

Original

Caracterización arqueométrica (físico-química y microestructural) de azulejos en el palacio mudéjar del Real Alcázar de Sevilla mediante métodos químicos cuantitativos no invasivos



J.L. Pérez-Rodríguez^a, M.D. Robador^b, J. Castaing^c, L. de Viguerie^c, M.A. Garrote^{b,*} y A. Pleguezuelo^d

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, España

^b Escuela Técnica Superior de Arquitectura, Universidad de Sevilla, Sevilla, España

^c CNRS, LAMS UMR 8220, Sorbonne Université, París, Francia

^d Facultad de Bellas Artes, Universidad de Sevilla, Sevilla, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 26 de octubre de 2019

Aceptado el 3 de marzo de 2020

Palabras clave:

Cerámicas vidriadas
 Ensayos no destructivos
 Difracción de rayos X
 Microscopia
 Arqueometría
 Patrimonio cultural

RESUMEN

Los palacios del Real Alcázar de Sevilla, España, son famosos por sus revestimientos cerámicos. En el Palacio Mudéjar, construido en la segunda mitad del siglo XIV, se usó de forma extensiva la técnica de alicatar en todas sus dependencias. Estas cerámicas se han analizado *in situ* utilizando métodos químicos cuantitativos no invasivos de fluorescencia y difracción de rayos X (XRF y XRD). Además, se tomaron algunas micromuestras para preparar estratigrafías y analizarlas por microscopía óptica y electrónica. En este trabajo se ha caracterizado la composición de estas cerámicas, se describe su técnica de fabricación y la época en que se colocaron en las distintas zonas del palacio.

Una gama de 5 colores básicos se encuentra en los azulejos del Palacio Mudéjar: verde, negro, melado, blanco y azul. Fe, Co, Cu, Mn y Sn son los principales elementos químicos responsables del color de la fase vítrea de estas cerámicas. Se han encontrado inclusiones en la fase vítrea de wollastonita, cuarzo, bustamita y feldespatoideas. También aparece casiterita y malayaita, las cuales fueron también detectadas por DRX. La pasta cerámica utilizada para la fabricación es cálcica. Las fases presentes en el bizcocho sugieren un calentamiento de unos 900 °C. En estas cerámicas se han caracterizado thenardita, yeso, cloruro sódico y compuestos de nitrógeno, sales responsables de la alteración de estas cerámicas.

La información obtenida en las 24 zonas estudiadas muestra que no existe homogeneidad en las cerámicas estudiadas debido a las diferentes épocas en que se colocaron los alicatados y a las restauraciones realizadas a lo largo del tiempo. Se encuentran 3 grupos principales de cerámicas: a) probablemente del siglo XIV; b) posteriores al siglo XIV, probablemente siglos XV-XVI, y c) de los siglos XIX-XX y las intervenciones de restauración realizadas recientemente.

© 2020 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: marcoaugn@hotmail.com (M.A. Garrote).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.03.001>

0366-3175/© 2020 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Archeometric characterization (physical-chemical and microstructural) of tiles in the Mudéjar Palace of the Royal Alcazar of Seville using non-invasive quantitative chemical methods

A B S T R A C T

Keywords:

Glazed ceramics
Non-destructive analysis
X-ray diffraction
Microscopy
Archaeometry
Cultural heritage

The Palaces in the Alcázar of Seville, Spain, are famous for their ceramic decoration. The technique of tessellation was used extensively in all rooms in the Mudéjar Palace, dated in the fourteenth century. These glazed ceramics have been analysed *in situ* using non-invasive quantitative chemical methods of X-ray fluorescence and diffraction (XRF and XRD). Micro-samples were taken to prepare cross-sections and analysed by optical and electronic microscopy. The composition of these ceramics, their manufacturing technique and the time of application in the different areas of the Palace have been characterized in this work. Five colours have been found in the glazed ceramics: green, black, molasses, white and blue. Fe, Co, Cu, Mn and Sn are the main chemical elements responsible for the colour of the glass phase of these ceramics. Wollastonite, quartz, bustamite and feldspars inclusions have been found in the glass phase. Casiterite and Malayaita have been also characterized by XRD. The ceramic paste used for manufacturing was calcic and was heated at about 900 °C. Thenardite, gypsum, sodium chloride and nitrogen compounds have been characterized in the ceramic and are responsible for their alteration. The information obtained in the 24 zones studied shows that there is no homogeneity in the ceramics due to the different times in which the tiles were placed and the restorations carried out over time. There are 3 main groups of ceramics: a) probably from 14th century, b), probably from 15-16th centuries and c) from 19-20th centuries and recent restorations.

© 2020 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

En el Palacio Mudéjar del Alcázar de Sevilla (España), construido en el siglo XIV, se usó de forma extensiva en todas sus dependencias la técnica de alicatar. En esta época se empleaba la técnica del alicatado con cerámicas en el norte de África y en Andalucía [1]. Alicatados del gusto islámico se encuentran todavía en muchos edificios de España y de Marruecos. En este último país se les da el nombre de «zelige». Incluso en la fachada del rey Pedro I de este Real Alcázar hay insertados pequeños azulejos entre las yeserías, realizando su belleza [2-6].

Después de la conquista de Sevilla en 1248, se realizaron nuevas construcciones en el Alcázar de la ciudad. El Palacio Mudéjar, también conocido como Palacio de Pedro I o Palacio del Rey Don Pedro, está considerado como uno de los monumentos más importantes realizados en estilo mudéjar. El mudéjar es un arte caracterizado por la conservación y mezcla de elementos del arte cristiano y del musulmán. Sus autores fueron artesanos cristianos, judíos y mudéjares (musulmanes a los que se les permitió permanecer en territorio cristiano, tras su derrota). Para animar la superficie plana de las paredes, los artesanos del mudéjar desarrollaron complicados patrones de mosaicos con composiciones geométricas.

Los palacios del Alcázar de Sevilla son famosos por sus revestimientos cerámicos. La fabricación de cerámicas vidriadas estuvo muy extendida tanto en al-Ándalus como en los reinos cristianos en la península ibérica. De hecho, en la fachada mudéjar de la época de Pedro I se realizó por Jesús María Rincón una investigación de las pequeñas piezas de cerámica vidriada insertadas en ella. Vendrell et al. [7] realiza-

ron un estudio sobre vidriados y su relación con el bizcocho en cerámicas islámicas o mudéjares fabricadas entre los siglos X y XV. Las muestras estudiadas procedían de objetos cerámicos que se usaban en cocina o mesa, obtenidas en excavaciones realizadas en varias ciudades de España (Zaragoza, Paterna, Denia, Murcia, etc.). Molera et al. [8] estudió cerámicas mudéjares del siglo XIV procedentes de Paterna (España). Varios autores han estudiado otras cerámicas similares a las que se pretenden estudiar en este trabajo. Gradmann et al. [9], empleando la técnica *electron probe microanalysis* (EPMA) o microsonda electrónica, han calculado cuantitativamente los porcentajes de los distintos componentes de un gran número de vidriados islámicos de los siglos X a XVIII. Entre ellos, se han estudiado 49 vidriados de azulejos de 5 monumentos de Marruecos del siglo XIV. Datos sobre estos mismos monumentos han sido publicados por otros autores. Ben Amara et al. [1] han utilizado la técnica SEM/EDS para caracterizar azulejos de Chellah (alrededores de Rabat) del siglo XIV, que también fueron estudiados por Gradmann et al. [9]. Zucchiati et al. [10] han estudiado, empleando la técnica *particle induced X-ray emission* (PIXE), con penetración de 80 µm, la superficie de cerámicas de madrazas Bou Inamia de Fes y de Meknes. Estratigrafías de estas cerámicas habían sido también estudiadas por Gradmann et al. [9] empleando EPMA. La comparación cualitativa de los resultados obtenidos en ambos trabajos no presenta importantes discrepancias, pero no se puede hacer una comparación cuantitativa.

Estudios sobre otros y diferentes materiales andalusíes encontrados en Sevilla han sido publicados por algunos investigadores [11-13]. Garofano et al. [14] estudiaron una selección de fragmentos cerámicos de jarras, platos, etc. de los siglos XI-XV descubiertos en excavaciones realizadas en el Alcázar de

Sevilla utilizando la técnica PIXE. El análisis químico caracterizó la presencia de PbO y SnO₂, aunque el SnO₂ no estaba presente en todos los vidriados estudiados. Los elementos químicos Cu, Co, Mn, Fe and Sb estaban asociados a los colores verdes, azul, negro y amarillo. De Viguerie et al. [15] han estudiado los azulejos realizados a partir de principios siglo XVI del Alcázar de Sevilla. González García et al. [16] estudiaron algunas cerámicas medievales de Madinat Al-Zahra (Córdoba). La caracterización de vidrios mudéjares utilizando μ -Raman y SEM-EDX ha sido realizada por Coentro et al. [17].

En las habitaciones o recintos interiores y patios del siglo XIV del Palacio Mudéjar del Alcázar se aplicó de forma extensiva la técnica de alicatar. Pleguezuelo ha realizado un importante trabajo histórico artístico sobre los azulejos del Alcázar de Sevilla destacando el que hizo sobre el Palacio Mudéjar [18,19]. La colorimetría de los azulejos del Patio de las Doncellas ha sido investigada por Melgosa et al. [20]. La composición de los zócalos del Palacio Mudéjar es bastante homogénea en todas sus estancias y sus leves diferencias no resultan suficientemente significativas como para extraer conclusiones de carácter cronológico. Tan solo los diferentes niveles de complejidad y pericia técnica parecen revelar un proceso de progresiva simplificación desde el siglo XIV hasta el XVI. Las piezas cortadas con procedimientos artesanales son relativamente fáciles de distinguir de aquellas otras obtenidas con métodos más o menos mecanizados o incluso industriales. Estas diferencias conducen a atribuir a ambos procedimientos cronologías diferentes. Ello ha permitido identificar las restauraciones o fabricaciones de los siglos XIX y XX.

El análisis de los distintos azulejos de cerámicas vidriadas del Alcázar de Sevilla debe aportar información no solo de la tecnología que había en Sevilla para la fabricación de estas cerámicas, sino también de una visión de los cambios realizados en el Palacio a lo largo del tiempo. No se ha realizado, hasta el momento actual, ningún estudio científico para la caracterización de los componentes de las cerámicas del Palacio Mudéjar y las diferencias existentes entre las distintas zonas del palacio, lo que sería de gran utilidad para profundizar en el conocimiento de estas cerámicas y obtener información para su datación. El objetivo de este trabajo es caracterizar la composición de estas cerámicas del Palacio Mudéjar para que permita describir su técnica de fabricación, empleando técnicas no invasivas. Estas se llevaron a cabo con los equipos portátiles de fluorescencia y difracción de rayos X (XRF o XRD) y las observaciones microestructurales por microscopía óptica y electrónica con análisis químico incorporado (SEM/EDS). Los resultados obtenidos se compararán con los incluidos en otros trabajos de producciones similares realizadas en la península ibérica y Marruecos.

Materiales y técnicas

Materiales

En la foto 1 (anexo 1, material suplementario) se muestran fotografías de algunos de los distintos paños de cerámicas que se han estudiado.

En la figura 1 se muestran las localizaciones y zonas en las que se han realizado los análisis con equipos XRF y XRD portátiles y se han tomado las muestras para la preparación de las estratigrafías y estudio por microscopía óptica y electrónica. El estudio se ha realizado en 202 puntos de los zócalos de alicatado del Palacio. En la tabla 1 se da la localización, zonas estudiadas señaladas en la figura 1, técnicas analíticas utilizadas, color del vidriado y denominación de los análisis.

