

Estudio arqueométrico de algunas cerámicas medievales de Madinat Al-Zahra (Córdoba)

F. GONZALEZ GARCIA, M. GONZALEZ RODRIGUEZ, C. GONZALEZ VILCHEZ

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Facultades de Química y de Farmacia, Apartado 553, 41012, Sevilla.

A. VALLEJO TRIANO

Director del Conjunto Arqueológico de Madinat Al-Zahra, Delegación Provincial de la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía, calle Doctor Barraquer, 6, Córdoba.

RESUMEN. Estudio arqueométrico de algunas cerámicas medievales de Madinat Al-Zahra (Córdoba).

Se han estudiado por métodos químicos, difracción de rayos X y en ocasiones por microanálisis EDF, los soportes cerámicos y los vidriados de 16 fragmentos cerámicos, la mayoría decorados en blanco, verde y manganeso, de la ciudad medieval de Madinat Al-Zahra, siglo X, de las inmediaciones de Córdoba (España). Del trabajo efectuado se concluye que las pastas cerámicas se fabricaron con arcillas ílticas, muy calizas, del cuaternario (a veces del terciario) de zonas próximas a Madinat Al-Zahra. La cocción de estas pastas cerámicas se efectuó de 800 a 950 °C o más. Los vidriados melados que cubren una de las caras (externa) y raras veces las dos de estos fragmentos, son vidrios de sílice-plomo muy estables formados en el proceso de cocción principal de las piezas. Los vidriados blancos del decorado de las piezas se fabricaron en segunda cocción a partir de sílice y carbonato de plomo, conteniendo con frecuencia carbonato no descompuesto y en algún caso óxido amarillo de plomo, PbO, massicot, este enrojecido por algo de minio (formados en la cocción). Sobre los vidriados blancos existen áreas de color verde debido al contenido en cobre, así como bandas o dibujos de vidrio negro de sílice-plomo con manganeso responsable del aspecto negro.

PALABRAS CLAVE. Arqueometría, chemical amalgamas, arcilla, vidriado, ílticas, pigmento metálicos.

1. INTRODUCCION

La ciudad medieval islámica de Madinat Al-Zahra se creó por Abderramán III en el año 936 a unos cinco km. al noreste de Córdoba, en las faldas de la sierra, cerca y en la margen derecha del río Guadalquivir. Ciudad residencial palatina, fue corte del califato hasta poco tiempo antes de su destrucción en los primeros años del siglo XI, durando por lo tanto 76 años. Desde entonces fue cantera y lugar de expolio de materiales de construcción y de objetos de todas clase, permaneciendo abandonada e incluso ignorada durante largo tiempo.

El proceso de excavación, estudio y restauración del yacimiento arqueológico de Madinat Al-Zahra, iniciado en 1911, ha alcanzado un gran desarrollo en los últimos cincuenta a sesenta años gracias al esfuerzo de numerosos investigadores como Hernández Giménez (1), Ocaña Jiménez (2), López Cuervo (3) y otros muchos, continuado en la actualidad con renovado impulso por Vallejo Triano (4, 5).

SUMMARY. Archeometry study of medieval ceramics from Madinat Al-Zahra (Córdoba).

A series of 16 ceramic sherds from the Spanish Medieval town Madinat Al-Zahra (10th century) near Córdoba (Spain) were studied by chemical methods, X-ray diffraction and in some cases by EDF microanalysis. From all the data it can be concluded that the ceramic pastes of the pieces were made out of illitic calcareous clays from beds of the quaternary age (or in some cases from the tertiary age) near Madinat Al-Zahra. The pieces are generally covered by different kind of glasses showing brown, white, green or black colour. The transparent brown glass is a very stable lead-silica glass formed during the same firing process than the pieces. The white glass been prepared from lead carbonate and silica. In some cases it contains free lead carbonate and yellow lead oxide, PbO, massicot. The green colour and the black aspect of some glassy pigments laying on the white one are directly related to the copper or manganese contents, respectively.

KEY WORDS. Archeometry, chemical analysis, illitic clays, enamels, metallic pigments.

En la ejecución de estos trabajos se ha reunido una importante colección de fragmentos cerámicos que se han ordenado, clasificado y en muchos casos consolidado, entre los que destaca por su importancia y representatividad los del grupo decorado en «verde y manganeso».

Estos estudios han tenido principalmente un carácter morfológico y tipológico que ha permitido no solo la clasificación de las piezas en grupos bien definidos por su forma y por la naturaleza y distribución de sus motivos decorativos, sino también su datación precisa y el conocimiento de algunos aspectos técnicos de estos materiales como la atribución de los pigmentos blanco, verde y morado o negro o los óxidos de estaño, cobre y manganeso, respectivamente, la distinción del decorado sobre o bajo cubierta y otros.

