAS PIEZAS ESTUDIADAS

Los dos azulejos estudiados, que en adelante referenciaremos como Nic1 y Nic2, se presentan en las imágenes 1 y 2 respectivamente, en las que se muestran los puntos de los esmaltes que se han analizado tanto por FRXP como por microfluorescencia de rayos X ( $\mu$ -FRX) de laboratorio. Ambos azulejos pertenecen a una colección particular sevillana y, analizadas sus características formales, pueden ser atribuidos con gran seguridad a la producción del citado ceramista.

El Nic1 es un azulejo cuadrado que debió formar parte de una orla de roleos vegetales de tradición romana que Niculoso debió aprender en Italia, donde este repertorio clásico se había puesto de moda, y que usó en varias de sus obras hechas en Sevilla. El dibujo está ejecutado a pincel con esmalte azul y se colorea con ese mismo color, el verde, el amarillo y el morado. Los motivos vegetales se destacan según las zonas, sobre fondo azul o morado respectivamente. Los sombreados se hacen con aguada azul más diluida y con rayados paralelos. La disposición concéntrica de las ramas y el grosor gradualmente menor de las mismas conforme se acercan al centro podría ser indicativo de que el motivo completo era un clásico roleo espiral destacado sobre fondo morado en tanto que el fondo exterior se cubre con azul oscuro. No sabemos qué motivo pudo ocupar el centro de dicho roleo; tal vez una flor o la figura de un geniecillo o de un profeta. El carácter no repetitivo del asunto y la maestría evidente de la pincelada permiten suponer que fue la mano del propio Niculoso la que ejecutó este azulejo.

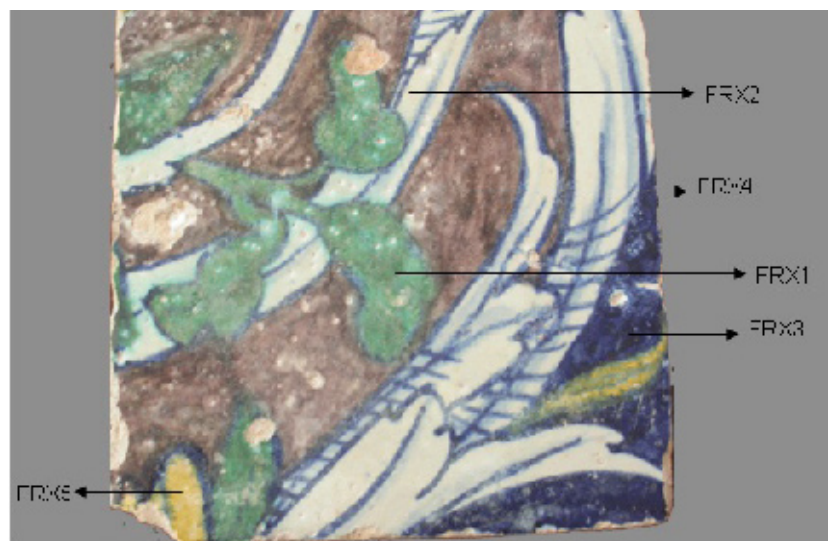
El Nic2, por el contrario, es un fragmento de otro azulejo cuadrado que se identifica plenamente por su pasta, tamaño, dibujo, colorido y textura con uno de los motivos usados en el altar de la Visitación del Real Alcázar. Concretamente con las estrellas de lazo curvo que decoran los planos laterales de la mesa de altar de dicho retablo (PLEGUEZUELO, 2012). No falta ninguno en ese conjunto pero son varios los que, como éste, se conservan en colecciones particulares por lo cual es preciso pensar que en alguna otra obra de Niculoso, tal vez el desaparecido zócalo del propio oratorio de la reina Isabel o en la mesa de altar del retablo desaparecido del oratorio del rey Fernando de Aragón, debieron ser empleados. El carácter seriado del motivo permite imaginar que fueron ejecutados por los oficiales del obrador. Si los vinculamos con los ejemplares semejantes del citado retablo datarían, como ese conjunto, de 1504.

La técnica de fabricación de ambos azulejos puede considerarse la habitual de la época, con placas de barro hechas por relleno de una "gavera" o "galápago", es decir, un simple marco o bastidor de madera del pretendido grosor del azulejo del que, tras su relleno de arcilla, se eliminaría el barro sobrante procediendo a su alisado; tras el secado y bizcochado de la arcilla, sería bañado en esmalte blanco de estaño, pintado con pinceles con los pigmentos colorantes y sometido a una segunda cocción. El horno en que recibió las dos cocciones que requería este tipo de pieza lo suponemos de tipo árabe como el del obrador de Niculoso que fue excavado en Triana en 1987 y en el que aparecieron piezas de esta técnica (LORENZO; VERA; ESCUDERO, 1990; PLEGUEZUELO, 1992). La medida de los dos azulejos es la misma de 13cmx13cmx24mm.

La fabricación de los azulejos revela una cierta rusticidad que se detecta, por ejemplo, en la textura irregular de la superficie decorada, así como por las marcas de los habituales trípodes de barro que se usaban en los obradores de tradición mudéjar, y de ahí que estén visibles las marcas dejadas por su arranque.

La gama de colores que Niculoso trae a Sevilla a fines del siglo XV y que desaparece prácticamente tras su fallecimiento en 1529 o, a lo sumo, a la muerte de su hijo, está compuesta por cinco colores puros, además del blanco (PLEGUEZUELO, 2009).

Como es habitual en este tipo de cerámicas el esmalte blanco de la pieza se realiza con fritas de vidrios plumbo-alcálinos opacificados con estaño. Los materiales de partida son: arenas silíceas, compuestos de Pb y álcalis como fundentes y óxido de Sn (casiterita); para su elaboración la citada mezcla fritada se molía y, una vez dispersa en agua y homogeneizada, se aplicaba en la superficie del bizcocho cerámico. La opacidad de la superficie blanca que se produce tras la segunda cocción de la pieza cerámica depende de los tipos, tamaños y abundancia de las inclusiones presentes en el vidriado, ya que determinan la absorción y dispersión de la luz de la capa de esmalte. La adición a una frita de vidrio transparente de distintos metales de transición, tales como cobalto (Co), cobre (Cu), hierro (Fe) o manganeso (Mn), por medio de minerales, en general preprocesados, o de compuestos sintetizados, son la base de la elaboración de los pigmentos utilizados en la decoración, aunque el color final del esmalte dependerá no solo del estado de oxidación sino también del tipo de



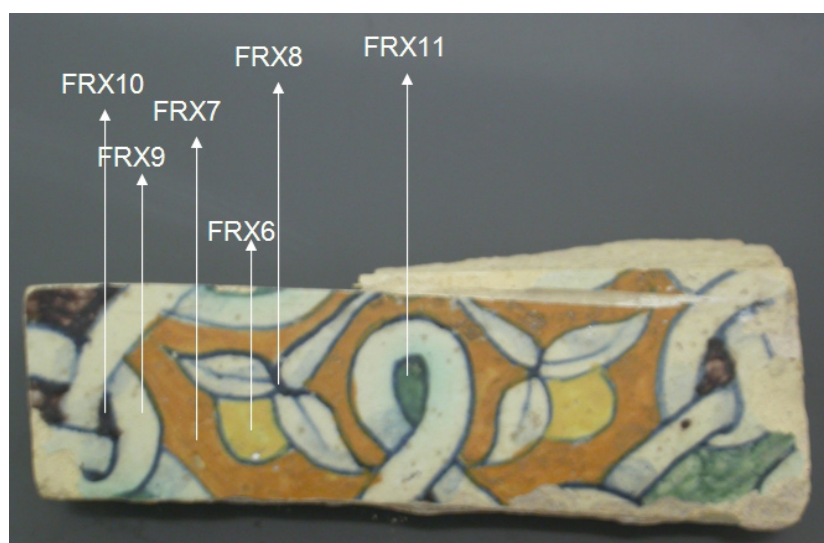
**Imagen 1 |**

Azulejo Nic1 con indicación de los puntos analizados por FRX portátil (FRXP) y por microfluorescencia ( $\mu$ -FRX)

vidrio en el que se integra. El azul oscuro usado por Pisano para realizar la línea del dibujo, y diluido en celestes más claros para producir efectos de volumen, es un pigmento artificial típico de la época: esmalte azul obtenido por adición a un vidrio transparente de pequeñas cantidades de Co, por medio de arseniuros y/o sulfuros complejos de Co, níquel (Ni) y Fe tales como eskuterudita ( $\text{CoAs}_3$ ), eritrina ( $\text{Co}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), siegenita  $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{S}_4$ , cobaltina ( $\text{CoAsS}$ ), etc. y previamente tostados. Este tipo de pigmento fue de uso frecuente durante todo el Renacimiento en la cerámica italiana y española (GRATUZE; SOULIER; BLET et ál., 1996; SENDOVA; ZHELYASKOV; SCALERA et ál., 2007; POLVORINOS; AUCOUTURIER; BOUQUILLON et ál., 2011) y distintos tipos de menas de Co se han postulado como discriminantes temporales de ciertas producciones cerámicas (ZUCCHIATTI; BOUQUILLON; KATONA et ál., 2006; ZUCCHIATTI; BOUQUILLON, 2011). Otros colores sugieren la utilización de fórmulas clásicas a base de Cu para el verde, o de Mn para la producción de marrones. Para la elaboración de amarillo y beige la utilización de Fe es habitual en esta época, pero también aparecen antimoniatos de plomo (amarillo de Nápoles) con composiciones peculiares, que han sido objeto de un estudio más detallado con el fin de caracterizar su especificidad.

## MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS

El análisis de la composición química y mineralógica de las pastas cerámicas se ha realizado por FRX convencional y difracción de rayos X por el método de polvo a partir de muestras de cada fragmento



**Imagen 2 |**

Azulejo Nic2 con indicación de los puntos analizados por FRX portátil (FRXP) y por microfluorescencia ( $\mu$ -FRX)



cerámico. El análisis químico de cada pasta cerámica se ha realizado con un equipo FRX Panalytical (modelo AXIOS) con un tubo de Rh que incorpora un muestreador automático, 8 cristales analizadores y 3 colimadores. Las muestras en polvo fueron tamizadas a 50 µm y secadas en estufa durante 24 horas a 105°C; 0.8 g de muestra y 4.7 g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  se procesaron para obtener perlas fundidas utilizando un equipo Philips PerlX'2 de inducción por radiofrecuencia. Se han utilizado los procedimientos convencionales para determinar las concentraciones de los elementos mayores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) así como elementos traza (Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Nb); las concentraciones que se presentan se dan en % en peso y partes por millón (ppm) respectivamente (tabla 1).

El análisis mineralógico por difracción de rayos X de las pastas cerámicas se realizó con un difractómetro Bruker (modelo D8 Advance) con tubo de Cu y filtro de Ni, y unas condiciones de trabajo de 40 kV y 20 mA, con un barrido entre 5 y 60° con un paso de 0.02° y 2 s de tiempo de conteo. Para la identificación de fases se ha utilizado el programa EVA. El análisis por microdifracción de rayos X ( $\mu\text{-DRX}$ ) de las fases cristalinas presentes en los vidriados amarillos y beige se ha realizado con un equipo Bruker (modelo D8 Discover) con tubo de Cu, con una óptica de focalización en modo puntual que integra un sistema de policapilares y un doble espejo Gobel, y un detector de área modelo VANTEC-500.

**Tabla 1 |**

Las concentraciones de las pastas de los azulejos Nic1 y Nic2 se indican en la segunda y tercera columna, y en la cuarta los rangos de variación de las pastas de cerámicas decoradas con lustre (RFM), producidas en Sevilla (POLVORINOS; CASTAING, 2010). Los elementos mayoritarios y la pérdida por calcinación (P.C.) se indican en %, el resto de los elementos en ppm

|                             | NIC 1 | NIC 2 | RFM        |
|-----------------------------|-------|-------|------------|
| $\text{SiO}_2$ (%)          | 46.2  | 38.7  | 49 ± 1.7   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%) | 10.5  | 8.2   | 11.6 ± 0.4 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%) | 4.4   | 3.3   | 3.8 ± 0.24 |
| MnO(%)                      | 0.1   | 0.0   |            |
| MgO(%)                      | 3.5   | 2.8   | 3.5 ± 0.42 |
| CaO(%)                      | 21.8  | 22.3  | 22 ± 2.16  |
| $\text{Na}_2\text{O}$ (%)   | 0.9   | 0.7   | 0.9 ± 0.2  |
| $\text{K}_2\text{O}$ (%)    | 2.0   | 2.4   | 1.8 ± 0.7  |
| $\text{TiO}_2$ (%)          | 0.5   | 0.4   | 0.5 ± 0.03 |
| $\text{P}_2\text{O}_5$ (%)  | 0.1   | 0.2   | 0.2 ± 0.04 |
| $\text{SO}_3$ (%)           | 0.2   | 0.3   |            |
| As (ppm)                    | 44.4  | 13.8  |            |
| Ba (ppm)                    | 239.4 | 204.5 | 281 ± 33   |
| Cl (ppm)                    | 340.1 | 294.5 | 535 ± 141  |
| Co (ppm)                    | 17.2  | 12.4  | 18 ± 2     |
| Cr (ppm)                    | 64.8  | 29.6  | 75 ± 30    |
| Cu (ppm)                    | 72.2  | 29.6  | 45 ± 7     |
| Ga(ppm)                     | 17.3  | 15.2  | 19 ± 3     |
| Hf (ppm)                    | 4.3   | 4.3   |            |
| La (ppm)                    | 22.6  | 20.4  |            |

|          | NIC 1 | NIC 2 | RFM      |
|----------|-------|-------|----------|
| Mo (ppm) | 2.6   | 2.8   |          |
| Nb (ppm) | 1.0   | 5.8   |          |
| Nd (ppm) | 21.1  | 17.1  |          |
| Ni (ppm) | 45.4  | 17.0  |          |
| Pb (ppm) | 363.1 | 309.7 |          |
| Rb (ppm) | 82.2  | 58.4  | 51 ± 5   |
| Sc (ppm) | 14.4  | 13.2  |          |
| Sm (ppm) | 4.1   | 4.2   |          |
| Sr (ppm) | 440.6 | 450.4 | 423 ± 13 |
| Ta (ppm) | N.D.  | N.D.  |          |
| Th (ppm) | 10.1  | 13.3  |          |
| Tl (ppm) | 2.8   | 2.3   |          |
| V (ppm)  | 72.4  | 57.0  |          |
| U (ppm)  | 2.6   | 4.4   |          |
| W (ppm)  | 5.6   | 11.8  |          |
| Y (ppm)  | 21.3  | 19.8  | 19 ± 1   |
| Yb (ppm) | 2.9   | 2.4   |          |
| Zn (ppm) | 131.5 | 99.8  | 73 ± 7   |
| Zr (ppm) | 167.2 | 157.7 |          |
| P.C.(%)  | 8.9   | 19.6  |          |

En el análisis cuantitativo no-destrutivo de la composición química de los distintos colores de los vidriados se ha utilizado el equipo EDAX (modelo EAGLE III) de micro fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -FRX) que incorpora un tubo de rayos X con anticátodo de Rh y un detector de energías dispersivas de rayos X de Si(Li). Consta de una cámara con la que se enfoca la superficie de la muestra con el haz de rayos X de 50  $\mu$ m de diámetro para la identificación de los elementos presentes (Na al U) y su análisis cuantitativo por el método de parámetros fundamentales.

Otra de las medidas de las composiciones químicas de la superficie de los vidriados se ha realizado con un espectrómetro portátil de FRX marca AMPTEK utilizando un tubo de rayos X con ánodo de wolframio de 3,6 watts de potencia máxima a 40 kV y 90  $\mu$ A de corriente, y un tamaño del haz en el punto de focalización de 2 mm. La medida de los rayos X de fluorescencia se realiza con un detector Silicon Drift refrigerado por efecto Peltier a -10 °C, que tiene una resolución de 165 eV a 5,9 keV. La geometría relativa entre la fuente y el detector es fija y la posición del punto de análisis se controla en la intersección de dos punteros laser y una cámara de video acoplada a todo el sistema. El análisis cuantitativo de la composición química de los elementos detectados por FRX portátil (FRXP) se ha realizado utilizando el programa PyMca desarrollado en el ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) por Solé, Papillon, Cotte y otros (2007). Se ha aplicado el procedimiento de parámetros fundamentales utilizando patrones de composición conocida. La inclusión de los parámetros experimentales (geométricos, condiciones de adquisición y del espectro de emisión del tubo de rayos X) utilizados ha permitido la simulación de los espectros de fluorescencia y la estimación de la concentración a partir de las áreas de ajuste de los elementos químicos identificados en cada muestra. Con este método de FRXP, no se han determinado las concentraciones de los elementos ligeros tales como Na, Al o Mg cuya baja energía de emisión es fuertemente absorbida por el aire (GIANONCELLI; CASTAING; BOUQUILLON, et ál., 2006) y la ventana de Be del detector, por lo que las concentraciones no han sido normalizadas a 100%. En todo caso se supone que la composición de los vidriados es homogénea en profundidad.

La identificación de fases cristalinas en las pastas y pigmentos de los vidriados se ha complementado por espectroscopia Raman portátil con tecnología de fibra óptica; dicho equipo incorpora una sonda de fibra óptica acoplada a un láser de diodo de 785 nm con una emisión regulable entre 100 y 700 mW; la señal láser es guiada por una fibra óptica de 50  $\mu$ m de diámetro y la señal Raman es recogida por una fibra de 100  $\mu$ m de diámetro y dirigida al espectrómetro. La cabeza de la sonda incorpora un filtro de interferencia de paso banda y una lente de focalización (5X aumentos) de 4 cm de distancia focal. El

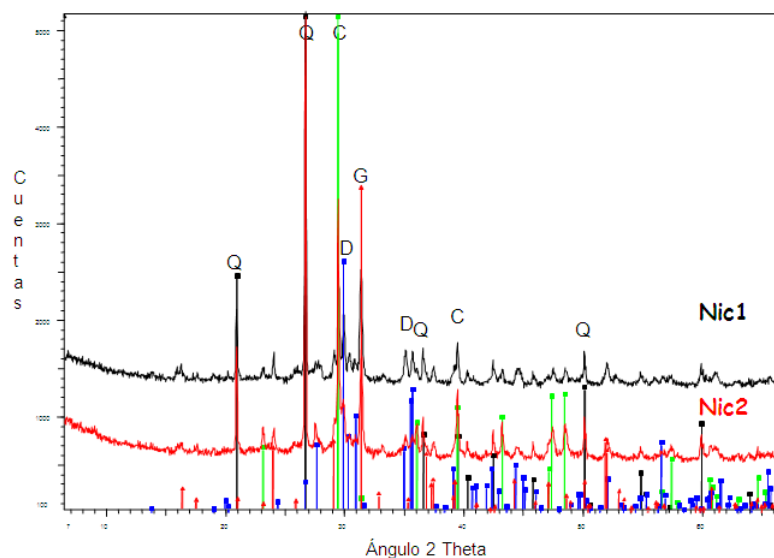
detector es un CCD de 1024 x256 pixel (Marca BTW) enfriado por efecto Peltier. Además de la utilización de la sonda de forma convencional, se ha diseñado un soporte que permite acoplar objetivos con distintos factores de magnificación (entre 10x y 50X), lo que permite la focalización del punto de análisis y la observación en la pantalla de un ordenador portátil de la señal recogida por una cámara acoplada al sistema. La identificación de fases se ha realizado por comparación con librerías espectrales Raman (BELL; CLARK; GIBBS, 1997; BOUCHARD; SMITH, 2003; BUZGAR; APOPEI; BUZATU, 2009).