Técnicas

Análisis in situ de las cerámicas por técnicas no invasivas:

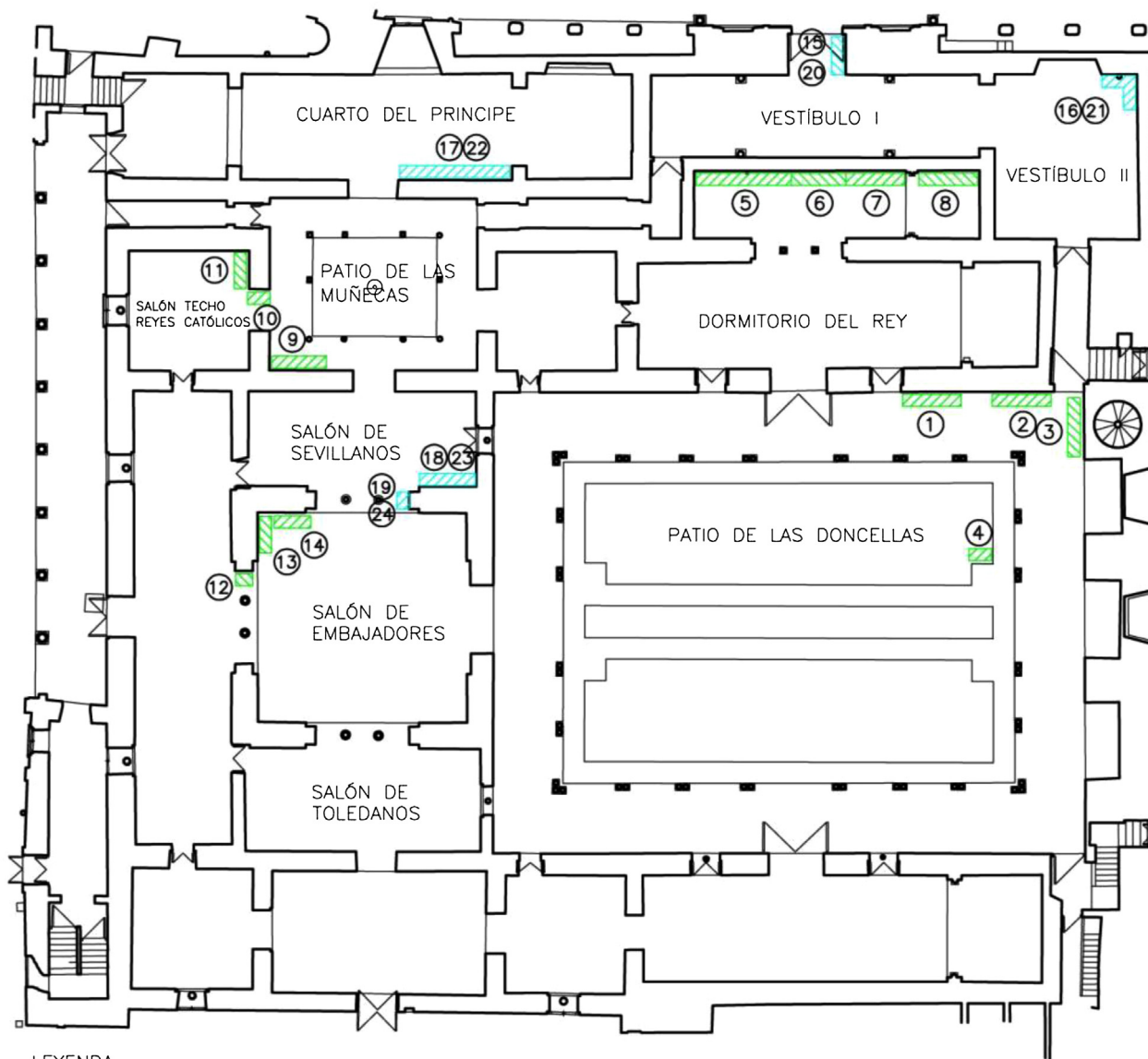
Equipos portátiles de XRF-XRD y de XRF. El estudio se ha realizado in situ usando 2 equipos portátiles uno de XRF-XRD simultáneos y otro de XRF diseñados y construidos en el laboratorio C2RMF y usados previamente en el estudio de pinturas murales y cerámicas del Alcázar de Sevilla [15,21] y en la catedral de Sevilla [22]. Uno de los equipos está diseñado con ánodo de cobre y permite la realización simultánea de XRD y XRF [23]. Otro equipo portátil de XRF (denominado en este trabajo Pd-XRF) dispone de un ánodo de paladio [22,23]. Estos equipos están descritos en publicaciones previas de los autores de este trabajo [15,21]. El análisis se llevó a cabo sobre pequeñas superficies de 2-4 mm², que es el tamaño del haz. La utilización de estos aparatos en este estudio presentó problemas relacionados con la absorción de rayos X que hubo que tener en cuenta para interpretar los resultados obtenidos por XRF y XRD. Los vidriados se suponen homogéneos al contrario del estudio previo de las cerámicas «mayólica» del Alcázar de Sevilla, estudiadas por parte de los autores de este trabajo [15].

La profundidad de emisión de rayos X depende de la penetración de los rayos X, es decir, del ángulo ω del haz con la superficie (XRD-XRF $\omega = 10^\circ$; Pd-XRF $\omega = 45^\circ$) y, sobre todo, de la energía de los rayos X (entre 2 y 40 keV). Estos datos dan información de la profundidad de la que se obtiene la composición química del material que se estudia. A 2-3 keV (XRF de Si, S, Pb-M) la emisión es superficial (1-5 μ m) y a 25 keV (XRF de Sn-K, Sb-K) se detecta la emisión hasta una profundidad de 100-200 μ m en un Pb-vidriado [15,23].

Para una distancia de 2 cm entre detector XRF y objeto, a 2 keV (Si, S, Pb-M) en aire la transmisión de los rayos X es de $\approx 30\%$ y a 4 keV (K, Ca, Sn-L, Sb-L) es de $\approx 80\%$. Consecuencia de esta información, se produce incertidumbre sobre concentraciones obtenidas entre 2 y 4 keV especialmente con XRD-XRF. La calidad de los datos obtenidos es mayor con el Pd-XRF que con el XRD-XRF [15]. Con helio en lugar de aire, la transmisión es 100% eliminando la incertidumbre sobre concentraciones calculadas [22]. En este estudio fue imposible usar helio. Los datos de elementos ligeros que aparecen en el texto se obtuvieron por EDX.

La comparación de concentraciones Sn-L y Sn-K, Pb-M y Pb-L, etc. da acceso al gradiente del contenido en Pb, Sn, etc. desde la superficie, a través del vidriado [15].

Equipo portátil de XRF. En este trabajo se ha utilizado otro equipo portátil de XRF (Bruker Tracer III-SD) denominado Pd-XRF para el estudio de la composición química del vidriado de algunas zonas del Palacio Mudéjar. El equipo dispone de un ánodo de Rh que trabaja a 55 kV, 15 mA, 4W, y dispone de un



LEYENDA

ANÁLISIS IN SITU

- 1 mudej1_(01-05)
- 2 SVQ (15-23)
- 3 SVQ (26-29)
- 4 SVQ (24-25)
- 5 SVQ (32-38)
- 6 SVQ (45-53)
- 7 mudej3_(01-06)/SVQ (39-44)
- 8 SVQ (54-56)
- 9 muñ_(01-11)
- 10 mudej5 (11-17)

ANÁLISIS IN SITU

- 11 mudej5_(01-10)
- 12 mudej4_(01-11)/SVQ (126-129)
- 13 mudej4_(12-19)
- 14 mudej4_(20-27)
- 20 SV21 - SV35
- 21 SV36 - SV50
- 22 SDR51 - SDR64
- 23 SST62 - SST73
- 24 SME74 - SME91

ESTRATIGRAFÍAS

- 15 V 1 - V 3
- 16 V 4 - V 5
- 17 DR 6 - DR 11
- 18 ST 12 - ST 15
- 19 ME 16 - ME 19

Análisis in situ+estratigrafía
 Análisis in situ
 Ubicación del paño estudiado



PLANTA PALACIO DEL REY DON PEDRO

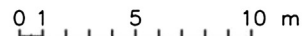


Figura 1 - Localizaciones y zonas en los que se han realizado los análisis.

detector SDD (silicon drift detector). La descripción del método se ha llevado a cabo en un trabajo previo sobre pinturas murales del Alcázar de Sevilla realizado por parte de los autores de este trabajo [24].

Tratamiento de los datos. Los porcentajes cuantitativos de los componentes químicos de los vidriados se han calculado a partir de las medidas realizadas por XRF de los equipos con ánodos de cobre y de paladio. La composición química se ha

Tabla 1 – Localización: zona en la figura 1. Técnica analítica empleada. Color. Nombre análisis

| Localización | Zona | Técnica | Color | Análisis | Localización | Zona | Técnica | Color | Análisis | | | |
|---------------------------------------|--------------------|---------|---------|-----------------|------------------------------|-------------------|--------------|---------------------|--------------|-----------------|--------------------------|-----------|
| Patio Doncellas | 1 | Pd-XRF | Blanco | SVQ 16 | Estanque Doncellas | 4 | Pd-XRF | Negro | SVQ 25 | | | |
| | 1 | XRD-XRF | Negro | mudej1.02 | | 4 | Pd-XRF | Verde | SVQ 24 | | | |
| | 1 | XRD-XRF | Melado | mudej1.03 | | Salón Embajadores | 12 | XRD-XRF | Blanco | mudej4.05-09 | | |
| | 1 | XRD-XRF | Azul | mudej1.01 | | | 12 | XRD-XRF | Negro | mudej4.07-08 | | |
| | 1 | XRD-XRF | Verde | mudej1.04 | | | 12 | XRD-XRF | Azul | mudej4.03-10 | | |
| | 1 | XRD-XRF | Verde | mudej1.05 | | | 12 | XRD-XRF | Verde | mudej4.04-06 | | |
| | 2 | Pd-XRF | Negro | SVQ 21-23 | | | 12 | Pd-XRF | Verde | SVQ 127-128-129 | | |
| | 2 | Pd-XRF | Melado | SVQ 15-19 | | | 12 R | XRD-XRF | Verde | mudej4.11 | | |
| | 2 | Pd-XRF | Azul | SVQ 17-20 | | | 12 R | Pd-XRF | Verde | SVQ 126 | | |
| | 2 | Pd-XRF | Verde | SVQ 18 | | | 12 | XRD-XRF | Verde | mudej4.11 | | |
| | 3 R | Pd-XRF | Blanco | SVQ 27 | | | 12 | Pd-XRF | Verde | SVQ 126 | | |
| | 3 R | Pd-XRF | Negro | SVQ 28 | | | 13 R | XRD-XRF | Blanco | mudej4.14 | | |
| | 3 R | Pd-XRF | Melado | SVQ 29 | | | 13 | XRD-XRF | Verde | mudej4.18-19 | | |
| | 3 R | Pd-XRF | Azul | SVQ 26 | | | 13 | XRD-XRF | Verde | mudej4.12 | | |
| | Dormitorio del Rey | 5 | Pd-XRF | Blanco | | | SVQ 33-36-38 | 13-14 | XRD-XRF | Blanco | mudej4.16-21-24 | |
| | | 5 | Pd-XRF | Melado | | | SVQ 32-35 | 13-14 | XRD-XRF | Negro | mudej4.15-17-22, 25 a 27 | |
| | | 5 | Pd-XRF | Verde | | | SVQ 34-37 | 14 | XRD-XRF | Azul | mudej4.20-23 | |
| | | 6 R | Pd-XRF | Blanco | | | SVQ 49-50 | Salón de Sevillanos | 23 | Rh-XRF | Blanco | SST 62-64 |
| | | 6 R | Pd-XRF | Negro | | | SVQ 51-52-53 | | 23 | Rh-XRF | Negro | SST 68-70 |
| 6 R | | Pd-XRF | Melado | SVQ 45-46 | 23 | Rh-XRF | Melado | | SST 65-67 | | | |
| 6 R | | Pd-XRF | Verde | SVQ 47-48 | 23 | Rh-XRF | Verde | SST 71-73 | | | | |
| 7 | | XRD-XRF | Negro | Mudej3.03 | Jamba Salones de Sevillanos- | 24 | Rh-XRF | Negro | SME 84-85 | | | |
| 7 | | Pd-XRF | Negro | SVQ 42-44 | | 24 | Rh-XRF | Blanco | SME 77-79 | | | |
| 7 | | XRD-XRF | Melado | mudej3.02 | Embajadores | 24 | Rh-XRF | Melado | SME 83-85 | | | |
| 7 | | Pd-XRF | Melado | SVQ 39 | | 24 | Rh-XRF | Azul | SME 89-80 | | | |
| 7 | | XRD-XRF | Verde | Mudej3.01 | | 24 | Rh-XRF | Verde | SME 86-87-88 | | | |
| 7 | | Pd-XRF | Verde | SVQ 41 | Cuarto del Príncipe | 22 | Rh-XRF | Blanco | SDR 51-53 | | | |
| 8 | | Pd-XRF | Melado | SVQ 54-55-56 | | 22 | Rh-XRF | Negro | SDR 59-61 | | | |
| Patio Muñecas | | 9 | XRD-XRF | Blanco | | muñ.03-04-07 | 22 | Rh-XRF | Melado | SDR 54-56 | | |
| | 9 | XRD-XRF | Negro | muñ.06 - 08 | 22 | Rh-XRF | Azul | SDR 62-54 | | | | |
| | 9 | XRD-XRF | Azul | muñ.02-11 | 22 | Rh-XRF | Verde | SDR 56-58 | | | | |
| | 9 | XRD-XRF | Verde | muñ.01-09 | Vestíbulos | 20 | Rh-XRF | Blanco | SV 21-23 | | | |
| | 9 | XRD-XRF | Verde | muñ.05** | | 20 | Rh-XRF | Negro | SV 28-30 | | | |
| Jamba hueco de paso | 10 | XRD-XRF | Blanco | mudej5.13 | 20 | Rh-XRF | Melado | SV 25-27 | | | | |
| Sala del Techo de los Reyes Católicos | 10 | XRD-XRF | Negro | mudej5.12-16 | 20 | Rh-XRF | Azul | SV 36-38 | | | | |
| Reyes Católicos | 10 | XRD-XRF | Verde | mudej5.11 14 | 20 | Rh-XRF | Verde | SV 31-33 | | | | |
| | 10 | XRD-XRF | | mudej5.17 | 21 | Rh-XRF | Blanco | SV 39-41 | | | | |
| | 10 | XRD-XRF | Verde | mudej5.17 | 21 | Rh-XRF | Negro | SV 45-47 | | | | |
| Sala del Techo de los Reyes Católicos | 11 | XRD-XRF | Blanco | mudej5.01-02 | 21 | Rh-XRF | Melado | SV 42-44 | | | | |
| Reyes Católicos | 11 | XRD-XRF | Negro | mudej5.05-06-07 | 21 | Rh-XRF | Verde | SV 48-50 | | | | |
| | 11 | XRD-XRF | Melado | mudej5.08 09 10 | | | | | | | | |

Los números señalados con guión indican las repeticiones de análisis realizadas en cada punto.