Está por realizar, sin embargo, un estudio arqueométrico de estas cerámicas que permita profundizar por métodos físicos y químicos adecuados en el conocimiento de las materias primas empleadas en las pastas cerámicas y en los pigmentos correspondientes, así como en las técnicas usadas en la fabricación de estas piezas. En esta dirección se encamina el presente trabajo realizado sobre una colección de fragmentos cerámicos de este yacimiento, la mayoría de

ellos decorados en verde y manganeso, en una colaboración entre la Dirección del citado Conjunto Arqueológico y el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, Grupo de Investigación en Silicatos y Tecnología Cerámica.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS

2.1. Muestras empleadas y su preparación

En el presente trabajo se incluye un conjunto de 16 fragmentos cerámicos, la mayoría de los cuales pertenecieron a algún plato o atafior, o a un cuenco pequeño, etc. Ocho de estos fragmentos (1A, 1B, 9A, 9B, 10B, 11, 12 y 14) tienen la cara exterior convexa recubierta de un vidriado melado brillante, mientras la interior cóncava, lo está por un vidrio blanco, a veces no bien conservado o de aspecto blanco grisáceo, en el que casi siempre existen áreas de bordes difusos pigmentadas en verde, acompañadas o no de trazos o bandas anchas, a veces en orla o en círculos, de vidrio negro. Otros cinco fragmentos (2, 6A, 6B, 13 y 15) tienen ambas caras vidriadas en blanco en las que, excepto en el 2, existen también áreas o dibujos en color verde. A excepción de los 6A y 6B, los demás poseen bandas o dibujos en vidrio negro. Los 6A y 6B tienen un aspecto singular, con ambas caras pigmentadas en blanco, en el primero de ellos con una tonalidad amarillo limón claro, sin brillo; y en el segundo con un tono amarillo, ligeramente rojizo, más brillante. Otros dos fragmentos (7 y 8) tienen sus dos caras recubiertas con un vidriado melado, mostrando la interna del primero de ellos una banda o trazo ancho de vidrio negro. Finalmente un solo fragmento (3) pertenece a una vasija (bacín) de mayor tamaño, de paredes gruesas, con espesor medio de 15 a 16 mm, teniendo la cara interior recubierta de un vidriado melado brillante, mientras que la exterior convexa, decorada por el procedimiento de la cuerda seca, está dividida en áreas de formas y tamaños diversos separadas por trazos de vidrio negro, rellenas por vidriado melado en algunos casos y por vidrio blanco con áreas verdes, en otros, todo lo cual da al conjunto una hermosa policromía.

En cuanto a las pastas o soportes cerámicos respectivos, el fragmento número 2 (cuyo vidriado blanco y negro posee un gran brillo) parece estar fabricado con un material muy fino, mientras que el número 3 está hecho con un material basto, con abundantes granos o nódulos de diámetro incluso superior a 1 mm., siendo los demás de finura común intermedia.

Las muestras se limpiaron en el propio yacimiento por los métodos habituales en Arqueología. De cada fragmento cerámico limpio se separó un trozo o esquirla para la observación del corte fresco a simple vista y con lupa. Una parte del material del corte se molió en mortero de ágata hasta tamaño fino, adecuado para análisis químico y para la obtención de los diagramas de difracción de rayos X (DRX).

Los vidrios que recubren y decoran los soportes cerámicos se separaron de éstos por raspado con una espátula fina de acero. Una realización cuidadosa de esta operación permite la obtención de muestras de los pigmentos con una contaminación mínima, según comprobaron González Vilchez y col. en un trabajo anterior (6). El material así obtenido se molió también adecuadamente para análisis químico y DRX.

2.2. Análisis químico

Se efectuó sobre 0.25 g. de cada pasta cerámica (soporte) o de cada vidrio, molidos, efectuando el ataque y disolución con una mezcla de los ácidos nítricos, fluorhídrico y perclórico según el método descrito por Bennet y Redd (7). En las disoluciones de los soportes se determinaron los contenidos de aluminio, hierro, titanio, calcio y magnesio por espectroscopía de absorción atómica (EAA) con un instrumento Perkin Elmer 2380. El sodio y el potasio se determinaron por fotometría de emisión en el mismo aparato funcionando como fotómetro de llama. La sílice se determinó en muestra aparte por fusión con carbonato sódico, disolución y pesada. En las disoluciones de los vidrios, obtenidas por el método ya citado, se determinaron por EAA los elementos plomo, hierro, calcio, magnesio, manganeso y cobre. En ocasiones lo fueron también el níquel y cobalto, sin encontrar cantidades significativas. El dióxido de estaño, insoluble en el medio de reacción empleado, se aisló, se identificó por DRX y se pesó. Se hicieron determinaciones de sílice de los vidrios o pigmentos por fusión con carbonato sódico. Como los resultados obtenidos concuerdan con los estimados por cálculo a partir del peso de muestra empleada y de la suma de los porcentajes de los elementos medidos por EAA expresados como óxidos, se ha empleado este procedimiento indirecto.

2.3. Diagrama de DRX

Se obtuvieron diagramas de polvo de todos los soportes y vidrios, utilizando un equipo Philips 1730, trabajando con radiación $K\alpha$ de cobalto, a 40 KV y 20 mA, explorando desde 2 a 66-70 grados 2θ , con velocidad de barrido de 2 θ /min.