Con el objeto de valorar la homogeneidad química de los vidriados y conocer su microestructura, se han analizado las secciones transversales de muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM), con un equipo JEOL JSM 6400 dotado con un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDAX) para el análisis elemental. Dos micromuestras de las cerámicas fueron impregnadas en resina y pulidas perpendicularmente a la superficie del vidriado lo que ha permitido la observación de las diferentes capas entre la superficie y la pasta cerámica. Para la cuantificación de los análisis realizados se ha utilizado el procedimiento de corrección ZAF.

El conjunto de los datos de análisis químico por  $\mu$ -FRX y de los espectros de FRXP correspondientes a los mismos vidriados se ha utilizado para establecer un procedimiento que permita la caracterización química cuantitativa por FRXP de otras obras cuyo análisis por técnicas convencionales no es posible. Se ha evaluado la efectividad de dicho

**Gráfico 1 |**

Diagrama de rayos X de las pastas de Nic1 y Nic2. Las líneas de difracción de cuarzo (Q) se representan en negro, calcita (C) en verde, diópsido (D) en azul y gehlenita (G) en rojo





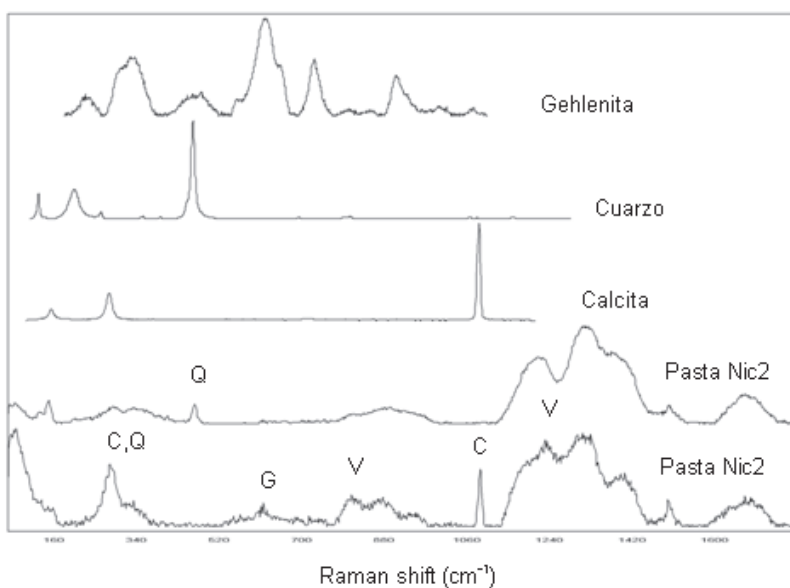
procedimiento a través del análisis de un conjunto de espectros característicos del azulejo Nic2.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis de pastas

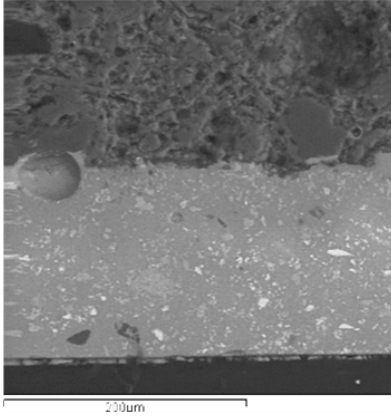
La mineralogía de las pastas cerámicas de los azulejos Nic1 y Nic2 deducidos de su análisis por difracción de rayos X incluye cuarzo, calcita, feldspatos, gehlenita y diópsido, siendo el cuarzo la fase cristalina mayoritaria en las dos cerámicas (gráfico 1); también se observa la presencia de fases típicas de transformación térmica de arcillas calcáreas, gehlenita, y en menor proporción diópsido, así como de restos de calcita sin transformar. Estos datos permiten concluir que las arcillas utilizadas para elaborar ambos azulejos son similares, así como que la cocción cerámica se ha realizado en un rango térmico relativamente bajo ( $<850^{\circ}\text{C}$ ) y/o en procesos de cocción rápidos. Estos resultados son consecuentes con la presencia de restos de fósiles de calcita sin transformar observables al microscopio.

Por espectroscopia Raman portátil (gráfico 2) se han identificado algunas fases observadas por DRX; los espectros adquiridos en dos puntos en la pasta de Nic2 muestran la banda a  $463\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al cuarzo, las bandas a  $1090\text{ cm}^{-1}$  y  $280\text{ cm}^{-1}$  de la



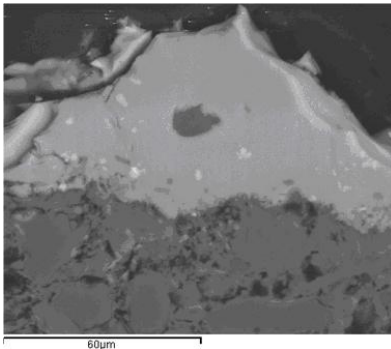
**Gráfico 2 |**

Espectros Raman de la pasta Nic2 en dos puntos distintos en los que se detecta las bandas características de las fases cristalinas: cuarzo (Q), calcita (C) y gehlenita (G) cuyos espectros "patrones" se indican en los espectros correspondientes, así como las distintas bandas asociadas a los modos vibracionales Si-O de la fase vítrea (V)



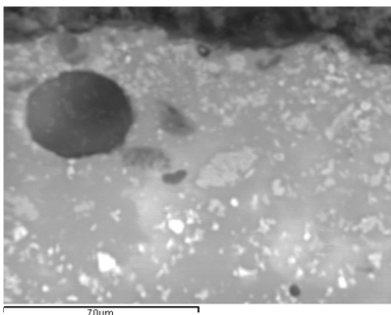
**Imagen 3 |**

Imagen BSEM del vidriado de color amarillo y la pasta del azulejo Nic2. Los cristales de cuarzo en negro, agregados heterogéneos con Si-Pb-Sn y de casiterita en gris y los tonos más claros corresponde a cristales de antimoniatos de Pb y de Pb-Zn-Si, responsables del color amarillo del vidriado



**Imagen 4 |**

Detalle textural BSEM del límite entre el vidriado blanco (arriba) y la pasta (abajo) en Nic1. Obsérvese la presencia de algunos agregados de casiterita en color blanco y de cristales de cuarzo en gris oscuro



**Imagen 5 |**

Detalle de la imagen 3 del vidriado Nic2 con cristales y agregados heterogéneos con Si-Pb-Sn en tonos grises y de antimoniatos de Pb y de Pb-Zn-Si en colores más claros

calcita, la banda más ancha a  $615\text{cm}^{-1}$  de gehlenita, así como las distintas bandas asociadas a los modos vibracionales Si-O de la fase vítrea (V).

Para complementar la caracterización de las pastas se ha realizado el análisis químico convencional de elementos mayoritarios y minoritarios por FRX de dos muestras de polvo representativas de los azulejos Nic1 y Nic2, cuyos resultados se indican en la tabla 1. Con el objeto de contrastar el origen de las arcillas utilizadas se han incluido en la última columna de la tabla (RFM) los rangos de composición de las pastas utilizadas en la producción de cerámicas con lustre realizadas en Sevilla en el siglo XVI (POLVORINOS; CASTAING, 2010), es decir, en la misma época.

Se observa que la composición de las pastas cerámicas Nic1 y Nic2 (tabla 1) coincide con la típica pasta calcárea del valle del Guadalquivir utilizada en la fabricación de lustre (POLVORINOS; CASTAING, 2010); los rangos de concentración de todos los elementos mayoritarios y minoritarios de las pastas de los azulejos de Pisano son próximos a los de las pastas de cerámicas decoradas con lustres, e incluyen las concentraciones medidas en las piezas de Pisano. De estos resultados, así como de la mineralogía de las pastas, se puede concluir que para la realización de estos azulejos se han utilizado las arcillas del valle del Guadalquivir y más concretamente las del entorno alfarero de Sevilla.

### Análisis de vidriados

El estudio de los vidriados incluye el análisis por SEM-EDAX de las secciones transversales de los azulejos, el análisis químico por  $\mu$ -FRX y FRXP de los distintos colores presentes en la decoración de cada objeto y la caracterización por espectroscopia Raman de los pigmentos utilizados.

### Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis estructural por SEM de los vidriados se presentan los resultados obtenidos en dos micromuestras: una en el vidriado blanco del azulejo Nic1; y otra de color amarillo en el azulejo Nic2. El detalle de las secciones transversales de los esmaltes de Nic2 y Nic1 se muestra en las imágenes 3 y 4 respectivamente. La observación SEM de los límites de reacción entre las pastas y los vidriados en ambos casos sugiere que se ha utilizado una técnica de doble cocción (TITE; FREESTONE; MASON et ál., 1998; MOLERA; PRADELL; SALVADO et ál., 2001; PRADELL; MOLERA; SMITH et al., 2008), siendo escasa la presencia de burbujas en los vidriados. En ambos esmaltes, cuyos espesores varían entre 100 y 150 micras, destacan los escasos cristales de cuarzo

no disueltos y la ausencia de feldespatos y de cristales de fosfatos de Ca, descartándose el uso de huesos calcinados en la preparación de los esmaltes de Pisano, en contraste con su frecuente utilización en la elaboración de esmaltes renacentistas. En la capa mas externa del vidriado amarillo de Nic2 se concentran los cristales de mayor contraste de número atómico (presencia de Pb), si bien no se observa una diferenciación tan neta como la de las cerámicas renacentistas de Derruta y Gubbio (VITI, BORGIA; BRUNETTI et al., 2003).

Los análisis puntuales de algunos agregados de contraste de número atómico intermedio en el esmalte de Nic2 (imagen 5) no corresponden en su totalidad a cristales de casiterita ya que presentan, además de Sn, elevados contenidos en Si y Pb lo que indica la presencia de pequeños cristales de casiterita en agregados en la matriz de vidrio. Los cristales con un mayor contraste de número atómico corresponden al pigmento utilizado para obtener la coloración amarilla; el análisis EDAX de dichos cristales indica que su composición no es homogénea, habiéndose medido puntos de antimonio de Pb (amarillo de Nápoles  $Pb_2Sb_2O_7$  correspondiente a 60% PbO y 40%  $Sb_2O_3$ ) hasta otros puntos con contenidos variables en tanto por ciento (%) (0-1.0  $Na_2O$ , 0-0.9  $Al_2O_3$ , 5.4-8.3  $SiO_2$ , 0-0.5  $K_2O$ , 1.5-1.9 CaO, 0.4-0.8  $Fe_2O_3$ , 3.4-3.7 ZnO, 33.1-37.3  $Sb_2O_3$ , 47.8-52.6 PbO). A pesar de que la variabilidad indicada puede deberse a la contribución parcial de la matriz vítrea para el Si o Pb, las concentraciones de ZnO medidas sugieren la presencia, aunque limitada, de antimonios Pb-Zn con estructura cristalina tipo pirocloro como responsables del color amarillo. Dicha variabilidad composicional es similar a la detectada en otras producciones cerámicas (VITI, BORGIA; BRUNETTI et al., 2003) así como en resultados de los experimentos de reproducción de este tipo de pigmentos (BULTRINI; FRAGALA; INGO et al., 2006).

Aunque la presencia de Zn en este pigmento del azulejo Nic2 no se ha detectado durante el análisis por FRX (micro y portátil), probablemente debido a su presencia solo en algunas partículas en la capa superficial del esmalte (imagen 3), su presencia en el amarillo del azulejo Nic1 se ha constatado por análisis FRX (ver más adelante, tabla 2). Este tipo de pigmento amarillo puede ser isoestructural a los encontrados en vidriados de Della Robbia con Sn y sin Zn (DURAN; CASTAING; LEHUÉDÉ et ál., 2011) y en algunas cerámicas italianas del siglo XVI (SAKELLARIOU; MILIANI; MORRESI et ál., 2004; SANDALINAS; RUIZ-MORENO; LÓPEZ-GIL et ál., 2006). La presencia de piroantimonios de Pb-Zn no se han identificado en esmaltes de mayólicas (PADELETTI; FERMO; BOUQUILLON et ál., 2010), habiéndose encontrado solo en un objeto cerámico un esmalte con 0,3% ZnO y 1%  $Sb_2O_5$  (PADELETTI; IGNO; BOUQUILLON et ál., 2006), aunque se ha identificado su utilización como pigmento pictórico (HRADIL; GRYGAR; HRADILOVÁ et ál., 2007).

A pesar de que recientemente (ROSI; MANUALI; MILIANI et ál., 2011) se reivindica la primera observación de la utilización de Zn en esmaltes amarillos a base de Pb-Sb, se ha constatado la probable utilización de antimoniatos de Pb-Zn en la decoración cerámica de Pisano. De la composición Pb-Sb-Zn del amarillo utilizado por Pisano en el azulejo Nic1 se sugiere la utilización de ZnO “tuttia alexandrina” en su elaboración (DIK; HERMENS; PESCHAR et ál., 2005 ).

### Microfluorescencia de rayos X ( $\mu$ -FRX), fluorescencia de rayos X portátil (FRXP) y espectroscopía Raman portátil

Uno de los objetivos de este estudio es contrastar la utilidad de los datos cualitativos usuales de FRXP, con los resultados cuantitativos de  $\mu$ -FRX obtenidos en los mismos puntos de análisis. El propósito doble de este estudio consiste, en primer lugar, en conocer por primera vez los rangos de composición de los vidriados, producidos en Sevilla por el artista italiano con una amplia y valiosa producción cerámica, a través del análisis no destructivo por  $\mu$ -FRX; en segundo lugar, se trata de evaluar y modelizar los datos de FRXP para el análisis cuantitativo no destructivo de piezas cerámicas que no se pueden llevar a un laboratorio para ser analizadas por métodos convencionales, dada su localización y/o valor artístico. Para ello se han ajustado los modelos

|                                | FRX1<br>Verde | FRX2<br>Blanco | FRX3<br>Azul | FRX5<br>Amarillo | FRX4<br>Marrón |
|--------------------------------|---------------|----------------|--------------|------------------|----------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0.50          | 0.59           | 1.82         | 1.10             |                |
| MgO                            |               |                |              |                  |                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               | 0.53           |              |                  |                |
| SiO <sub>2</sub>               | 44.44         | 48.41          | 52.25        | 56.00            | 59.31          |
| SO <sub>3</sub>                |               |                |              |                  |                |
| K <sub>2</sub> O               | 1.65          | 1.96           | 5.32         | 3.85             | 4.37           |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               |                |              | 2.43             |                |
| CaO                            | 3.94          | 5.92           | 6.11         | 4.24             | 7.07           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.13          | 0.08           | 0.12         | 0.10             | 0.19           |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.02          |                | 0.01         | 0.05             | 0.01           |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.02          | 0.01           | 0.03         | 0.05             | 0.02           |
| MnO                            | 0.05          | 0.04           | 0.16         | 0.05             | 0.80           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.78          | 0.91           | 0.99         | 0.71             | 0.88           |
| CoO                            | 0.01          |                | 0.51         | 0.01             | 0.03           |
| Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.02          |                | 0.13         | 0.02             | 0.01           |
| CuO                            | 3.40          | 0.11           | 0.08         | 0.09             | 0.10           |
| ZnO                            | 0.02          | 0.02           | 0.04         | 3,5              | 0.02           |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.78          | 0.65           | 0.77         | 0.64             | 0.65           |
| PbO <sub>2</sub>               | 24.72         | 25.58          | 25.04        | 24.48            | 23.80          |
| SrO                            | 0.11          | 0.10           | 0.08         | 0.09             | 0.08           |
| SnO <sub>2</sub>               | 3.90          | 2.76           | 3.52         | 2.59             | 2.64           |

**Tabla 2 |**  
 $\mu$ -FRX (% masa) de los colores de Nic1 (FRX1 a 5)

de cálculo de concentraciones de elementos a partir de los análisis cuantitativos de  $\mu$ -FRX y de los cálculos de las áreas de los picos de FRXP; los cálculos se han realizado para los distintos elementos químicos a partir de los puntos indicados en las imágenes 1 y 2.

Asimismo se presenta una evaluación preliminar a la utilización de la técnica de Raman portátil para la identificación, en su caso, de las fases responsables de la coloración de los vidriados.

Los datos analíticos de los distintos colores estudiados por  $\mu$ -FRX en el azulejo Nic1 se indican en la tabla 2; los del azulejo Nic2 se indican en la primera columna de cada color en la tabla 3. El cálculo de la composición química elemental de los vidriados de Nic2 a partir de los espectros FRXP se muestra para cada color en la columna correspondiente en la tabla 3, precedido por los datos de concentración medidos por  $\mu$ -FRX en los mismos puntos.

Con el objeto de comparar los métodos de  $\mu$ -FRX y FRXP ha de considerarse, en primer lugar, que las medidas de  $\mu$ -FRX se han realizado con una sonda de 50  $\mu$ m de diámetro y el diámetro del haz de rayos X de FRXP es del orden de 2 mm, por lo que es de esperar variaciones locales de concentración con cada método de análisis. En segundo lugar, los efectos de absorción de la radiación de fluorescencia a bajas energías son substancialmente diferentes entre los dos métodos ya que la absorción por el aire en FRXP será mayor que la que se produce en la cámara a vacío del equipo de  $\mu$ -FRX. Como consecuencia de la absorción de la capa de aire, la técnica FRXP impide obtener datos reproducibles para los elementos Na, Mg y Al; para el Si ( $E=1.7\text{keV}$ ) los resultados presentan una cierta dispersión (tabla 3) debido a que el espesor de aire que atraviesan los rayos X no se controla suficientemente bien.