Pd-XRF: equipo de fluorescencia de rayos X con tubo de Pd; Rh-XRF: equipo de fluorescencia con tubo de Rh; XRD-XRF: equipo simultáneo de difracción y fluorescencia de rayos X con tubo de Cu.

caracterizado a partir de los espectros obtenidos usando el programa PyMca con el método de los parámetros fundamentales [15,22,25]. En un trabajo previo realizado por los autores de este trabajo sobre cerámicas del Renacimiento del Alcázar de Sevilla, se describió la metodología del cálculo de los datos [15].

En el equipo de XRF con ánodo de rodio la cuantificación se realizó usando el método de los parámetros fundamentales [26] usando el programa que dispone el equipo de XRF (Bruker Corporation, Bruker Spectra EDX). Los cálculos cuantitativos se realizaron utilizando 14 patrones.

Estudio de micromuestras

Para comprobar la homogeneidad de los vidriados se consideró necesario la toma de algunas micromuestras en las que se realizaron las preparaciones y estudios que a continuación se indican.

Estratigrafías de las muestras. Las estratigrafías se prepararon en moldes de polimetilmetacrilato [27,28] en el que se incluye la micromuestra, rellenado con resina de metilmetacrilato que se corta perpendicular a la capa de vidriado y se pule. Esto permitió observar los distintos estratos de la cerámica.

Microscopía óptica. Las estratigrafías se estudiaron empleando un microscopio óptico (Nikon OPTIHOT). El anexo 2 muestra una representación de las estratigrafías preparadas.

SEM-EDX. Las estratigrafías se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (Jeol Ltd., SEM, Jeol JSM 5400) con un equipo de dispersión de energías de rayos-X (Oxford Instruments, EDS, Link ISIS, acoplado al SEM con un voltaje de aceleración de 20 kV).

El análisis químico de la pasta y los porcentajes de Na_2O y K_2O de los vidriados (de las cerámicas S) se ha realizado empleando SEM-EDX, utilizando patrones de la Sociedad Oxford Instrument. Las fases presentes en el bizcocho y las eflorescencias se caracterizaron empleando un difractómetro de polvo (SIEMENS AG, Siemens modelo Kristalloflex D-5000, radiación $\text{Cu K}\alpha 1$ (35 kV, 25 mA), monocromador de grafito) y la caracterización se realizó usando las referencias American Society for Testing and Materials (ASTM).

Resultados

En este apartado se incluyen la composición general, los componentes químicos responsables del color y las inclusiones de la fase vítrea. Asimismo, se exponen los resultados de los análisis y las sales presentes en la pasta cerámica.

Resultados de los análisis de la fase vítrea

Composición general de la fase vítrea

Las medidas por XRF y XRD se llevaron a cabo *in situ* en 8 recintos (patios y salones) del Palacio Mudéjar (fig. 1): 1) Patio de las Doncellas (zonas 1, 2, 3 sobre paredes y 4 en el estante); 2) Dormitorio del Rey (zonas 5, 6, 7 y 8); 3) Patio de las Muñecas (zona 9); 4) Salón del Techo de los Reyes Católicos (zonas 10 y 11); 5) Salón de Embajadores (zonas 12, 13 y 14); 6) Vestíbulos (zonas 20 y 21); 7) Cuarto del Príncipe (zona 22), y 8) Salón de Sevillanos (zonas 23 y 24).

Visualmente, las superficies de los vidriados parecen limpias. Sin embargo, en algunas cerámicas se ha detectado una capa superficial menor de $5\ \mu\text{m}$ de espesor. Las técnicas XRD-XRF confirman presencia de yeso. En sitios donde el vidriado ha desaparecido, se examinaron las pastas cerámicas. En la superficie de una de las muestras se detectaron casiterita y plomo, que son residuos del vidriado que existió y que se ha perdido. En otras se caracterizaron cuarzo, diópsido y yeso, componentes de la pasta cerámica.

Todos los vidriados tienen plomo, presentando porcentajes de PbO en el intervalo 23,00-44,00% (media 34,31% y desviación 4,12). Los porcentajes de plomo se dan en las tablas 2-6, siendo la mayoría de los valores una media de 3 medidas. Los porcentajes de SiO_2 se han calculado solamente en las medidas realizadas con Pd-XRF y el de Rh-XRF. La media obtenida para 41 medidas es 37,86%, con una desviación estándar de 10,48. Las diferencias en las medidas pueden ser atribuidas a las variaciones no controladas del paso de la radiación en el aire existentes entre los azulejos y el detector XRF.

Los porcentajes de Sn son muy variables (tablas 2-6). Los vidriados de color melado (tabla 4), verdes de los Vestíbulos, y cerámica restauración en la jamba del Salón Embajadores (tabla 2), negros del Cuarto del Príncipe, Salón del Techo de los Reyes Católicos, Salón de Sevillanos, jamba del hueco de paso del Salón del Techo de los Reyes Católicos al Patio de las Muñecas y Patio de las Muñecas (tabla 3) tienen un porcentaje de Sn muy bajo $\leq 1,00\%$. En el resto de las cerámicas existen porcentajes de Sn que varían del 2,00 al 10,98%. Es importante mencionar que los porcentajes de Sn dan información sobre los vidriados «mudéjares», en donde se han usado muchos vidriados transparentes. Los porcentajes en el contenido de SnO_2 vienen influidos por el tipo de vidriado y la época de fabricación, como se discute en el apartado 3.1.2. Color de la fase vítrea.

El estudio por XRD portátil ha permitido caracterizar casiterita (SnO_2), excepto en las cerámicas con bajo porcentaje de SnO_2 (tablas 2-6). En algunos casos, se encuentra malayaita CaSnSiO_5 . El estudio por microscopía electrónica ha caracterizado en las cerámicas de color blanco partículas constituidas por Ca, Sn, Si y O que se pueden atribuir a la presencia de malayaita.

La observación de la estratigrafía en el microscopio óptico permite diferenciar el bizcocho cerámico y la fase vítrea. El bizcocho (pasta cerámica) es el soporte sobre el que se ha aplicado el vidriado. El anexo 2 muestra las estratigrafías de varias de las muestras estudiadas en este trabajo. El espesor de la fase vítrea es menor de $200\ \mu\text{m}$, variando desde 65 a $190\ \mu\text{m}$.

La observación al SEM y análisis químico de estratigrafías preparadas con pequeñas muestras de cerámica de las distintas zonas estudiadas permite analizar la capa del vidrio y la del bizcocho. En algunas fases vítreas se observan inclusiones o burbujas. Todos los vidriados están compuestos por SiO_2 - PbO en alto porcentaje (80-90%), SnO_2 en porcentajes variables y otros elementos tales como Al_2O_3 , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , etc.

Color de la fase vítrea

Una gama de 5 colores básicos se encuentra en los azulejos del Palacio Mudéjar del Real Alcázar de Sevilla: verde, negro, melado, blanco y azul. El color se debe a que el vidrio contiene algún elemento químico cromóforo que actúa como colorante.

Tabla 2 – Vidriados verdes

| Localización | Zona | Análisis | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | CuO | ZnO | SnO ₂ -K | SnO ₂ -L | PbO-L |
|---|----------|--------------|------------------|------------------|------|------------------|------|--------------------------------|------|------|---------------------|---------------------|-------|
| Patio Doncellas | 1 | mudej1.04 | | 0,2 | 1 | 0,01 | | 0,2 | | 0,01 | 5,3 | 9 | 29 |
| | 2 | SVQ 18 | 30 | 0,3 | 1,3 | 0,02 | 0,02 | 0,3 | 3,4 | 0,03 | 7 | 13,4 | 34 |
| Estanque Patio Doncellas | 4 | SVQ 24 | 28 | 0,4 | 1,1 | 0,1 | 0,02 | 0,5 | 2,3 | 0,08 | 2,8 | 0,3 | 36 |
| | 7 | mudej3.01 | | 0,23 | 1,1 | 0,01 | | 0,2 | | 0,02 | 1,9 | 1,9 | 29 |
| Dormitorio del Rey | 7 | SVQ 41 | 32 | 0,34 | 2,5 | 0,05 | 0,01 | 0,3 | 4,3 | 0,04 | 3,8 | 3,8 | 33 |
| | 5 | SVQ 34 - 37 | 32 | 0,3 | 1 | 0,03 | 0,01 | 0,3 | 3,5 | 0,04 | 4,4 | 18,3 | 35 |
| | 6 Rest. | SVQ 47-48 | 37 | 3,1 | 1,3 | 0,1 | 0,01 | 0,45 | 4,1 | 0,2 | 4,9 | 2,5 | 27 |
| | 12 Rest. | mudej4.11 | | 2,5 | 2,6 | 0,3 | | 1,1 | | 2,1 | 0,4 | 0,75 | 30 |
| | 12 Rest. | SVQ 126 | | 1,6 | 0,8 | 0,09 | | 0,5 | 2,6 | 1,1 | 2,0 | 0,13 | 23 |
| Salón Embajadores | 12 | mudej4.04 06 | | 1,2 | 3,1 | 0,07 | 0,02 | 0,7 | | 0,01 | 4,1 | 22 | 36 |
| | 12 | SVQ 127-8-9 | 20 | 0,6 | 0,6 | 0,02 | 0,01 | 0,2 | 3,2 | 0,03 | 6,1 | 7 | 28 |
| | 13 | mudej4.18-19 | | 0,5 | 2,6 | 0,06 | 0,1 | 0,6 | | 0,02 | 3,7 | 50 | 37 |
| | 23 | SST71-73 | 38 | 0,45 | 2,7 | | | 0,5 | 3,36 | | 3,2 | | 37 |
| | 24 | SME | 38 | 0,5 | 3,1 | | | 0,4 | 3,2 | | 3,4 | | 38 |
| Salón de Sevillanos | 23 | SST71-73 | 38 | 0,45 | 2,7 | | | 0,5 | 3,36 | | 3,2 | | 37 |
| | 24 | SME | 38 | 0,5 | 3,1 | | | 0,4 | 3,2 | | 3,4 | | 38 |
| Jamba Salones de Sevillanos-Embajadores | 9 | muñ.01-09 | | 1,3 | 5,05 | 0,08 | 0,01 | 0,5 | | 0,02 | 4 | 23 | 33 |
| | 9 | muñ.05** | | 3,2 | 2,75 | 0,22 | 0,03 | 1 | | 1,1 | 2 | 6 | 31 |
| Jamba Sala del Techo de los Reyes Católicos | 10 | mudej5.11 14 | | 1,2 | 1,1 | 0,17 | 0,01 | 0,4 | | 0,07 | 3,9 | 7,2 | 31 |
| | 10 | mudej5.17 | | 0,9 | 2,1 | 0,2 | | 0,9 | | 1,6 | 0,5 | 0,7 | 30 |
| Sala del Techo de los Reyes Católicos | 11 | mudej5.03 04 | | 0,6 | 3,1 | 0,06 | 0,02 | 0,65 | | 0,01 | 4,5 | 10 | 28 |
| Cuarto del Príncipe | 22 | SDR56-58 | 36 | 0,25 | 2,7 | | | 0,3 | 4,04 | | 8,76 | | 35 |
| | 20 | SV31-33 | 32 | 3,0 | 1 | | | 0,5 | 3,2 | 0,5 | 1,5 | | 43 |
| Vestíbulo | 21 | SV48-50 | 31 | 1,5 | 1 | | | 0,3 | 2,7 | 0,8 | 0,5 | | 42 |
| | | | Si | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Cu | Zn | Sn | Sn | Pb |

Media Pb 33,78; media Cu 3,39; media Sn 3,98.

Los datos en cursiva son porcentajes.

Tabla 3 – Vidriados negros

| Localización | Zona | Análisis | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | CuO | SnO ₂ -K | SnO ₂ -L | PbO-L |
|---|-------|-------------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|--------------------------------|------|---------------------|---------------------|-------|
| Patio Doncellas | 1 | mudej1.02 | | 0,5 | 1,3 | 0,03 | 1,2 | 0,3 | | 7,3 | 29 | 34 |
| | 2 | SVQ 21-23 | 35 | 0,4 | 1,8 | 0,1 | 1 | 2 | 0,14 | 5,4 | 8,5 | 37 |
| | 3 R | SVQ 28 | 29 | 0,4 | 1,4 | 0,13 | 1,6 | 0,6 | 0,06 | 3,1 | 0,5 | 37 |
| Estanque del Patio Doncellas | 4 | SVQ 25 | 30 | 0,65 | 2,9 | 0,2 | 3,4 | 1,1 | 0,08 | 3 | 0,5 | 34 |
| Salón Embajadores | 12 | mudej4.07-08 | | 5,6 | 4 | 0,09 | 3,3 | 0,3 | | 4,25 | 11 | 37 |
| | 13-14 | mudej4.15-17-22,25 a 27 | | 0,5 | 1,6 | 0,02 | 1,1 | 1,2 | | 3,3 | 13 | 33 |
| Jamba Salones de Sevillanos-Embajadores | 24 | SME | | 0,35 | | | 1,44 | 1,74 | | 2,15 | | 37 |
| Salón de Sevillanos | 23 | SST68-70 | 40 | 0,32 | 3,54 | | 1,25 | 2,02 | | 1,00 | | 40 |
| | 6 R | SVQ 51-52-53 | 34 | 2,3 | 1,8 | 0,4 | 1,8 | 1,8 | 1,5 | 2,6 | 0,6 | 27 |
| Dormitorio del Rey | 7 | Mudej3.03 | | 0,13 | 0,5 | | 0,4 | 0,6 | | 4,45 | 5,8 | 30 |
| | 7 | SVQ 42-44 | 31 | 0,4 | 1,7 | 0,06 | 1,5 | 1,3 | 0,2 | 6,5 | 12 | 34 |
| | 9 | muñ.06 - 08 | | 2,5 | 12 | 0,6 | 4,6 | 3,9 | | 0,06 | 0,3 | 36 |
| Patio Muñecas | 10 | mudej5.12-16 | | 1 | 4,6 | 0,3 | 2,9 | 2,4 | | 0,5 | 1,25 | 34 |
| Jamba Sala techo de los Reyes Católicos | 11 | mudej5.05-06-07 | | 3,3 | 3,6 | 0,2 | 4,3 | 1 | | 0,2 | 0,3 | 33 |
| Cuarto del Príncipe | 22 | SDR59-61 | 50 | 0,47 | 0,55 | | 0,41 | 0,98 | 0,82 | 0,99 | | 40 |
| | 20 | SV28-30 | 39 | 2,10 | 3,94 | | 1,04 | 0,62 | 2,10 | 2,00 | | 39 |
| Vestíbulo | 21 | SV45-47 | | 0,6 | | | 1,35 | 1,47 | 2,15 | 2,58 | | 36 |

Sn media 2,90, S = 2,10. Mn media 1,81, S = 1,29. Fe media 1,37, S = 0,63.

Los datos en cursiva son porcentajes.

Fe, Co, Cu, Mn y Sn son los principales elementos químicos responsables del color de la fase vítrea de estas cerámicas.

Verde (tabla 2). El color verde se obtiene por la presencia de Cu²⁺ combinado con la matriz vítrea rica en Pb (tabla 2). No se dan valores de Cu en las muestras analizadas con el equipo

simultáneo de XRD y XRF por tener un ánodo de Cu. Los datos del análisis químico incluidos en la tabla 2 muestran la presencia de Cu (entre 2,3 y 4,30%, media 3,32%, S = 0,58) con bajo o medio contenido de SnO₂ (media 3,98, S = 1,93). El análisis químico del vidriado de color verde realizado por SEM/EDS muestra la presencia de Si y Pb en alto porcentaje, y la pre-

Tabla 4 – Vidriados melados, amarillos y pardos

| Localización | Zona | Análisis | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | CuO | SnO ₂ -K | SnO ₂ -L | PbO-L |
|---|------|-------------------|------------------|------------------|------|------|--------------------------------|------|---------------------|---------------------|-------|
| Patio Doncellas | 1 | mudej1.03 m | | 0,4 | 1,1 | 0,01 | 2,1 | | 1,8 | 2,5 | 31 |
| | 2 | SVQ 15-19 a | 30 | 0,4 | 1,7 | 0,02 | 2,6 | 0,07 | 4,5 | 5,1 | 35 |
| | 3 R | SVQ 29 p | 18 | 0,9 | 0,7 | 0,05 | 1,7 | 0,01 | 1,8 | 0,1 | 13 |
| Dormitorio Rey | 5 | SVQ 32-35 p | 30 | 0,3 | 0,9 | 1 | 0,7 | 0,09 | 7,2 | 18,5 | 36 |
| | 6 R | SVQ 45-46 p | 34 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,3 | 0,1 | 5 | 18,5 | 35 |
| | 7 | mudej3.02 p | | 0,5 | 1,5 | 0,7 | 0,2 | | 5,7 | 14,2 | 31 |
| | 7 | SVQ 39 a | 27 | 0,4 | 0,9 | 0,9 | 0,3 | 0,08 | 6,7 | 19,3 | 34 |
| | 8 | SVQ 54-55-56 a | 37 | 1,45 | 2,1 | 0,04 | 2,5 | 0,1 | 3 | 0,24 | 35 |
| Salón de Sevillanos | 23 | SST65-67 | 40 | 0,42 | 3,54 | | 3,47 | | 1,00 | | 42 |
| Jamba Salones de Sevillanos-Embajadores | 24 | SME83-85 | 40 | 0,52 | 3,50 | | 2,27 | | 0,99 | | 41 |
| Sala del techo de los Reyes Católicos | 11 | mudej5.08 09 10 a | | 1,3 | 3,2 | 0,03 | 2,6 | | 0,2 | 0,2 | 31 |
| Cuarto del Príncipe | 22 | SDR54-56 | 39 | 0,32 | 1,99 | | 2,69 | | 0,47 | | 41 |
| Vestíbulos | 20 | SV25-27 m | 33 | 2,03 | 3,99 | | 2,62 | | 0,55 | | 43 |
| | 21 | SV42-44 m | 39 | 1,05 | 3,34 | | 3,07 | | 0,67 | | 44 |

Pb media 36,84 sin el valor 13 (cerámica SVQ 29).

a: amarillo; m: melado; p: pardo.

Los datos en cursiva son porcentajes.

Tabla 5 – Vidriados blancos

| Localización | Zona | Análisis | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | ZnO | SnO ₂ -K | SnO ₂ -L | PbO-L |
|---|-------|-----------------|------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|---------------------|---------------------|-------|
| Patio Doncellas | 1 | SVQ 16 | 56 | 1,1 | 0,75 | | 0,24 | 0,03 | 9,5 | 12,6 | 36 |
| | 3 R | SVQ 27 | 67 | 3,6 | 1,6 | 0,1 | 1,2 | 0,04 | 16 | 16 | 31 |
| Dormitorio del Rey | 5 | SVQ 33-36-38 | 38 | 0,55 | 1,2 | 0,01 | 0,3 | 0,03 | 9 | 10 | 36 |
| | 6 R | SVQ 49-50 | 54 | 2,6 | 1,7 | 0,14 | 0,4 | 0,02 | 7 | 9 | 29 |
| Salón Embajadores | 12 | mudej4.05- 09 | 11 | 6,3 | 0,15 | 0,5 | 0,02 | 5,2 | 6,9 | 37 | |
| | 13 R | mudej4.14 | 0,6 | 0,9 | 0,01 | 0,35 | 0,03 | 4,5 | 4,5 | 29 | |
| | 13-14 | mudej4.16-21-24 | 1 | 1,7 | 0,01 | 0,4 | 0,01 | 7,5 | 23 | 34 | |
| Patio Muñecas | 9 | muñ.03-04-07 | | 1,6 | 2,5 | 0,05 | 0,4 | 0,02 | 6,5 | 25 | 30 |
| Jamba Sala del Techo de los Reyes Católicos | 10 | mudej5.13 | | 0,8 | 0,7 | | 0,2 | 0,01 | 9,2 | 18,5 | 28 |
| Sala del Techo de los Reyes Católicos | 11 | mudej5.01-02 | | 0,9 | 1,9 | 0,01 | 0,4 | 0,01 | 5,6 | 7,4 | 29 |
| Vestíbulo | 20 | SV 21-23 | 46 | 3,15 | 2,30 | | 0,21 | | 10,49 | | 30 |
| | 21 | SV 39-41 | 44 | 2,15 | | | 0,24 | | 10,98 | | 33 |
| Cuarto del Príncipe | 22 | SDR 51-53 | | 0,28 | 1,88 | | 0,45 | | 8,26 | | 35 |
| Salón de Sevillanos | 23 | SST 62-64 | 46 | 0,35 | 4,20 | | 0,44 | | 5,67 | | 36 |
| Jamba salones de Sevillanos-Embajadores | 24 | SME 77-79 | 49 | 0,28 | 3,32 | | 0,15 | | 6,37 | | 35 |
| | | | | | | | | | | | 32,53 |

Pb media 31,13; Sn media 8,11.

Los datos en cursiva son porcentajes.

Tabla 6 – Vidriados azules

| Localización | Zona | Análisis | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CoO | CuO | ZnO | SnO ₂ -K | SnO ₂ -L | PbO-L |
|---|------|--------------|------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|------|------|---------------------|---------------------|-------|
| Patio Doncellas | 1 | mudej1.01 | 2,8 | 4,5 | 0,08 | 1,8 | 0,4 | | | 0,02 | 8 | 44 | 38 |
| | 2 | SVQ 17-20 | 39 | 1,1 | 1,1 | 1 | 0,25 | | 0,5 | 0,2 | 10,5 | 16,2 | 35 |
| | 3 R | SVQ 26 | 62 | 3,75 | 2,3 | 0,14 | 1 | 0,23 | 0,08 | 0,03 | 8,4 | 5 | 35 |
| Salón Embajadores | 12 | mudej4 03-10 | 4,4 | 3,8 | 0,05 | 2 | 0,55 | | | 0,02 | 4,6 | 14 | 33 |
| | 14 | mudej4 20-23 | 2,7 | 3,1 | 0,05 | 1,4 | 0,4 | | | 0,13 | 4,1 | 12 | 33 |
| Jamba Salones de Sevillanos-Embajadores | 24 | SME 89-80 | 41 | 2,80 | 3,1 | 0,72 | 0,41Ni = 0,01 | | | | 4,31 | | 35 |
| Patio Muñecas | 9 | muñ .02-11 | 3,2 | 4,15 | 0,05 | 2 | 0,64 | | | 0,15 | 4 | 22 | 34 |
| Cuarto del Príncipe | 22 | SDR 62-54 | 28 | 1,30 | 0,8 | 0,51 | 0,40Ni = 0,04 | | | | 10,10 | | 36 |
| Vestíbulos | 20 | SV 36-38 | 30 | 2,70 | 3,5 | 0,36 | 0,20Ni = 0,01 | | | | 3,41 | | 39 |
| | | | Si | K | Ca | Ti | Fe | Co | Cu | Zn | Sn | Sn | Pb |

Pb media 35,33. Co media 0,38. SnO₂ media 6,38.

Los datos en cursiva son porcentajes.

sencia de Al, Ca, K, Na, etc. El análisis químico por XRF en la cerámica DR 56-58 muestra un 8,76% de SnO₂ en el vidriado. El estudio realizado por SEM/EDS en esta muestra coincide

también con alto contenido en Sn. La presencia de Sn en esta muestra es responsable de que la muestra presente un color turquesa, como se puede observar en la [figura 2](#). La presencia



Figura 2 – Microfotografías de estratigrafías de cerámicas de color verde con distintos porcentajes de SnO₂ (8,76%, 3,44% y ≈ 1%).

de SnO₂ en las muestras con tonalidad verde es responsable de una amplia variación en la gama de colores verdes en las muestras estudiadas.

Presencia de ZnO junto al CuO se detecta en los análisis realizados en los colores verdes de los Vestíbulos [análisis: SV 31-33 y SV 48-50, [tabla 2](#)] y en los azulejos que no presentan alteración atribuidos a reposiciones realizadas recientemente. Estas reposiciones están localizadas en las piezas de los paños situados en las esquinas (Salón Embajadores [análisis: mudej4.11, SVQ 126, [tabla 2](#)], jamba del Salón del Techo de los Reyes Católicos [análisis mudej5.17, [tabla 2](#)] y Dormitorio del Rey [análisis SVQ 47-48, Restauración, [tabla 2](#)]). La presencia de ZnO en estas cerámicas sugiere que se realizaron en épocas distintas de las originales. El alicatado de los Vestíbulos fue ejecutado en el siglo xx (1905) [19] y las restauraciones se han practicado también muy recientemente, en el siglo xx. Estos datos sugieren que las cerámicas del siglo xx se diferencian de las originales por la presencia de ZnO en la fase vítrea.

Negro (tabla 3). El color negro se obtiene por la adición de hierro y manganeso a la matriz vítrea rica en Pb ([tabla 3](#)). El porcentaje de SnO₂ es variable, desde el 0,05 hasta el 7,3%.

Los porcentajes de SnO₂ permiten diferenciar las zonas estudiadas en 4 grupos (a, b, c, d):

- Porcentajes < 1,25% (media 0,55%) Patio de las Muñecas (zona 9), jamba del hueco de paso del Salón del Techo de los Reyes Católicos al Patio de las Muñecas (zona 11), Cuarto del Príncipe (zona 22) y Salón Sevillanos (zona 23). En los casos con bajo porcentaje de Sn, se encuentran niveles elevados de MnO y Fe₂O₃.
- Porcentajes entre el 2,00 y el 2,58% en Vestíbulo (zonas 20-21) y zonas de restauración (R).
- Porcentajes entre el 3,30 y el 7,00% en las zonas del Patio de las Doncellas (zona 3), Dormitorio del Rey (zona 7), estanque del Patio de las Doncellas (zona 4), Salón de Embajadores (zonas 13-14).
- Los análisis químicos de las cerámicas de color negro de los Vestíbulos (siglo xx) y añadidas en restauración reciente (SVQ 51-52-53) muestran la presencia de cobre, además del manganeso y hierro. La presencia de cobre es una característica de diferencia con las muestras mudéjar originales.