Para energías superiores, la calidad de los datos de FRXP no está afectada por el aire, si bien otros problemas pueden surgir si la capa superficial de la cerámica ha sido modificada por procesos de alteración debidos al medio ambiente de enterramiento durante siglos; en estas condiciones la composición puede no ser homogénea en todo el volumen del esmalte. En estos casos, el método de cálculo de las concentraciones dependerá del tipo de línea FRX utilizada. Así, por ejemplo, para Sn-K o Sb-K ( $\approx 25\text{keV}$ ) la penetración de los rayos X es del orden de 120  $\mu$ m, y de 5  $\mu$ m para Sn-L y Sb-L ( $\approx 4\text{keV}$ ); mientras en el primer caso la radiación cubriría la mayor parte del espesor del vidriado (imagen 3), en el segundo caso solamente penetraría una capa superficial (imagen 5). En el caso de la FRXP se ha utilizado la línea Sn-L por lo que los resultados corresponderían a la de una capa superficial, es decir, fina con respecto al espesor de los vidriados (imágenes 3 y 4).



Otro tipo de problema surge con la determinación de As, cuyo pico más intenso (As-K $\alpha$ ) coincide con una línea intensa de Pb-L (10,5 keV). En un material rico en Pb, como es el caso de nuestros vidriados, es difícil obtener una buena estimación de la concentración de arsénico desde As-K $\alpha$  y sería mejor utilizar la línea As-K $\beta$  (11,7 keV) aislada en el espectro FRX. Mientras que con el equipo comercial de  $\mu$ -FRX del CITIUS de la Universidad de Sevilla no se dispone de los detalles del cálculo de las concentraciones, con la técnica de FRXP se pueden elegir las líneas de fluorescencia a usar en los cálculos. En consecuencia, en ciertos casos, las diferencias entre  $\mu$ -FRX y FRXP pueden surgir de este tipo de hechos. Así, por ejemplo, por  $\mu$ -FRX se han estimado concentraciones entre 0,5 y 0,8% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tablas 2 y 3), y con la técnica FRXP no se detectan, es decir, da concentraciones que son nulas en todos los casos salvo el marrón (tabla 3).

En general se observa que las concentraciones de K, Ca, Pb y Sn por FRXP subestiman las medidas por  $\mu$ -FRX, si bien en todos los casos los rangos de composición estimados y medidos son próximos; a pesar de las diferencias absolutas en las estimaciones de Pb, las concentraciones obtenidas a partir de las líneas L y M del Pb son similares. Respecto a los elementos específicos de los pigmentos, a

**Tabla 3 |**

Estimación por el método de Parámetros Fundamentales de la composición en % óxidos de los vidriados de Nic2 a partir de los espectros de  $\mu$ -FRX (FRX6 a FRX11; ver puntos en foto 2) y FRXP

|                                | Verde |      | Blanco |       | Azul  |       | Amarillo |       | Marrón |       | Beige |       |
|--------------------------------|-------|------|--------|-------|-------|-------|----------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                                | FRX11 | FRXP | FRX9   | FRXP  | FRX8  | FRXP  | FRX6     | FRXP  | FRX10  | FRXP  | FRX7  | FRXP  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.22  |      | 0.71   |       | 1.01  |       | 2.16     |       |        |       | 0.72  |       |
| MgO                            |       |      |        |       |       |       |          |       |        |       |       |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       | 2.3  |        | 2.97  | 3.59  | 2.27  |          | 3.78  |        | 2.82  |       | 3.60  |
| SiO <sub>2</sub>               | 63.75 | 73.0 | 66.43  | 66.99 | 62.69 | 68.66 | 66.42    | 65.87 | 60.86  | 86.21 | 61.78 | 53.00 |
| SO <sub>3</sub>                |       | 0.0  |        | 0.00  | 0.74  | 0.00  | 0.00     | 0.00  |        | 0.73  |       | 0.00  |
| K <sub>2</sub> O               | 6.18  | 5.6  | 5.30   | 4.29  | 6.01  | 5.18  | 5.42     | 4.58  | 6.43   | 6.16  | 6.13  | 5.42  |
| CaO                            | 4.7   | 3.1  | 3.83   | 2.66  | 4.26  | 2.94  | 2.81     | 2.80  | 4.08   | 3.44  | 2.98  | 2.80  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.12  | 0.2  | 0.16   | 0.17  | 0.15  | 0.17  | 0.09     | 0.17  | 0.14   | 0.20  | 0.09  | 0.17  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.03  | 0.0  | 0.01   | 0.07  |       | 0.00  | 0        | 0.00  |        | 0.02  | 0.01  | 0.00  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.02  | 0.0  | 0.02   | 0.02  | 0.01  | 0.00  | 0.03     | 0.00  | 0.02   | 0.01  | 0.01  | 0.00  |
| MnO                            | 0.05  | 0.1  | 0.03   | 0.02  | 0.32  | 0.16  | 0.01     | 0.00  | 2.85   | 0.46  | 0.02  | 0.00  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.9   | 1.3  | 0.46   | 0.34  | 3.32  | 1.29  | 0.95     | 0.57  | 4.20   | 1.77  | 4.22  | 2.72  |
| CoO                            | 0.21  | 1.3  | 0.01   | 0.00  | 0.70  | 0.89  | 0.01     | 0.00  | 0.06   | 1.92  | 0.02  | 0.13  |
| Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1   | 0.1  |        | 0.01  | 0.49  | 0.14  | 0.03     | 0.00  | 0.03   | 0.18  | 0.01  | 0.00  |
| CuO                            | 0.96  | 0.6  | 0.19   | 0.11  | 0.12  | 0.13  | 0.08     | 0.13  | 0.22   | 0.16  | 0.12  | 0.13  |
| ZnO                            | 0.32  | 0.2  | 0.02   | 0.00  | 0.02  | 0.00  | 0.02     | 0.00  | 0.02   | 0.00  | 0.01  | 0.00  |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.54  | 0.1  | 0.52   | 0.00  | 0.56  | 0.00  | 0.13     | 0.00  | 0.53   | 1.14  | 0.24  | 0.00  |
| SrO                            | 0.1   | 0.1  | 0.08   | 0.07  | 0.06  | 0.12  | 0.09     | 0.00  | 0.07   | 0.02  | 0.07  | 0.12  |
| SnO <sub>2</sub>               | 1.45  | 1.8  | 1.57   | 1.22  | 1.3   | 1.65  | 1.27     | 1.40  | 1.63   | 1.96  | 1.11  | 1.40  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.09  | 0.2  |        | 0.01  |       | 0.21  | 2.98     | 0.96  |        | 0.10  | 2.49  | 2.13  |
| PbO <sub>2</sub> L             | 18.4  | 15.0 | 20.64  | 15.04 | 14.56 | 14.43 | 17.53    | 15.58 | 18.84  | 17.70 | 19.98 | 12.70 |
| PbO <sub>2</sub> M             |       | 13.2 |        | 13.77 |       | 12.93 |          | 14.43 |        | 17.86 |       | 11.43 |

pesar de la esperable variabilidad inherente a las diferencias experimentales entre ambos métodos, así como a la heterogeneidad de la distribución espacial de los mismos, en todos los casos se han estimado rangos de composición compatibles con la naturaleza de cada pigmento.

Los esmaltes blancos en ambos azulejos definen la composición básica del vidriado (26%  $\text{PbO}_2$  -tabla 2- y 21%  $\text{PbO}_2$  -tabla 3-, según la  $\mu$ -FRX). Los esmaltes de ambos azulejos son plumbo-calco-alcálicos, mayoritariamente compuestos por Pb y Si. El fundente es similar en ambos azulejos; se detecta un ligero enriquecimiento en Pb en el azulejo Nic1 (promedio 25%  $\text{PbO}_2$ ) respecto al azulejo Nic2 (15-21%  $\text{PbO}_2$ ) y una variación inversa en el contenido en K con 3 %  $\text{K}_2\text{O}$  de Nic1 respecto al 6 %  $\text{K}_2\text{O}$  del azulejo Nic2. En ambos azulejos se ha utilizado Sn como opacificante, observándose que son algo más elevadas las concentraciones en la capa superficial del azulejo Nic1 (3,4%  $\text{SnO}_2$ ) que del Nic2 (1,5 %  $\text{SnO}_2$ ). Estos rangos de concentración de  $\text{SnO}_2$  son más próximos a los de las cerámicas con lustre de Mastro Giorgio (PADELETTI; IGNO; BOUQUILLON et ál., 2006) que a las elevadas concentraciones de la producción de della Robbia (GIANONCELLI; CASTAING; BOUQUILLON et ál., 2006; ZUCCHIATTI; BOUQUILLON, 2011).

Respecto a los vidriados blancos utilizados en las cerámicas con lustre de producción sevillana (POLVORINOS; CASTAING, 2010), estos presentan una concentración en  $\text{PbO}_2$  ( $33.5 \pm 3.6$ ) y  $\text{SnO}_2$  ( $8 \pm 1.26$ ) superiores a los encontrados en la producción de Pisano, si bien en cuanto a las concentraciones en  $\text{K}_2\text{O}$  ( $4.1 \pm 1.05$ ) y  $\text{CaO}$  ( $2.8 \pm 0.87$ ) son similares. Es de resaltar que los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son inferiores al 1% en los puntos blancos FRX2 (tabla 2) y FRX9 (tabla 3), lo que indica que las arenas silíceas para la realización de los esmaltes eran muy puras, lo cual se constata también por la ausencia de inclusiones de fases como feldespatos en los esmaltes.