El motivo de las diferentes concentraciones de SnO₂ se comentará ampliamente en el apartado 4.1 Comparación con

datos de la bibliografía, en que se discuten las concentraciones en PbO y SnO₂ y la composición de los colores del vidriado de las cerámicas. Asimismo, se discutirán y compararán nuestros datos con los de las cerámicas mudéjares estudiadas por otros investigadores.

Melado (tabla 4). El color melado se obtuvo por la adición de hierro (Fe₂O₃, 2,10 al 3,47%, media 2,72%). El responsable del color es el hierro, sin que esté presente cobre o manganeso. Todas las cerámicas de color melado presentan un porcentaje de SnO₂ < 1%, excepto en la cerámica de la zona 1, mudéjar1-03 (SnO₂ = 1,8%).

El porcentaje de SnO₂ en estas cerámicas de color melado es < 1%. Este porcentaje puede presentar dificultades para permitir la opacidad del vidriado; para ello se requieren porcentajes del 2 y el 3%, según se ha podido comprobar en otras cerámicas estudiadas [29]. El análisis químico por EDX muestra la presencia de Fe y ausencia de Sn.

Dentro de la gama del color melado se han incluido colores amarillo y pardo ([tabla 4](#)). Estos colores se diferencian del color melado en el porcentaje de SnO₂ que varía desde 3 hasta el 7,2%. En el Patio de las Doncellas y el Dormitorio del Rey se observa color amarillo producido por la presencia de Fe₂O₃, del 1,7 al 2,6%. El color pardo se obtuvo usando principalmente manganeso (del 0,7 al 1%, media 0,85%), que no está o existe en bajo porcentaje en el color melado y el amarillo. También tienen bastante SnO₂ (5-7,2%). Estas cerámicas de colores melado y amarillo obtenidos con Fe no tienen nada en común con las del Palacio Gótico del Alcázar de Sevilla conseguidos con Sb y Sn [15]. Molera et al. [30] mostraron que solo se usó Fe³⁺ para obtener el color amarillo en la cerámica mudéjar. Estos colores pueden estar influidos por un control no adecuado en las condiciones de calentamiento del horno (temperatura y condiciones de oxidación). Es un hecho experimental muy conocido en los hornos árabes [31].

Blanco (tabla 5). La composición química es similar a la que presentan las fases vítreas de las cerámicas estudiadas en este trabajo, eliminando los elementos químicos cromóforos. A estas cerámicas de color blanco se les añadió SnO₂ para que la fase vítrea fuese opaca y se formase el color. El contenido en SnO₂ varía desde el 4,5 a 16,00%, con una media del 8,12%.

Los análisis realizados en el color blanco de los alicatados del siglo xx y la cerámica usada en restauraciones recientes (SVQ 27) muestran valores altos de SnO₂ y de K₂O en compara-

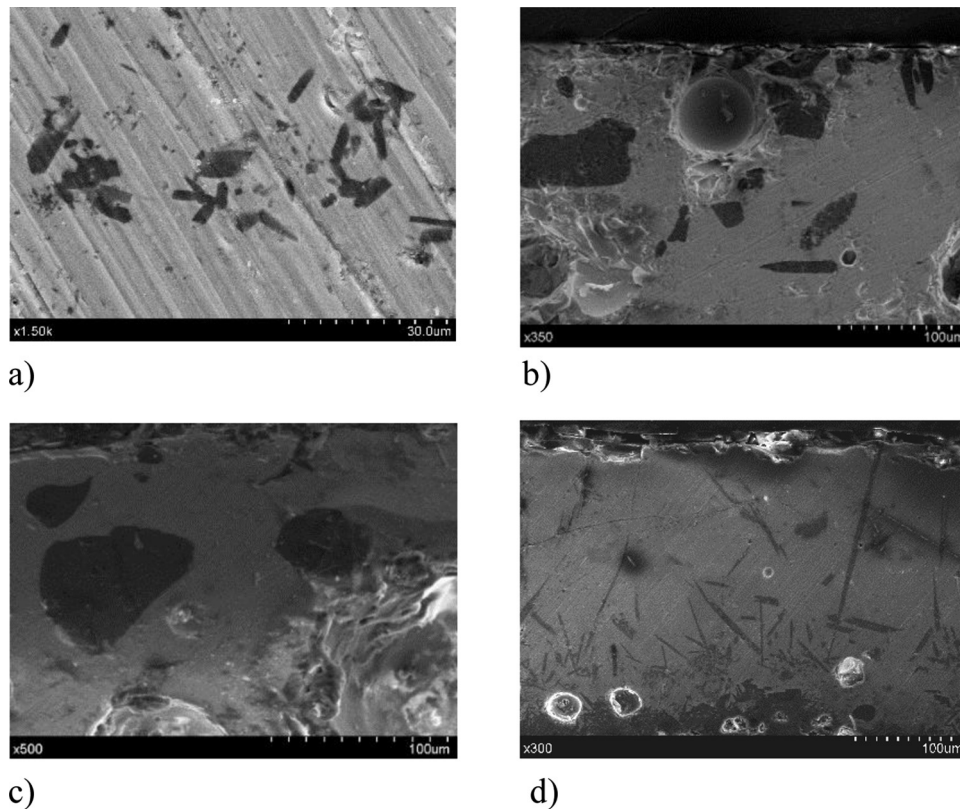


Figura 3 – Inclusiones e interfases en la fase vítrea. a) Cerámica color melado DR 7 (wollastonita). b) Cerámica color negro DR 8 (SiO_2). c) Cerámica color negro ME 16 (SiO_2). d) Cerámica color negro V 3 negro.

ción con los que presentan el resto de las cerámicas incluidas en el color blanco de este trabajo. El análisis químico por SEM/EDS muestra mayor porcentaje de K_2O en comparación con las otras cerámicas estudiadas.

Azul (tabla 6). El color azul se obtenía añadiendo cobalto (tabla 6, media 0,38%). En los análisis de las cerámicas de color azul destaca la presencia de un alto porcentaje de SnO_2 alcanzando una media del 6,38%. Alto porcentaje de Sn se puede observar en el color azul del Cuarto del Príncipe, siendo este elemento el responsable de la tonalidad del color.

En las zonas de los Vestíbulos, Cuarto del Príncipe y jamba del hueco de paso entre el Salón de Sevillanos y el de Embajadores se ha detectado presencia de Ni, elemento muy relacionado con la química del Co. En las zonas del Patio de las Doncellas, Patio de las Muñecas y Salón de Embajadores aparece ZnO a nivel de impurezas.

Inclusiones en la fase vítrea

La figura 3 muestra imágenes producidas por electrones retrodispersados de cerámicas obtenidas en el SEM. Los elementos de alto peso atómico presentan una imagen más brillante, mientras los de peso atómico bajo presentan un color oscuro.

El estudio al SEM de las inclusiones que se observan en la imagen de la estratigrafía de la cerámica DR 7 (Cuarto del Príncipe) de color melado (fig. 3a) muestra partículas de color

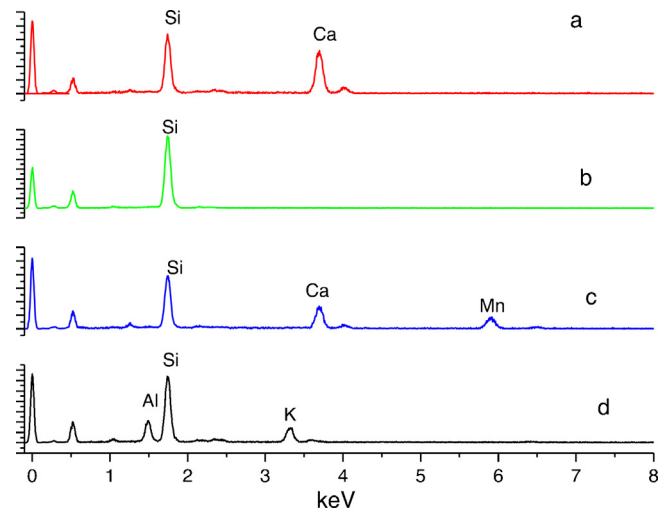


Figura 4 – Análisis químico de inclusiones e interfases realizados por EDS.

oscuro. El análisis químico por EDS de estos cristales de desvitrificación de forma acicular muestra la presencia de Si, Ca y O (fig. 4a) atribuida a wollastonita. Resultados similares en cerámicas de color melado fueron obtenidos por Ben Amara et al. [1] en el estudio de cerámicas del siglo XIV de Chellah, Marruecos. En las arcillas cálcicas, como son las estudiadas

Tabla 7 – Análisis químico de los bizcochos

| Muestra | SiO ₂ | CaO | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | Cl | TiO ₂ |
|----------------|------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------|------------------|
| DR10 v | 35,17 | 27,06 | 4,14 | 11,18 | 7,38 | 5,81 | 3,02 | 6,1 | | |
| DR6 b | 37,54 | 25,43 | 3,31 | 13,90 | 7,68 | 4,39 | 2,43 | 5,33 | | |
| DR7 m | 35,16 | 31,97 | 2,77 | 11,15 | 5,79 | 5,87 | 3,48 | 3,80 | | |
| DR8 n | 34,07 | 24,10 | 2,66 | 10,84 | 10,21 | 4,77 | 2,81 | 10,53 | | |
| ME16 b | 33,06 | 31,17 | 2,56 | 14,09 | 6,36 | 5,71 | 5,97 | | 1,08 | |
| ME17 a | 38,67 | 26,74 | 7,16 | 14,05 | 3,18 | 7,00 | 2,22 | | | |
| ME18 b | 41,34 | 25,88 | 4,50 | 15,02 | 5,88 | 5,28 | 3,18 | | 2,42 | |
| ME19 v | 13,08 | 6,03 | 1,15 | 3,20 | 50,82 | 0,99 | | | 24,73 | |
| ST12 b pequeño | 52,69 | 15,30 | 3,29 | 14,69 | 5,97 | 6,16 | 1,89 | | | |
| ST15 v | 37,32 | 28,22 | 3,22 | 14,15 | 4,72 | 7,83 | 4,53 | | | |
| V1 b | 43,85 | 24,21 | 2,37 | 14,29 | 2,66 | 6,76 | 3,14 | | | |
| V2 m | 45,71 | 26,47 | 1,92 | 12,97 | 1,85 | 5,80 | 4,19 | | 1,08 | |
| V3 n | 48,92 | 26,52 | 2,91 | 12,12 | 1,81 | 4,62 | 3,10 | | | |
| V4 | 28,28 | 27,01 | 3,21 | 9,36 | 13,67 | 5,92 | 1,22 | 11,32 | | |
| V5 v yeso | 27,89 | 37,81 | 2,25 | 8,46 | 0,01 | 6,40 | 2,78 | 14,38 | | |
| V5 | 41,89 | 21,53 | 3,11 | 11,92 | 1,80 | 5,02 | 2,70 | 10,35 | 0,24 | |
| media | 37,16 | 25,38 | 3,11 | 11,92 | 8,23 | 5,52 | 3,11 | | | |

Color del vidriado.
a: azul; b: blanco; m: melado; n: negro; v: verde.

en este trabajo, los cationes Ca se incorporan a la fase vítrea y se forman silicatos cálcicos que aparecen inmersos en la fase vítrea fuera de la interfase vidrio-arcilla como fue demostrado por Molera et al. [32].

En las cerámicas de color negro (DR 8, Cuarto del Príncipe, y ME 16, jamba del hueco de paso del Salón de Sevillanos al Salón de Embajadores) aparecen inclusiones de color negro. El análisis químico muestra que están constituidas por Si y O (fig. 4b) de SiO₂ (cuarzo). En la imagen se observan también poros.

La cerámica V3 (Vestíbulos) de color negro muestra inclusiones en la parte superior del vidriado y una interfase entre el vidrio y el bizcocho (fig. 3d). En esta cerámica los responsables del color negro de las inclusiones son Mn y Fe. El análisis químico por SEM-EDX de estas inclusiones de morfología acicular muestra presencia de Si, Ca, Mn y O (fig. 4c) producidos por la fase vítrea, sugiriendo la presencia de bustamita (Ca_{0,2}Mn_{0,8}SiO₂) [33]. Resultados similares fueron obtenidos por Coentro et al. [34].

Esta fase formada viene influida por el Mn usado para obtener el color del vidriado. En los cristales de la interfase que aparecen próximos al bizcocho en esta misma muestra no aparece Mn, estando constituido por Si, K, Al y O (fig. 4d). Esta información indica que durante el calentamiento los elementos químicos Al y K se han difundido en la fase vítrea y forman nuevas fases de silicatos, feldespatoides. La formación de esta fase se debe a un proceso de digestión/difusión en que se produce descomposición de los componentes de parte de la arcilla y difusión de estos elementos en el resto de la arcilla y el vidriado, formando una capa de interfase [32].

Análisis en la pasta cerámica

Composición del bizcocho (tabla 7)

El análisis químico de la pasta cerámica muestra que el material utilizado para su fabricación es cálcico (tabla 7). El

contenido en Fe₂O₃ (media 5,52%) es el responsable del color ocre rosado. El color indicó que el hierro está como óxido y no incorporado a las fases formadas durante el calentamiento. El estudio realizado por difracción de rayos X muestra la presencia de cuarzo, calcita, albita y wollastonita lo que sugiere un calentamiento de unos 900 °C [35].

Las cerámicas del Cuarto del Príncipe, jamba del hueco de paso entre Salones de Sevillanos y de Embajadores, y del Salón de Sevillanos (cerámicas originales) presentan valores de Na₂O entre el 3,18 y el 7,68%. Estos porcentajes son altos para los que presentan las cerámicas realizadas en los alfares sevillanos. Las cerámicas de los Vestíbulos, añadidas recientemente, muestran valores bajos. El alto contenido de Na₂O en las cerámicas originales antiguas puede deberse a la adición de NaCl para modificar el comportamiento del barro durante el calentamiento, tal como fue descrito por Lapuente y Pérez-Arentegui [36] en el estudio de cerámicas islámicas de los siglos XI y XII. Esta es una práctica que hoy en día sigue empleándose la producción de algunos azulejos rústicos.

Estudio de las sales presentes en la pasta cerámica

El estudio químico de las pastas cerámicas realizados por SEM/EDS muestra la presencia de sales (tabla 7). En las cerámicas del Dormitorio del Rey (DR10 v, DR6 b, DR7 m y DR8 n) y en las del Vestíbulos (V4, V5 v y V5) se muestra la presencia de SO₃ que coincide con alta concentración en Na₂O. El análisis químico por SEM-EDX muestra la presencia de S y Na en alto porcentaje debido a la presencia de sulfato sódico, confirmado por XRD (fig. 5) (thenardita Na₂SO₄). En la jamba entre los Salones de Sevillanos y de Embajadores se detecta la presencia de cloro (ME16 b, ME18 b y ME19 v). En la cerámica ME 19 las imágenes y el análisis químico muestran la presencia de NaCl (fig. 6), también se encuentra en el análisis por EDX presencia de nitrógeno. Las consecuencias de estas presencias se

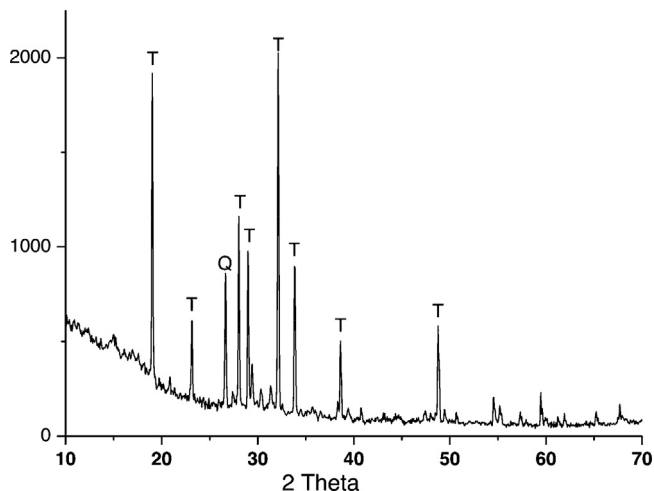


Figura 5 – Diagrama de difracción de rayos X de eflorescencia de la cerámica DR 8.

T: thenardita; Q: cuarzo

discuten en el apartado 4.2. Sales presentes en los bizcochos cerámicos.

Las imágenes obtenidas en el mapeo por EDS y con electrones retrodispersados de la cerámica V 5 (Vestíbulos) (fig. 7) muestra la presencia de 4 capas. El análisis químico por EDX muestra distinta composición en las 4 capas. La capa del vidriado a está constituida principalmente por Pb. Le sigue la capa b constituida por los componentes del bizcocho. La capa c, constituida por Ca y S del yeso. Finalmente, aparece la capa d, en que se detectan los componentes del mortero (cuarzo, dióxido y yeso; mencionados con anterioridad en este trabajo).

La presencia de $\text{Ca}_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ añadido como sustrato o formando parte de cementos es responsable de la alteración del vidrio y formación de sulfato sódico. Las cristalizaciones de estas sales solubles en los poros de la cerámica son responsables de que presenten una alta degradación [37–40].

Discusión general

Comparación con datos de la bibliografía

Diversos trabajos, citados en la introducción [1,7,9,10,14], han sido publicados sobre cerámicas similares a las estudiadas en este trabajo. Estas cerámicas están localizadas en diferentes monumentos islámicos y mudéjares en el norte de África y España. Sus estudios presentan ciertas discrepancias o similitud con nuestro trabajo, lo que discutiremos a continuación.

Composición en PbO y SnO₂

El estudio de cerámicas encontradas en excavaciones del Alcázar de Sevilla realizado por Garofano et al. [14] describe 3 vidriados blancos con un contenido de 9-10% de SnO₂. Estos resultados son similares a los obtenidos en nuestro trabajo (tabla 1). Sin embargo, nuestros valores de PbO (23-44%) (véase el apartado 3.1.1.) son más altos. En 2 vidriados de color azul, Garofano et al. [14] encuentran para 2 de ellos un bajo porcentaje de CoO (0,1%) con 11% SnO₂ y 46% PbO para uno de ellos, mientras que el otro vidriado presenta valores del 0% SnO₂ y el 16% PbO, porcentajes diferentes a nuestros resultados. Estas diferencias pueden deberse a que las cerámicas estudiadas por Garofano et al. [14] se han alterado debido a haber estado enterradas varios siglos.

Los resultados obtenidos por Vendrell et al. [7] muestran una disminución en el contenido en Pb desde el siglo x hasta el siglo xvi. El contenido en PbO está entre el 35 y el 45% en las cerámicas de los siglos XIII-XIV, no lejos del intervalo de concentraciones que hemos encontrado en nuestro trabajo. Estos autores encuentran promedios de porcentajes del 7% SnO₂ y el 41% PbO para los vidriados de varios colores (blanco, verde, azul) del siglo XIII en el yacimiento de Paterna.

El promedio de los porcentajes de PbO (49 valores) encontrados por Gradmann et al. [9] es del 50% (S = 7); este valor está por encima de nuestros datos (media = 34%, S = 4,12). Para Gradmann et al. [9], al igual que para Vendrell et al. [7], el

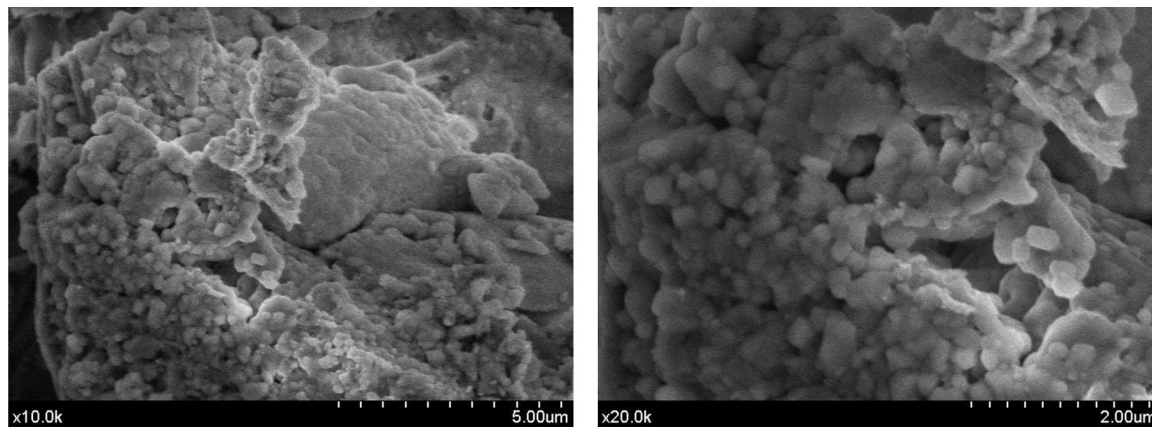


Figura 6 – Microfotografías de cristales de cloruro sódico en la muestra ME 19.

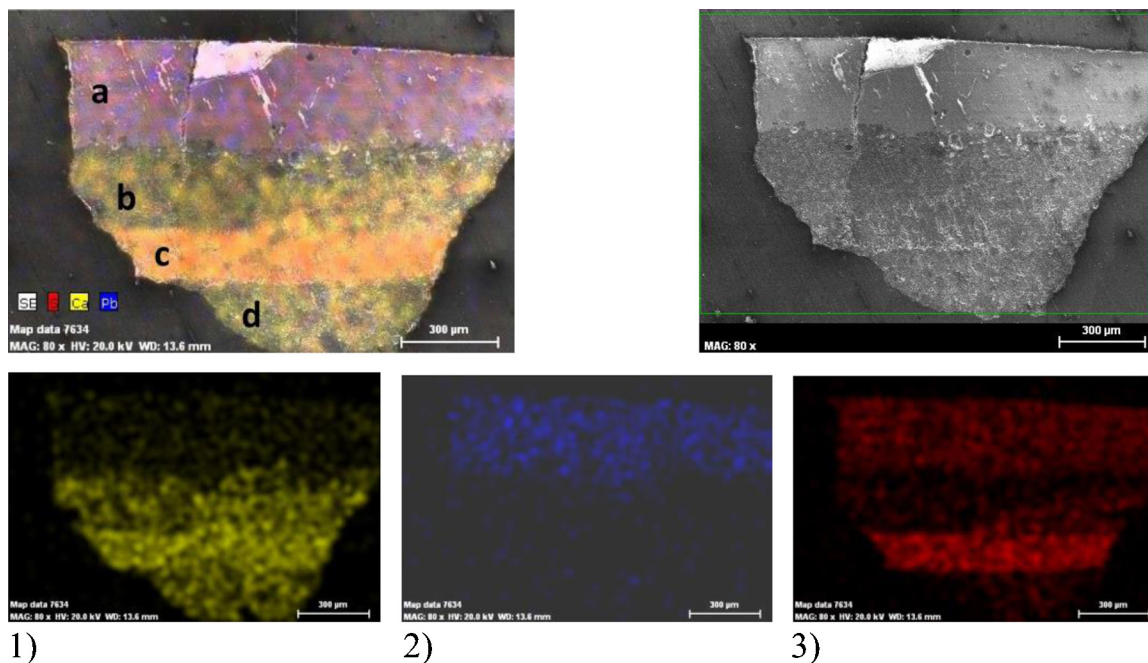


Figura 7 – Capas de la cerámica V5. a) Vidrio. b) Bizcocho. c) Yeso. d) Mortero. Mapeo de los elementos presentes en las distintas capas. 1) Calcio de las 3 capas inferiores; 2) plomo de la capa superior del vidriado, y 3) azufre de la tercera capa a partir de la superficie.

contenido en PbO disminuye del siglo x al siglo xv. Teniendo en cuenta esta información, los datos obtenidos en nuestro trabajo sugieren que una parte de los azulejos del Palacio Mudéjar se colocaron después del siglo xiv. Esta sugerencia ya fue descrita por Pleguezuelo [19], basada en estudios de observación.

Gradmann et al. [9] muestran variaciones importantes en el porcentaje de Sn en los distintos colores. Estos autores encuentran solo 8 valores con SnO₂ menor del 1% para los vidriados marroquíes del siglo xiv, análogo a nuestros datos (véanse las tablas 2-6). En los vidriados blancos, este autor encuentra del 4 al 11% SnO₂ (salvo en el análisis 76 Eco) asociado a casiterita. También aparecen altos contenidos en Sn en los vidriados turquesa (hasta el 10% SnO₂; el 1% CuO), en 3 vidriados color violeta (el 15% SnO₂; el 5,5% MnO). En los vidriados color turquesa en nuestro trabajo también se encuentra un alto porcentaje de SnO₂, responsable de este color.

Ben Amara et al. [1] han estudiado por SEM/EDS azulejos del siglo xiv de Chellah (alrededores de Rabat). Estos azulejos fueron estudiados también por Gradmann et al. [9]. Zucchiati et al. [10] han trabajado, como Gradmann et al. [9], sobre cerámicas de las Bou Inamia de Fes y de Meknes, pero analizando la superficie con PIXE. Estos autores encontraron valores similares a los nuestros, excepto una cerámica de color verde y otra de color blanco.

Composición de los colores del vidriado de las cerámicas Verde. Gradmann et al. [9] hacen una distinción entre verdes y turquesas. En los primeros no está presente el Sn y en

los segundos sí aparece este elemento. En nuestros análisis químicos, realizados con el equipo de fluorescencia portátil Rh-XRF (tabla 2), aparece Cu sin o con bajo contenido de SnO₂ excepto en la muestra SDR56-58, en que aparece un 8,76% de SnO₂ responsable de que esta cerámica presente color turquesa. La figura 2 muestra que una parte importante del color de nuestras cerámicas de color verde deben ser consideradas de color turquesa, al igual que mencionan Gradmann et al. [9].

Gradmann et al. [9] encuentran porcentajes del 1 al 3,1% de CuO (eliminando el resultado de la cerámica 12Nec, donde no hay Cu) y del 1,5 al 10% SnO₂ para vidriados de color verde y en nuestro trabajo se encuentran para el citado color valores entre el 2,3 y el 4,3% (media del 3,32%, S = 0,58; tabla 2), y entre el 0,4 y 8,76% (media 3,98%, S = 1,93) para CuO y SnO₂, respectivamente. Ben Amara et al. [1] encuentran más SnO₂ en los vidriados verdes (9,67%) que en los blancos, lo que no ocurre en nuestro trabajo; solo obtenemos porcentajes altos en el color turquesa.