La composición determinada por  $\mu$ -FRX de los vidriados amarillos en los dos azulejos se caracterizan por altas concentraciones en Sb (2.5-3%), lo que indica la utilización de antimonio de Pb (tipo amarillo de Nápoles), ya que se trata de un pigmento bien conocido y utilizado desde la antigüedad (DIK; HERMENS; PESCHAR et ál., 2005; VIGUERIE; DURAN; BOUQUILLON et ál., 2009). Es significativa y característica la presencia de ZnO en el azulejo Nic1 (punto FRX5 de la tabla 2) ya que este elemento no se detecta en la composición del vidriado amarillo del segundo azulejo, a base de antimonio de plomo (punto FRX6 de la tabla 3); aunque hemos de notar que el límite de detección del Zn en XRF es elevado en estos vidriados debido a la presencia de numerosas líneas próximas a las del Zn (gráfico 3). Como ya hemos indicado, la concentración de Sb por FRXP corresponde a una capa

del orden de 5  $\mu\text{m}$  donde se han detectado pigmentos del tipo Pb-Sb-X-O (X= Fe, Sn, Si, Zn).

El análisis por microdifracción de rayos X ( $\mu\text{-DRX}$ ) de los pigmentos amarillos (Nic1 y Nic2) y beige (Nic2) ha confirmado la presencia de fases cúbicas de tipo pirocloro en todos los casos; el diagrama de rayos X del amarillo Nic2 coincide con las líneas de difracción de bindhemitita sintética  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (la ficha PDF 1-074-1354, con parámetro de celda  $a=1.040$  nm) confirmándose que se trata probablemente de amarillo de Nápoles; la sustitución de Zn en el amarillo de Nic1 y de Fe en el beige de Nic2 se manifiesta por un ligero incremento en el tamaño de las celdas (1.0456 nm y 1.0421 nm respectivamente). Estos resultados están en consonancia con los pequeños incrementos en los tamaños de celda de la estructura de pirocloro inducida por la sustitución de dichos elementos en coordinación octaédrica (ROSI; MANUALI; MALINI et ál., 2009).

Los resultados indicados subrayan que en la producción cerámica de Pisano son varios los tipos de amarillos de antimonio de plomo sintetizados. Esta observación inicial coincide con la práctica renacentista de producción de amarillos de Nápoles modificados por adición de Sn, Zn, Si, lo cual ha sido el objeto de diversas investigaciones sobre el uso de piroantimoniato de plomo en la majolica italiana del siglo XVI y otros centros de producción cerámica españoles (DIK; HERMENS; PESCHAR et ál., 2005; ROSI; MANUALI; MALINI et ál., 2009; FERRER; RUIZ-MORENO; LÓPEZ-GIL et ál., 2001; ROSI; MANUALI; GRYGAR et ál., 2011).

Los espectros de FRXP del esmalte amarillo en los azulejos Nic1 y Nic2 (gráfico 3) refleja la diferencia composicional indicada por los análisis  $\mu\text{-FRX}$  (tablas 2 y 3), si bien la estimación del contenido en Sb a partir de FRXP de Nic2 es inferior a la de  $\mu\text{-FRX}$  (tabla 3).

En el gráfico 4 se indican los espectros Raman característicos de los pigmentos amarillos y la posición de las bandas; dada la proximidad composicional del color beige que solo aparece en Nic2 (tabla 3) también se incluye su espectro Raman característico en el mismo gráfico 4. En ningún caso se han identificado las bandas características de casiterita que no se ha detectado en XRD hasta unos 20  $\mu\text{m}$  de la superficie (penetración de los rayos X) a pesar de concentraciones de Sn entre 1 y 4 % en la capa superficial. El espectro Raman de Nic1, azulejo en el que se ha identificado Zn en su composición química, presenta rasgos similares a los descritos para piroantimoniato de Pb modificado con Zn; la ausencia de la banda a 510  $\text{cm}^{-1}$  (modo A1g) y el desplazamiento de la banda del modo Pb-O a 143  $\text{cm}^{-1}$  del azulejo Nic1 coinciden con las observaciones descritas por Rosi, Manuali, Grygar y otros (2011). En el espectro de Nic2 (gráfico 4), se detecta el

modo A<sub>1g</sub> correspondiente a la elongación simétrica de los octaedros SbO<sub>6</sub> a 510cm<sup>-1</sup>, y la ausencia de bandas a 450 cm<sup>-1</sup>, características de la estructura no modificada del antimoniato de Pb. La presencia de rosiaita (forma hexagonal de PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), identificada por su banda principal a 665 cm<sup>-1</sup>, y su asociación a síntesis de piroantimoniatos a partir de proporciones Pb:Sb no estequiométricas indicaría que se trata probablemente de un antimoniato de Pb no modificado pero con una proporción Pb:Sb no estequiométrica.

En el esmalte beige del azulejo Nic2, además de la presencia de Sb destaca la elevada concentración de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3-4 %) como responsable del cambio de color, tanto medida por μ-FRX como estimada por FRXP (tabla 3). Esta observación es similar a la que presentan los cristales de antimoniato de Pb de las cerámicas de Derruta y Gubbio (VITI, BORGIA; BRUNETTI et al., 2003); dicha concentración de Fe es intencionada con el objeto de modificar el amarillo de Nápoles por un tono beige.

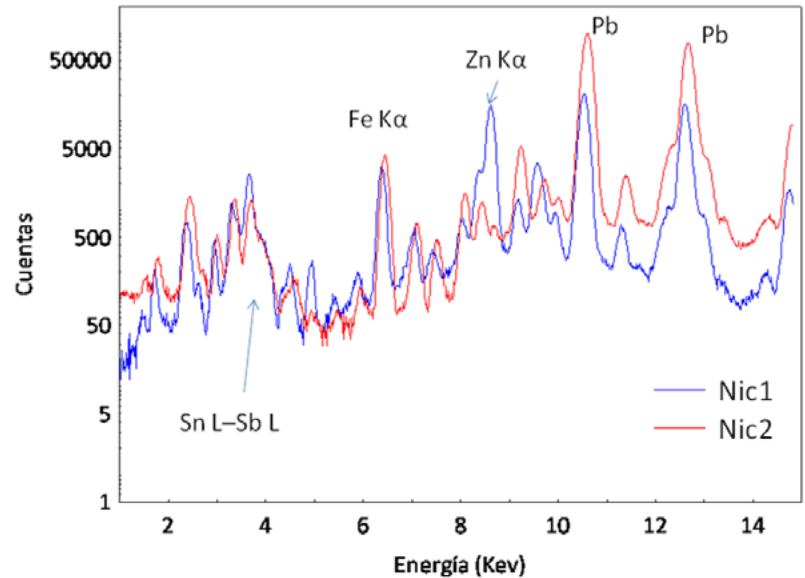
Su espectro Raman está bien resuelto (gráfico 4) con las bandas características de un antimoniato de Pb, que con respecto al amarillo, presenta la banda a 510 cm<sup>-1</sup> relativamente menos intensa, y un doblete 128-143 del modo Pb-O; la banda a 660 cm<sup>-1</sup>, asignada a rosiaita, que en el amarillo Nic2 era intensa, en el espectro del color beige es muy débil, en cambio las bandas a 300 y 330 cm<sup>-1</sup> aparecen mejor resueltas que en el espectro del amarillo. Estas características espectrales son similares a las observadas en piroantimoniatos de Pb dopados con Zn, Sn, Si; en el caso de nuestro pigmento dichas modificaciones estructurales se pueden deber a la sustitución de Fe, lo que de confirmarse indicaría la capacidad de este ceramista para elaborar pigmentos de antimoniato de Pb modificados por adición de Fe y Zn, tal como sugiere la variabilidad en las composiciones de amarillos encontradas. No se ha detectado la utilización de otras fases tales como óxidos de Fe mezcladas con amarillo de Nápoles, que permitirían justificar el tono de este pigmento.

Aunque los esmaltes verdes en ambos azulejos incorporan Cu (3,4% CuO en Nic1 y 1% en Nic2), la composición del pigmento utilizado en cada azulejo es diferente (tablas 2 y 3). En la del azulejo Nic2 se observa una concentración significativa de Zn (0,2-0,3% ZnO), ausente en la composición de Nic1. La identificación de Co en el verde de Nic2 indica la posible aplicación de mezcla con esmalte azul y hierro (2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para obtener el tono deseado por el artista (tabla 3).

Los análisis por μ-FRX de los esmaltes azules en ambos azulejos corresponden a vidriados con Co como elemento cromóforo, así como la presencia de Ni por asociación geoquímica en las menas Co-Ni-Fe-As utilizadas (tablas 2 y 3). Los resultados corresponden al típico

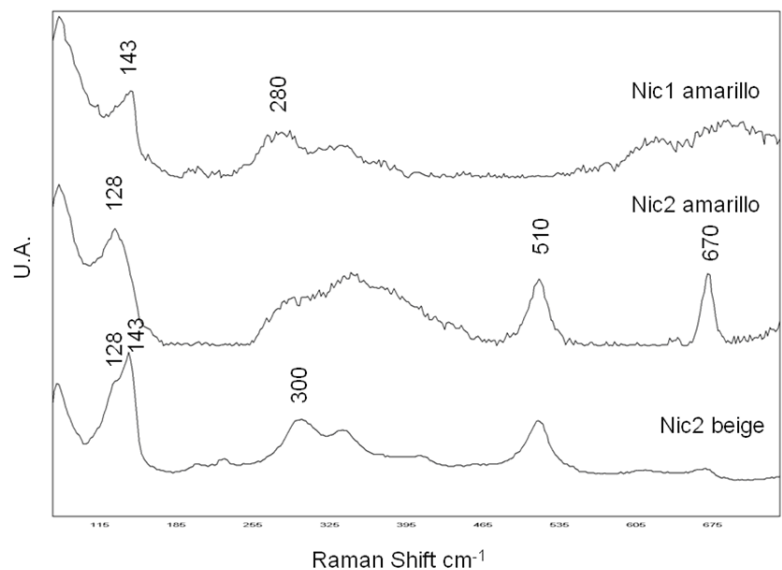
**Gráfico 3 |**

Espectro FRXP del esmalte amarillo de los azulejos Nic1 y Nic2, en los que se detecta Sb-L, Sn-L y Pb-L, lo que sugiere la presencia de antimoniato de Pb (tipo amarillo de Nápoles,  $Pb_2Sb_2O_7$ ) en ambos casos; la abundancia de Zn en la composición de Nic1 contrasta con su casi ausencia en el azulejo Nic2 indicando la presencia de piroantimoniato Pb-Zn en la capa superficial de Nic1. Con el objeto de visualizar las diferencias se ha desplazado levemente un espectro respecto al otro



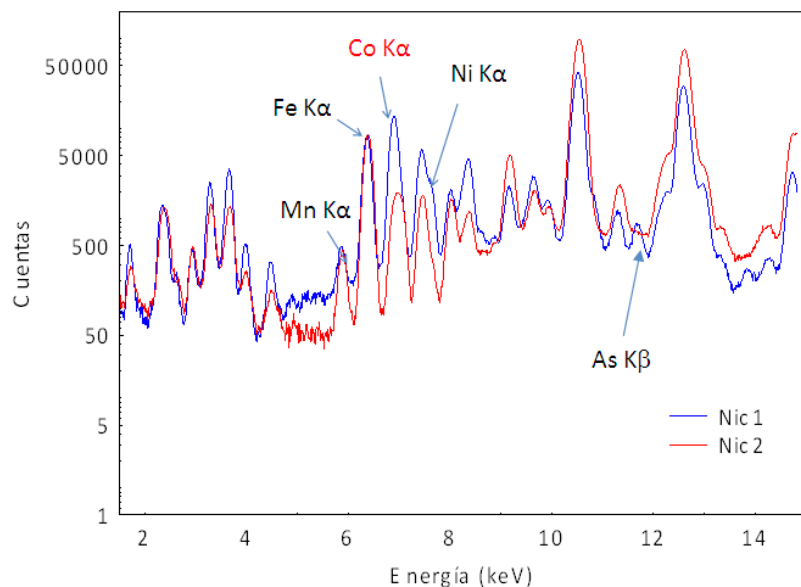
**Gráfico 4 |**

Espectros Raman característicos de los esmaltes amarillos en los azulejos Nic1 y Nic2, y del beige solo presente en Nic2

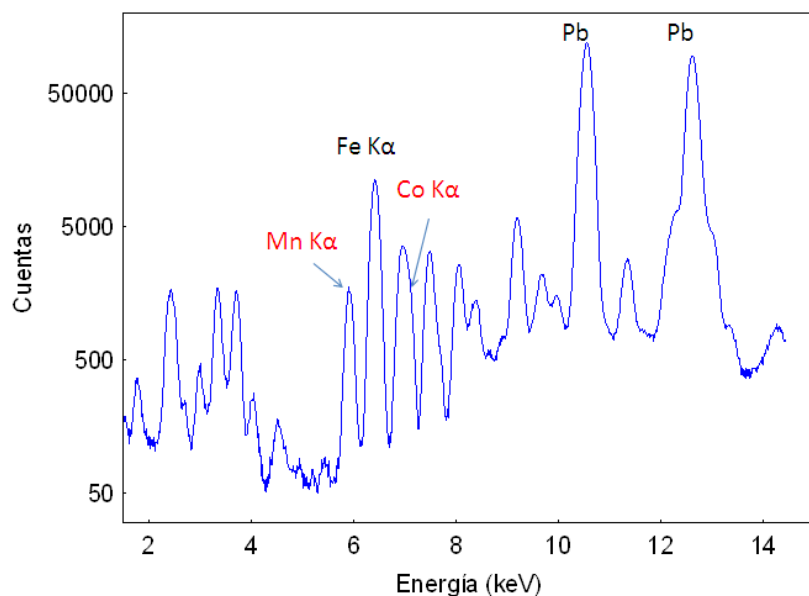


zaffre, obtenido por tostación de arseniuros y sulfoarseniuros complejos de Co, Ni, tales como eskuterudita  $CoAs_3$ , eritrina  $[Co,Ni]_3 [AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ , Saflorita  $[Co,Ni]As_2$ , cobaltita  $CoAsS$ , etc., proceso durante el cual se puede provocar la volatilización del As (GRATUZE; SOULIER; BLET et ál., 1996; PADELETTI; IGNO; BOUQUILLON et ál., 2006; ZUCCHIATTI; BOUQUILLON; KATONA et ál., 2006). Sin embargo la composición o la mezcla de los minerales utilizados para obtener los esmaltes utilizados en cada caso son diferentes: la concentración en





**Gráfico 5 |**  
Espectros FRXP de los esmaltes de color azul de las cerámicas Nic1 y Nic2



**Gráfico 6 |**  
Espectro FRX portátil del esmalte marrón oscuro del azulejo Nic2 en el que se observa la adición de esmalte azul a base de Co-Ni

Fe del esmalte Nic2 (3.3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) es significativamente mayor que el de su vidriado blanco (0.46%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mientras que en el azulejo Nic1 presentan concentraciones similares (0.99-0.91%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), lo que sugiere el uso de un producto con menos impurezas y, por tanto, más rico en Co. Las elevadas concentraciones en  $\text{SO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el esmalte azul de Nic2, así como la elevada relación NiO/CoO de este esmalte, sugiere un nivel de preparación del pigmento menos concentrado en Co que el de Nic1, en el que la relación Ni/Co es 0.5.

En los espectros FRXP se evidencian diferencias, en el que resalta la ausencia de As en el espectro de Nic2 (gráfico 5; tabla 3), probablemente debido a su volatilización, y la presencia de una baja concentración en Nic1.

La presencia de Mn, probablemente incorporado en forma de óxidos de Mn-Fe para la obtención del esmalte marrón es característico en ambos azulejos (tablas 2 y 3), si bien presenta unos rangos de concentración diferentes, siendo mayores en el azulejo Nic2 (4.2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 2.85% MnO) que en Nic1 (0.88%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 0.8% de MnO); la concentración en Fe del vidriado de Nic2 (4.2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) es significativamente mayor que la del blanco (0.46%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mientras que en el azulejo Nic1 tiene concentraciones similares (0.88-0.91%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), lo que indica que se han utilizado óxidos de Mn en el caso del azulejo Nic1, y una mezcla de óxidos de Mn y Fe en el caso del esmalte de Nic2.

Otro ejemplo de la aplicación de mezcla de pigmentos o de la simple yuxtaposición de los mismos para obtener las gradaciones de color observados en el azulejo Nic2 es el detectado en los marrones más oscuros. Un espectro FRXP representativo de esta práctica se muestra en la figura 6, donde se observa la asociación en Fe, Mn, Co y Ni, lo que sugiere la aplicación en el mismo punto de los esmaltes marrón y azul.

## CONCLUSIONES

Las cerámicas de Niculoso Pisano analizadas han permitido constatar que tienen características específicas en su producción, especialmente en lo que se refiere al tipo de pigmentos utilizados en la decoración. A pesar de lo limitado de la paleta de colores básicos, la mezcla de pigmentos y su dilución genera una cierta diversidad cromática poco frecuente en el ámbito cerámico, lo que contrasta con otras producciones.

A pesar de haberse analizado solo dos azulejos, los aspectos básicos de las cerámicas son similares, tanto en la preparación relativamente poco cuidada de su superficie, que se normaliza al decorarse, como por una cierta constancia en la composición del vidriado a base de Pb-K-Ca opacificado con bajas concentraciones de  $\text{SnO}_2$ .

Respecto a los pigmentos, es donde se observa una mayor diversidad en la naturaleza y composición de los mismos. La composición de algunos de los pigmentos en los dos azulejos es distinta, que en unos casos se debe a cambios en la composición de los minerales utilizados y en otros a los procesos de su producción; así las diferencias en la relación Co/Ni de los azules a base de Co sugieren un cierto cam-

bio en los minerales de partida, lo cual puede ser un parámetro para la datación relativa de producciones no fechadas.

En la elaboración de los esmaltes amarillos y beige, las cerámicas de Pisano tienen una especialización distintiva no observada hasta la actualidad en otras producciones cerámicas coetáneas. Solo en los dos azulejos estudiados se han encontrado dos tipos de esmaltes amarillos a base de antimoniatos de Pb: uno de amarillo de Nápoles, y otro modificado por adición de Zn cuya caracterización se ha realizado, tanto a nivel de composición química como de identificación de fases, por espectrometría Raman; también se ha demostrado la incorporación de Fe con antimoniatos de Pb para la obtención de pigmentos beige en la paleta de Pisano. La escasez de referentes en que se haya documentado el uso sistemático de este tipo de compuestos modificados con Zn y Fe hacen que un análisis exhaustivo de la producción cerámica de Pisano sea el objeto de un trabajo en curso de realización.