Negros. En el color negro Gradmann et al. [9] encuentran datos para SnO₂ desde cero (Nec; InM; Eco) al 11% (Sal) y en nuestras cerámicas presentan una media de 2,90 de SnO₂ (tabla 3). Estos autores también dan variaciones en los iones colorantes (del 0,7 al 6% Fe₂O₃ y del 3,2 al 1,5% MnO). En nuestro estudio aparecen valores del 0,3 al 3,9% (media 1,37%, SD = 0,63%) y 0,4 a 4,30 (media 1,81%, SD = 1,29%) para Fe₂O₃ y MnO, respectivamente.

Melado. Ben Amara et al. [1] no encontraron Sn en los vidriados de color «miel» = melado. Para los de color pardo, en el estudio de azulejos del siglo xiv de Chellah (Marruecos), el

nivel está por debajo del 0,69%. La pequeña concentración en el color pardo la atribuyen a una contaminación. En el estudio de cerámicas islámicas e hispano-marroquíes, Vendrell et al. [7] no encuentran Sn en los vidriados transparentes de color melado. Estos valores coinciden con los porcentajes (< 1%) encontrados en las cerámicas de color melado estudiadas en nuestro trabajo.

Blanco. El SnO₂ es el responsable de este color. Los datos que aparecen en el trabajo de Gradmann et al. [9] presentan porcentajes muy dispersos para el blanco variando desde valores altos (el 17 y el 6% SnO₂ para 3Sa1 y 9Sa1, respectivamente) a bajos (el 7 y el 4% SnO₂ para 36Ina y 37Ina, respectivamente); La media de los porcentajes de las cerámicas estudiadas en nuestro trabajo es del 8,11% (S = 2,94).

Los porcentajes mostrados por Gradmann et al. [9] para PbO en estas cerámicas varían del 41 al 56%, un poco por encima a los porcentajes de nuestro trabajo que es 31,13% (SD 3,20).

Azul. Gradmann et al. [9] dan para el SnO₂ un valor alto, 12,52%, y 2 valores bajos, el 3,80 y el 2,97%. En nuestro trabajo, los porcentajes varían del 10,50 al 3,41% con un valor medio de 6,38%. Ben Amara et al. [1] no mencionan vidrios de color azul. Vendrell-Saz et al. [7] dan valores entre el 5 y el 8% para las cerámicas de Paterna siglos xiv-xv.

Comparación de la composición de las pastas cerámicas con los datos bibliográficos

El análisis químico de los bizcochos muestra que el material usado para la fabricación es cálcico (tabla 7). La concentración media del CaO es del 27,03% (eliminando muestras ME 19, ST 12, V 4 y V 5 por su alteración). Este valor es similar al que muestran Ben Amara et al. [1] para cerámicas de color verde (25,88%) y más bajo para el resto de los colores estudiados por estos autores (pardo = 42,37%, miel = 41,15% y blancos = 36,95%).

Los porcentajes de SiO₂ encontrados en nuestro estudio presentan valores diferentes para cerámicas del siglo xiv-xv (DR, ME y ST, media 36,14%) y para cerámicas del siglo xx (V 1, media 46,15%). Estas diferencias se muestran también en los porcentajes de Na₂O, el 6,26% para las cerámicas de los siglos xiv-xv y el 2,10% para cerámicas del siglo xx. Los porcentajes de Na₂O para las cerámicas de los siglos xiv-xv están muy alejados a los que encuentran Ben Amara et al. [1] (0,66 a 1,29). Los porcentajes medios de MgO = 3,15%, Fe₂O₃ = 5,80% y Al₂O₃ = 11,33% son similares a los que encuentran estos autores. El porcentaje de K₂O es superior en nuestras muestras. Este porcentaje probablemente se debe a la composición de las pastas cerámicas.

Microestructura e inclusiones en el vidriado

Varios autores han estudiado la microestructura e interfase bizcocho-vidrio de cerámicas del siglo xiv [1,7,9]. Estos estudios presentan cierta semejanza con los encontrados en nuestros alicatados.

En la imagen obtenida por electrones retrodispersados de la cerámica V 3 (fig. 4d), se observan inclusiones y una importante transición entre el bizcocho y la fase vítrea. En las

inclusiones aparecen cristales aciculares formados por reacción entre los componentes de la fase vítrea (Si, Ca) y el cromóforo (Mn) formando bustamita (Ca_{0,2}Mn_{0,8}SiO₂; Molera et al. [32]). Esta información es similar a la obtenida por Coentro et al. [34]. En la zona de transición se han formado, durante el calentamiento, fases de morfología también acicular en la que aparecen los componentes del bizcocho y el vidrio constituidos por Si, Al, K, (mucho) y algo de Ca, sin estar presente el Mn. Esta interfase se ha producido por la reacción entre el bizcocho y el vidrio durante el calentamiento en el que el Al, K y Ca se difunden desde el bizcocho a la fase vítrea produciendo cristalizaciones en la fase vítrea. También aparecen burbujas en el vidriado que pueden ser producidas por la descomposición de los componentes del bizcocho en el calentamiento.

En la cerámica DR 7 del Cuarto del Príncipe se observan en la imagen (fig. 4a) burbujas y cristales aciculares constituidos por Si-Ca (Ca-piroxenos). En otra cerámica del Cuarto del Príncipe, DR 8, aparecen granos redondeados que el análisis químico realizado por SEM/EDS muestra la presencia de silicio y oxígeno (cuarzo). En la fase vítrea de esta cerámica aparecen cristales de pequeño tamaño de color claro indicando que están constituidos por un elemento de alto peso atómico. El análisis químico muestra la presencia de Sn (SnO₂, casiterita, confirmado por difracción de rayos X). Similares resultados fueron encontrados por Gradmann et al. [9] y Vendrell-Saz et al. [7] en estudios de cerámicas. En la imagen de la cerámica ME 16, aparecen inclusiones similares a la cerámica DR 8.

En las imágenes de las estratigrafías de las cerámicas ME 17 y ST 15 de la Jamba de los Salones de Sevillanos y de Embajadores y en el Salón de Sevillanos se observan partículas pequeñas de color claro constituidas por Sn y O de la casiterita.

Sales presentes en los bizcochos cerámicos

La presencia de sales, sulfatos cálcico y sódico y cloruros ha sido caracterizada en las cerámicas de las muestras estudiadas. La presencia de sales se han encontrado en 3 de las 4 zonas en que se ha estudiado el bizcocho (Cuarto del Príncipe, jamba de los Salones de Sevillanos y de Embajadores y Vestíbulos). En los Vestíbulos, zona 22, aparece una capa de sulfato cálcico dihidratado debajo del bizcocho cerámico responsable de la alteración de estas cerámicas. En la zona del Cuarto del Príncipe (zona 23) aparecen encima del vidriado eflorescencias de Na₂SO₄ (thenardita). En todas las cerámicas estudiadas en esta zona aparece sulfato. La presencia del yeso de esta capa o formando parte de cementos usados como morteros produce en el ambiente húmedo liberación del SO₃ y formación del Na₂SO₄ por reacción con el sodio del vidrio o de la pasta cerámica. En las cerámicas de la jamba (zona 24) aparece Cl y algo de nitrógeno. El SEM y EDX muestran la presencia de NaCl en la cerámica. El nitrógeno ha sido detectado por EDX, lo que indica un alto porcentaje de este elemento. La presencia de los cloruros y del nitrógeno puede proceder de aguas de contaminación. La cristalización de sales solu-

bles en los poros de las cerámicas es un importante factor en los procesos de alteración de las cerámicas del Alcázar de Sevilla.

Diferencias entre las cerámicas de las diversas zonas estudiadas en el Palacio Mudéjar

El estudio de los resultados analíticos estudiados permite encontrar diferencias entre las distintas zonas del Palacio Mudéjar. Un grupo constituido por el Patio de las Doncellas, Dormitorio del Rey y Salón de Embajadores. Otro grupo lo forman el Patio de las Muñecas, el Salón del Techo de los Reyes Católicos, jamba del Salón del Techo de los Reyes Católicos al Patio de las Muñecas, el Cuarto del Príncipe y el Salón de Sevillanos y, finalmente, otro grupo está constituido por cerámicas añadidas en el siglo XIX-XX: vestíbulos, paño cerámico en Dormitorio del Rey (figura 1, zona 6), paño del Patio de las Doncellas (figura 1, zona 3) e intervenciones realizadas para restaurar deterioros en todas las zonas.

En las cerámicas de color verde se encuentran las siguientes diferencias:

- Las cerámicas de color verde presentan porcentajes de SnO₂ muy variables desde 8,76 a 0,61%. El SnO₂ se ha utilizado para obtener una gama amplia de este color que va desde el verde al turquesa, como se ha mostrado en la figura 2.
- En las cerámicas del Patio de las Muñecas, en las restauraciones del Patio de las Muñecas, jamba del Salón de Embajadores, Dormitorio del Rey y las cerámicas del Vestíbulo añadidas en el siglo XX, destaca la presencia de ZnO.
- Las cerámicas del siglo XX y las restauraciones presentan valores bajos de SnO₂ menor del 2%. Son colores verdes oscuros.

En las cerámicas de color negro se encuentran las siguientes diferencias:

- Pequeños porcentajes de SnO₂, por debajo del 1%, se encuentran en el vidriado de las siguientes zonas: Patio de las Muñecas, jamba del Salón del Techo de los Reyes Católicos al Patio de las Muñecas, Salón del Techo de los Reyes Católicos, Cuarto del Príncipe y Salón de Sevillanos.
- Porcentajes de SnO₂ entre el 3 y el 7,3% se encuentran en los vidriados de las zonas: Patio de las Doncellas, Dormitorio del Rey, jamba del hueco de paso del Salón de Embajadores y Estanque.
- Valores próximos de SnO₂ se detectan en las muestras de restauración del Patio Doncellas y alicatados del siglo XX (Vestíbulos, paño cerámico ubicado en el Dormitorio del Rey (figura 1, zona 6, y pared b de la figura 1 zona 3 del Patio de las Doncellas). Estas zonas se diferencian además en la presencia de CuO entre el 1,5 y el 2,10%. Este compo-

nente no existe en el resto de las muestras de color negro estudiadas en este trabajo.

En las cerámicas de color melado, amarillo y pardo se encuentran las siguientes diferencias:

- Las cerámicas del color melado de los Vestíbulos, Cuarto del Príncipe, Salón de Sevillanos y jamba de los salones de Sevillanos y de Embajadores presentan valores bajos de SnO₂ y el cromóforo es solo Fe₂O₃.
- El melado y amarillo de las zonas del Patio de las Doncellas y del Dormitorio del Rey presentan valores de SnO₂ más altos que el grupo a, con una media de 2,8%. El cromóforo es el Fe₂O₃, con una media de 2,35%.
- El color pardo (cerámicas mudej3-02, SVQ 39 y SVQ 32-35 y SVQ 45-46 del Dormitorio del Rey) tiene valores muy bajos de Fe₂O₃ y MnO (medias del 0,72 y el 0,57%, respectivamente), pero con un alto contenido en SnO₂ (media del 6,15%).

En las cerámicas de color blanco se encuentran las siguientes diferencias:

- En las cerámicas de las zonas del Patio de las Muñecas, jamba del Salón del Techo de los Reyes Católicos al Patio de las Muñecas, Cuarto del Príncipe) (grupo con bajo porcentaje en SnO₂) aparece menos PbO (media 28,35%).
- En las cerámicas del Patio de las Doncellas, Dormitorio del Rey y Salón de Embajadores presentan valores de PbO algo más alto (media 35,5%).
- Las cerámicas del siglo XX y restauraciones presentan valores bajos de PbO, parecidos al grupo a) (media del 29,25%). En estas zonas aparecen porcentajes más altos en K₂O, media del 3,11% (sin la muestra mudej4-14). En el resto de las muestras cerámicas de este color aparece una media de 0,73 (sin la muestra mudej4-05-09).

En las cerámicas color azul se encuentran las siguientes diferencias:

- En las cerámicas del Patio de las Muñecas, de la jamba del Salón de Embajadores y del Salón de Embajadores las concentraciones de CoO varían entre el 0,4 y el 0,64%.
- La cerámica del Cuarto del Príncipe presenta un valor alto de SnO₂ (10,10%).

Conclusiones

La XRF es una técnica analítica cuantitativa que junto al SEM/EDS ha permitido obtener una buena información de las cerámicas del Palacio Mudéjar del Alcázar de Sevilla. El hecho de haber utilizado diversas técnicas de XRF, algunas de ellas sin intercalibración, puede ser causa de una dispersión los valores de concentración.

La observación de las estratigrafías y los datos analíticos obtenidos permiten exponer que las cerámicas vidriadas del

palacio se fabricaron depositando los componentes de la fase vítrea constituidos por una base silíceo y un componente de plomo sobre la pieza de barro cálcico y calentada después sobre 900° C.

Todos los vidriados tienen plomo con porcentajes de PbO en el intervalo 27-43% (media 37,40% y S = 15,65). Los porcentajes de SnO₂ son muy variables (< 1 a 11%). Los elementos cromóforos utilizados (Cu, Co, Fe, Mn, Sn) son iguales en todas estas cerámicas, pero no parece que haya unas recetas bien definidas para los niveles de concentraciones.

El color verde se obtiene por la presencia de Cu²⁺ combinado con la matriz vítrea rica en Pb. El SnO₂ se utilizó para obtener una amplia gama de este color que va desde el verde al turquesa. Las cerámicas añadidas en el siglo xx y en restauraciones se caracterizan por la presencia de ZnO en el vidriado.

El color negro se obtiene por la adición de hierro y manganeso a la matriz vítrea rica en Pb. Los porcentajes de SnO₂ son variables y permiten diferenciar las distintas épocas en que se realizaron los alicatados. El color melado se obtuvo por la adición de hierro (Fe₂O₃, 2,10 al 3,47%, media 2,72%). El responsable del color es el hierro sin que esté presente cobre o manganeso. El porcentaje de SnO₂ en estas cerámicas es < 1%. Este porcentaje puede presentar dificultades para permitir la opacidad del vidriado.

El cromóforo Fe³⁺ (Fe₂O₃, 1,7 al 2,6%) es el responsable del color amarillo. El color pardo se obtuvo usando hierro (0,2 al 0,7% media 0,5%) y manganeso (0,7 al 1,00%, media 0,85%).

El SnO₂ se ha utilizado para opacar la fase vítrea y que se forme el color blanco. El contenido en SnO₂ varía desde el 4,5 hasta el 16,00%, con una media del 8,12%.

El color azul se obtuvo añadiendo cobalto (0,20-0,64%, media 0,38%). Destaca en este color azul la presencia de un alto porcentaje de SnO₂.

El estudio al SEM ha permitido caracterizar inclusiones de la fase vítrea que se observan en el vidriado. Existen inclusiones con morfología acicular atribuida a wollastonita. En el vidriado de color negro se observan partículas de morfología acicular atribuidas a la presencia de bustamita (Ca_{0,2}Mn_{0,8}SiO₂). En la interfase entre el vidriado y el bizcocho aparece una incrustación atribuida a feldespatoides. En algunas fases vítreas se observan granos redondeados de cuarzo. En la fase vítrea de algunas cerámicas se observan cristales de SnO₂ (casiterita).

El análisis químico de los bizcochos muestra que el material usado para la fabricación es fundamentalmente cálcico. Los porcentajes de los distintos óxidos presentes son similares a los encontrados en cerámicas de Sevilla. Destaca la variación en el contenido de Na₂O que es muy alto en las cerámicas antiguas comparadas con las recientes. Probablemente, atribuible a la adición de NaCl.

El estudio químico de los bizcochos realizados por EDX y DRX muestra la presencia de sales. Habiéndose detectado la presencia de Na₂ SO₄ (thenardita), CaSO₄.2H₂O (yeso), NaCl y compuestos de nitrógeno. El yeso se ha encontrado incluso

como sustrato de la cerámica. Estas sales son responsables de la alteración de estas cerámicas.

La composición de los vidriados muestra diferencias entre las cerámicas de las distintas zonas estudiadas. Se encuentran 3 grupos principales: a) cerámicas de los siglos xix-xx y añadidas en restauraciones; b) cerámicas del Patio de las Muñecas, jamba del hueco de paso del Salón del Techo de los Reyes Católicos al Patio de las Muñecas, Salón del Techo de los Reyes Católicos, Cuarto del Príncipe y Salón de Sevilianos, probablemente siglos xv-xvi; c) Patio de las Doncellas, Dormitorio del Rey y Salón de Embajadores, probablemente siglo xiv.

Financiación

Los estudios de XRD/XRF en el Real Alcázar de Sevilla se realizaron dentro de la actividad MOLAB del programa del EU FP7 (CHARISMA, Grant 228330).

Agradecimientos

Los autores dedican este trabajo a la memoria de Hélène Rousselière, que participó en su realización y falleció recientemente. Los estudios de XRD/XRF en el Alcázar se realizaron dentro de la actividad MOLAB del programa del EU FP7 (CHARISMA, Grant 228330). Nuestro agradecimiento al Patronato del Real Alcázar de Sevilla, por su colaboración y facilidades dadas para realizar esta investigación. Igualmente, expresamos nuestro agradecimiento por sus consejos durante la redacción del artículo al Dr. Pedro José Sánchez Soto, investigador del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC.

Anexo. Material adicional

Se puede consultar material adicional a este artículo en su versión electrónica disponible en <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.03.001>

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Ben Amara, M. Schvoerer, M. Haddad, A. Akerraz, Recherche d'indices sur les techniques de fabrication de Zelliges du XIV siècle (Chellah Maroc), *Revue d'Archeometrie* 27 (2003) 103-113.
- [2] A. Almagro, V. Medina, A. García, R. Fort, M.J. Varas, M.C. Vazquez, et al., La Portada del Palacio de Pedro I Investigación y Restauración, *Apuntes del Alcázar de Sevilla* 10 (2009) 1-44.
- [3] Rincón JM, Romero M, Blanco MT, Martínez S. Caracterización microestructural y analítica de los ladrillos de la fachada del Palacio Pedro I de Sevilla. En: Rovira S, García Heras M, editores. Congreso Nacional de Arqueometría. Cuatro, Madrid: 2008; p. 620-631.
- [4] Rincón J.M. Romero M. Blanco M.T. Queralt I. Caracterización Microestructural y analítica de vidriados coloreados del Palacio de Pedro I, Sevilla. FCNV, editor. Jornadas Nacionales

- del Vidrio de la Alta Edad Media y Andalusi, La Granja de San Ildefonso (Fundación Centro Nacional del Vidrio, Segovia), 2-4. 2006.
- [5] Rincón JM, Blanco MT, Sánchez- Rojas MI, Romero M. Colours from the glazed tiles inserted in the Blaster mudejar façade of Pedro I, Sevilla Royal Palaces. En: Colegio do Espiritu Santo, University of Evora, editor, Portugal, Colours 2008: Bridging Science with Art, Evora, Portugal, julio 2008, 28.
- [6] Rincón JM. Coloration capabilities in cover and floor tiles for ancient materials rehabilitation: Tradicional and waste resources. En: Colegio do Espiritu Santo, University of Evora, editor, Portugal, Colours 2015: Bridging Science with Art, Evora, Portugal, 24 sept 2015, vol:1.
- [7] Vendrell-Saz M, Molera J, Roque J, Perez-Arantegui J. Islamic and Hispano-Moresque (mudejar) lead glazes in Spain: A technical approach. Maggetti M, Messiga, editores, 2006. Pennsylvania State University, May 12, 2016. 2006 Disponible en: <http://sp.lyellcollection.org/at>.
- [8] J. Molera, M. García-Vallés, T. Pradell, M. Vendrell, Hispano-moresque pottery productions of the fourteenth-century workshop of the Testar del Molí (Paterna Spain), *Archaeometry* 38 (1996) 67–80.
- [9] R. Gradmann, Ch. Bersthold, U. Schussler, Composition and colouring of historical Islamic glazes measured with EPMA and μ -XRD, *Eur J Mineral.* 27 (2015) 325–335.
- [10] A. Zucchiati, A. Azzou, M. El Amraoui, L. Bejjit, S. Ait, Lyazide, Pixe analysis of Moroccan architectural glazed ceramics of 14th-18th centuries, *Int JPXIXE* 19 (2009) 175–187.
- [11] F. Collantes de Terán, J. Zozaya Stabel-Hansen, Excavaciones en el palacio almohade de La Buhayra (Sevilla), *Noticiario Arqueológico Hispánico* 1 (1972) 221–260.
- [12] Valor-Piechotta M. Algunos ejemplos de cerámica vidriada aplicada a la arquitectura almohade. En: II Congreso de Arqueología Medieval Española Madrid. 194-202. 1987.
- [13] P. Lafuente Ibáñez, Cerámica islámica en el área suroccidental de Al-Andalus Estado de la cuestión En: Diputación Provincial de Huelva. pp. 565-584., en: Jornadas del Patrimonio de la Comarca de la Sierra de Huelva VII, Diputación Provincial de Huelva, Huelva, 2003.
- [14] I. Garofano, M.D. Robador, J.L. Pérez-Rodríguez, J. Castaing, C. Pacheco, A. Durán, Ceramics from the Alcazar Palace in Seville (Spain) dated between the 11th and 15th centuries: Compositions, technological features and degradation processes, *J Eur Ceram Soc.* 35 (2015) 4307–4319.
- [15] L. De Viguerie, M.D. Robador, J. Castaing, J.L. Pérez-Rodríguez, P. Walter, A. Bouquillon, Technological evolution of ceramics in the renaissance: In-situ analysis of glazed tiles in the Alcazar Palace (Seville Spain), *J Amer Ceram Soc.* 102 (2019) 1403–1413.
- [16] F. González García, M. González Rodríguez, C. González Vilchez, Estudio arqueométrico de algunas cerámicas medievales de Madinat Al-Zahra (Córdoba), *Bol Soc Esp Ceram Vidr.* 31 (1992) 491–498.
- [17] S. Coentro, R.C. da Silva, C. Relvas, T. Ferreira, J. Mirao, A. Pleguezuelo, et al., Mineralogical characterization of Hispano-Moresque Glazes: A μ -Raman and Scanning electron microscopy with X-Ray energy dispersive spectrometry (SEM-EDX) study, *Microsc Microanal* 24 (2018) 300–309.
- [18] A. Pleguezuelo, A palace of tiles, *Apuntes del Alcázar de Sevilla* 14 (2013) 215–233.
- [19] A. Pleguezuelo, Los alicatados del Palacio Mudéjar en el Real Alcázar de Sevilla. Un primer análisis visual, *Apuntes del Real Alcázar de Sevilla* 16 (2015) 214–227.
- [20] M. Melgosa, F.J. Collado-Montero, E. Fernández, V.J. Medina, Estudio colorimétrico de los azulejos del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (España), *Bol Soc Esp Cerám Vidr.* 54 (2015) 109–118.
- [21] M.D. Robador, L. de Viguerie, J.L. Pérez-Rodríguez, H. Rousselière, P. Walter, J. Castaing, The structure and chemical composition of wall painting from Islamic and Christian time in Seville Alcazar, *Archaeometry* 58 (2016) 255–270.
- [22] Gianoncelli A, Castaing J, Bouquillon A, Polvorinos A, Walter P. Análisis cuantitativo de la composición de los vidriados de Della Robbia de Sevilla con un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos X. En: Rovira Llorens, editor. Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometria (CSIC, Madrid). 2008. p. 309-318.
- [23] M. Eveno, B. Moignard, J. Castaing, Portable apparatus for in situ X-ray diffraction and fluorescence analyses of artworks, *Microsc Microanal* 17 (2011) 667–673.
- [24] J.L. Pérez-Rodríguez, M.D. Robador, M.C. Jiménez de Haro, C. Odriozola, A. Durán, Non-invasive analytical techniques applied to characterize the components of ancient golden medallions, *Herit Sci* 1 (2013) 1–11.
- [25] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra Spectroc, *Acta-Pt B Atom Spectr.* 62 (2007) 63–68.
- [26] J.W. Criss, L.S. Birks, Calculation methods for fluorescent X-ray spectra, *Anal Chem* 40 (1968) 1080–1086.
- [27] N. Khandekar, Preparation of cross sections from easel paintings, *Stud Conserv* 48 (2003) 52–64.
- [28] M.J. Wachowiak Jr., Efficient new methods for embedding paint and varnish samples for microscopy, *Amer Inst Conserv* 43 (2004) 205–226.
- [29] Rhodes D. Terres et glaçures. Les techniques de l'emaillage. Paris: éd. Dessain et Tolera; 1999.
- [30] J. Molera, M. Vendrell-Saz, M. Garcia-Vallés, T. Pradell, Technology and colour development of hispano-moresque lead-glazed pottery, *Archaeometry* 39 (1997) 23–39.
- [31] D. Rhodes, Hornos para ceramistas, Ediciones CEAC, Barcelona, 1999.
- [32] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, M. Vendrell-Saz, Interactions between Clay Bodies and Lead Glazes, *J Am Ceram Soc.* 84 (2001) 1120–1128.
- [33] J. Molera, J. Coll, A. Labrador, T. Pradell, Manganese Brown decorations in 10th to 18th century Spanish tin glazed ceramics, *App Clay Sc.* 82 (2013) 86–90.
- [34] S. Coentro, R.A.A. Trindade, J. Mirao, A. Candeias, L.C. Alves, R.M.C. Silva, et al., Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-velha (Coimbra Portugal), *J Archaeol Sci.* 41 (2014) 21–28.
- [35] T. Peters, R. Iberg, Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays, *Am Ceram Soc Bull.* 57 (1977) 503–509.
- [36] P. Lapuente, J. Pérez-Arantegui, Characterization and technology from studies of clay bodies of local Islamic production in Zaragoza (Spain), *J Eur Ceram Soc.* 19 (1999) 1835–1846.
- [37] A.S. Goudie, H. Viles, Salt weathering hazards, Wiley, Chichester, 1997.
- [38] G.A. Novak, A.A. Colville, Efflorescent minerals assemblages associated with cracked and degraded residential concrete

- foundations in Southern California, *Cem Concr Res.* 19 (1989) 1-6.
- [39] T. Ritchie, Study of efflorescence produced on ceramic bricks by masonry mortars, *J Am Ceram Soc.* 38 (1955) 362-366.
- [40] S. Coentro, L.C. Alves, C. Relvas, T. Ferreira, J. Mirao, J. Molera, et al., The glaze technology of Hispano-Moresque ceramic tiles: A comparison between Portuguese and Spanish collections, *Archaeometry* 59 (2017) 667-684.