Se puede apreciar que en la paleta de Pisano se dan además de los pigmentos convencionales encontrados en otras producciones cerámicas italianas y españolas, otros más específicos que indican un conocimiento elaborado de técnicas de preparación de esmaltes, que guardan una estrecha relación con la elaboración de vidrios, y que probablemente trajo a España desde Italia, aunque no se conocen detalles de su actividad antes de su traslado a Sevilla.

Se ha demostrado que la utilización conjunta de las técnicas de FRXP y Raman portátil permiten superar las limitaciones de cada una de ellas para abordar la caracterización de los materiales en obras de arte; el método de análisis por FRXP se ha demostrado viable para el análisis cuantitativo de la composición química de los esmaltes y por tanto útil para el análisis in situ de otras obras cerámicas; la caracterización de fases con suficiente señal Raman, incluso en condiciones de fluorescencia relativamente intensa, se ha demostrado fundamental para diferenciar algunos de los pigmentos más interesantes de la producción de Pisano.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la atención prestada por el equipo técnico de los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS) durante la realización de esta investigación. Así mismo, agradecen la amable invitación del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH) para la publicación de este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- BELL, I. M.; CLARK, R. J. H.; GIBBS, P. J.** (1997)  
 Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ≈ 1850 AD). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, October 1997, vol. 53, issue 12, pp. 2159-2179
- BOUCHARD, M.; SMITH, D. C.** (2003)  
 Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, August 2003, vol. 59, issue 10, pp. 2247-2266
- BULTRINI, G.; FRAGALA, I.; INGO G. M. et ál.** (2006)  
 Characterisation and reproduction of yellow pigments used in central Italy for decorating ceramics during Renaissance. En *Applied Physics A. Materials Sciences and Processing*, 2006, vol. 83, pp. 557- 565
- BUZGAR, N.; APOPEI, A. I.; BUZATU, A.** (2009)  
*Romanian Database of Raman Spectroscopy* [En línea] <<http://rdrs.uaic.ro>> [Consulta: 14/10/2013]
- DAVILLIER, J. C.** (1865)  
 Niculoso Francisco, peintre céramiste italien, établi à Séville (1503-1508). En *Gazette des Beaux Arts*, marzo 1865, París, tomo XVIII, pp. 217-228
- DIK, J.; HERMENS, E.; PESCHAR, R.; SCHENK, H.** (2005)  
 Early production recipes for lead antimoniate yellow in italian art. *Archaeometry*, August 2005, vol. 47, issue 3, pp. 593-607
- DURAN, A.; CASTAING, J.; LEHUÉDÉ, P. et ál.** (2011)  
 Les pigments jaunes des glaçures de l'atelier Della Robbia. En ZUCCHIATTI A.; BOUQUILLON A.; BORMAND M. (dir.) *Della Robbia. Dieci anni di Studi – Dix ans d'études*. Génova: Sagep, 2011, pp. 44-49
- FERRER, P.; RUIZ-MORENO, S.; LÓPEZ-GIL, A. et ál.** (2012)  
 New results in the characterization by Raman spectroscopy of yellow pigments used in ceramic artworks of the 16th and 17th centuries. *Journal of Raman Spectroscopy*, November 2012, vol. 43, issue 11, pp. 1805-1810
- GESTOSO Y PÉREZ, J.** (1903)  
*Historia de los barros vidriados sevillanos desde sus orígenes hasta nuestros días*. Sevilla: Tipografía La Andalucía Moderna, 1903, pp. 167-218
- GIANONCELLI, A., CASTAING, J., BOUQUILLON, A. et ál.** (2006)  
 Quantitative elemental analysis of Della Robbia glazes with a portable XRF spectrometer and its comparison with PIXE methods. *X-ray Spectrometry*, November/December 2006, vol. 35, issue 6, pp. 365-369
- GRATUZE, B.; SOULIER, I.; BLET, M. et ál.** (1996)  
 De l'origine du cobalt: du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie*, 1996, vol. 20, pp. 77-94
- HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J. et ál.** (2007)  
 Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows. *Journal of Cultural Heritage*, 2007, vol. 8, issue 4, pp. 377-386
- LORENZO, J.; VERA, M.; ESCUDERO, J.** (1990)  
 Intervención arqueológica en la calle Pureza, número 44 de Sevilla. *Anuario Arqueológico de Andalucía 1987. Actividades de Urgencia, Informes y Memorias*, tomo III, Sevilla: Consejería de Cultura. Junta de Andalucía, 1990, pp. 574-580
- MOLERA, J.; PRADELL, T.; SALVADO, N. et ál.** (2001)  
 Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 1120-1128
- MORALES MARTINEZ, A. J.** (1977)  
*Francisco Niculoso Pisano*. Sevilla: Diputación Provincial de Sevilla, 1977 (Colección Arte Hispalense, nº 14)
- PADELETTI, G.; INGO, G. M.; BOUQUILLON, A. et ál.** (2006)  
 First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques. *Applied Physics A*, 2006, vol. 83, pp. 475-483
- PADELETTI G.; FERMO P.; BOUQUILLON A. et ál.** (2010)  
 A new light on a first example of lustred majolica in Italy. *Applied Physics A*, 2010, vol. 100, pp. 747-761
- PLEGUEZUELO, A.** (1992)  
 Francisco Niculoso Pisano: datos arqueológicos. *Bolletino del Museo Internazionale di Faenza*, 1992, Annata LXXVIII, vol. 3-4, pp. 171-191
- PLEGUEZUELO, A.** (2009)  
 Diez preguntas sobre un azulejo: una nueva obra de Niculoso. *Butlletí Informatiu de Ceràmica*, 2009, vol. 100, pp. 130-143

- PLEGUEZUELO A.** (2012)  
Niculoso Francisco Pisano y el Real Alcázar de Sevilla. *Apuntes del Real Alcázar de Sevilla*, vol. 13, Sevilla: Patronato del Real Alcázar y de la Casa Consistorial, 2012, pp. 138-157
- POLVORINOS, A.; AUCOUTURIER M.; BOUQUILLON, A. et ál.** (2011)  
The evolution of lustre ceramics from Manises (Valencia, Spain) between the 14th and 18th centuries. *Archaeometry*, June 2011, vol. 53, issue 3, pp. 490–509
- POLVORINOS, A.; CASTAING, J.** (2010)  
Lustre-decorated ceramics from a 15th to 16th century production in Seville. *Archaeometry*, February 2010, vol. 52, issue 1, pp. 83-98
- PRADELL, T.; MOLERA, J.; SMITH, A. S. et ál.** (2008)  
Early Islamic lustre from Egypt, Syria and Iran (10th to 13th century AD). *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, pp. 2649-2662
- RAY, A.** (1991)  
Francisco Niculoso, called Pisano. En TIMOTHY WILSON (dir.) *Italian Renaissance pottery*. Londres, 1991, pp. 261-266
- ROSI, F.; MANUALI, V.; GRYGAR, T. et ál.** (2011)  
Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, March 2011, vol. 42, issue 3, pp. 407-414
- ROSI, F.; MANUALI, V.; MILIANI, C. et ál.** (2009)  
Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of  $Pb_2Sb_2O_7$  doped with tin and zinc. *Journal of Raman Spectroscopy*, January 2009, vol. 40, issue 1, pp. 107-111
- SAKELLARIOU, K.; MILIANI, C.; MORRESI, A. et ál.** (2004)  
Spectroscopic investigation of yellow majolica glazes. *Journal of Raman Spectroscopy*, January 2004, vol. 35, issue 1, pp. 61-67
- SANDALINAS, C.; RUIZ-MORENO, S.; LÓPEZ-GIL, A. et ál.** (2006)  
Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery. *Journal of Raman Spectroscopy*, October 2006, vol. 37, issue 10, pp. 1146-1153
- SENDOVA, M.; ZHELYASKOV, V.; SCALERA, M. et ál.** (2007)  
Micro-Raman Spectroscopy characterization of Della Robbia glazes. *Archaeometry*, November 2007, vol. 49, issue 4, pp. 655-664
- SOLÉ, V. A.; PAPILLON, E.; COTTE, M. et ál.** (2007)  
A multiplatform code for the analysis of energy dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 62, pp. 63-68
- TITE, M. S.; FREESTONE, I.; MASON, R. et ál.** (1998)  
Lead glazes in antiquity. Methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, August 1998, vol. 40, issue 2, pp. 241-260.
- VIGUERIE, L. DE; DURAN, A.; BOUQUILLON, A. et ál.** (2009)  
Quantitative X-ray fluorescence analysis of an Egyptian faience pendant and comparison with PIXE. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*; December 2009, vol. 395, issue 7, pp. 2219-2225
- VITI, C.; BORGIA, I.; BRUNETTI, B. et ál.** (2003)  
Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 199-210
- ZUCCHIATTI, A.; BOUQUILLON, A.; KATONA, I. et ál.** (2006)  
The Della Robbia blue: a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance. *Archaeometry*, February 2006, vol. 48, issue 1, pp. 131-52
- ZUCCHIATTI, A.; BOUQUILLON, A.** (2011)  
Les glaçures : atout maître des Della Robbia. En ZUCCHIATTI, A.; BOUQUILLON, A.; BORMAND M. (dir.) *Della Robbia. Dieci anni di Studi – Dix ans d'études*. Génova: Sagep, 2011, pp. 32-43