2.4. Microscopía electrónica y microanálisis EDX

Se emplearon sólo en la muestra número 2 para la que se recomendó el uso de técnicas no destructivas. Se empleó un aparato ISI SS-40, provisto de microsonda electrónica para análisis EDF.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Pastas cerámicas o soportes

La tabla I contiene los datos de análisis químico de las pastas o soportes cerámicos estudiados, y la fig. 1, algunos diagramas de DRX representativos de estos soportes. En la tabla II se han resumido las principales fases cristalinas identificadas en estos diagramas.

Con excepción de las muestras 2 y 6B que contienen el 43.29 y 40.57 %, las pastas cerámicas que se estudian poseen un contenido alto de sílice (del 53.60 al 72.50 %), una proporción media de alúmina (del 12.65 al 17.75 %), de hierro (del 2.97 al 8.42 %, expresado como Fe_2O_3) y de potasio (entre 2.73 y 4.98 % expresado como K_2O), así como un contenido medio a muy alto de calcio (desde 4.68 al 21.71 % expresado como CaO). Aunque la alúmina y el potasio podrían ser en parte aportados por feldespatos potásicos, los datos de DRX indican que éstos no se encuentran en las muestras que se estudian, salvo en muy pequeña proporción en las 9A y 11. En la mayoría de los soportes cerámicos incluidos en este estudio se ha comprobado en

TABLA I

ANALISIS QUIMICO DE PASTAS O SOPORTES CERAMICOS

M	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C	A/K
1A	67.70	14.93	5.87	1.08	5.65	1.15	0.81	2.75	1.62	5.03
1B	59.20	15.62	6.88	1.12	7.03	1.47	1.51	4.78	1.60	3.00
2	43.29	14.31	8.42	1.08	19.50	3.39	1.28	4.78	3.98	2.80
3	66.20	15.22	5.60	0.85	5.36	1.04	0.81	3.11	1.82	4.51
6A	53.60	15.20	7.03	1.16	10.68	1.68	0.82	4.98	4.06	2.88
6B	40.57	14.81	5.90	1.02	21.71	1.98	0.64	3.81	9.56	3.62
7	66.40	17.71	5.81	1.13	4.68	1.09	0.36	2.73	—	5.96
8	66.00	14.90	4.44	1.03	7.90	0.93	0.43	3.98	0.33	3.47
9A	60.000	14.77	4.28	0.78	9.98	0.87	0.44	3.67	5.00	3.81
10B	60.80	14.33	4.00	0.76	6.88	0.81	0.52	3.76	8.10	3.59
11	72.50	13.94	2.97	0.58	5.74	0.53	0.45	3.28	—	4.08
12	70.95	12.86	3.85	0.63	7.18	0.76	0.57	3.18	—	3.81
13	67.40	14.84	5.18	0.75	5.83	0.95	0.59	4.44	—	3.08
14	66.85	14.55	4.45	0.89	8.07	0.89	0.51	3.78	—	3.55
15	66.50	12.65	3.88	0.66	8.80	3.79	0.52	3.05	—	3.10
I	52.23	25.85	4.04	0.37	0.60	2.69	0.33	6.56	7.88	3.64

Los datos están expresados en % en peso sobre muestra seca a 110 °C.

M = muestra; A/K = razón molar alúmina/óxido de potasio; P.C = pérdida por calcinación; I = ilita de la bibliografía (Brown G. «X-ray identification and crystal structures of clay minerals», pág. 231, Miner, Soc. London 1972).

cambio por DRX la existencia de plagioclasas cálcicas. Aunque estos silicatos pueden encontrarse en las arcillas naturales, González García y col. (8) han demostrado que se forman en el proceso de cocción de arcillas cerámicas que contienen carbonato de calcio. Este es el caso de las arcillas empleadas en la fabricación de las piezas que se estudian de Madinat Al-Zahra, como se deduce del alto contenido en calcio de estas pastas cerámicas, que en nueve de las quince que se incluyen en la tabla I supera el 6.88 % (expresado como CaO), llegando en dos de ellas al 19.50 y al 21.70 %, sin que ninguna de las restantes contenga menos de 4.68 %. Como se verá más adelante, en algunos de estos soportes existe carbonato de calcio no descompuesto, lo que se corresponde con pérdidas por calcinación elevadas.

Como los minerales de la arcilla, componentes de las arcillas naturales, contienen proporciones importantes de alúmina y algunos de ellos de potasio (ilitas, micas potásicas), puede concluirse que la mayor parte o la totalidad de la alúmina de las pastas cerámicas que se estudian provienen de dichos minerales y que todo el potasio encontrado por análisis debe proceder de las ilitas y micas potásicas (en especial de las primeras) que, por los datos disponibles, parecen ser los minerales de la arcilla más importantes de las materias primas empleadas en estas pastas.

Aunque una ilita teórica puede contener del 6 al 7 % de K₂O, la proporción de potasio en las arcillas cerámicas naturales de carácter ilitico es considerablemente menor, por

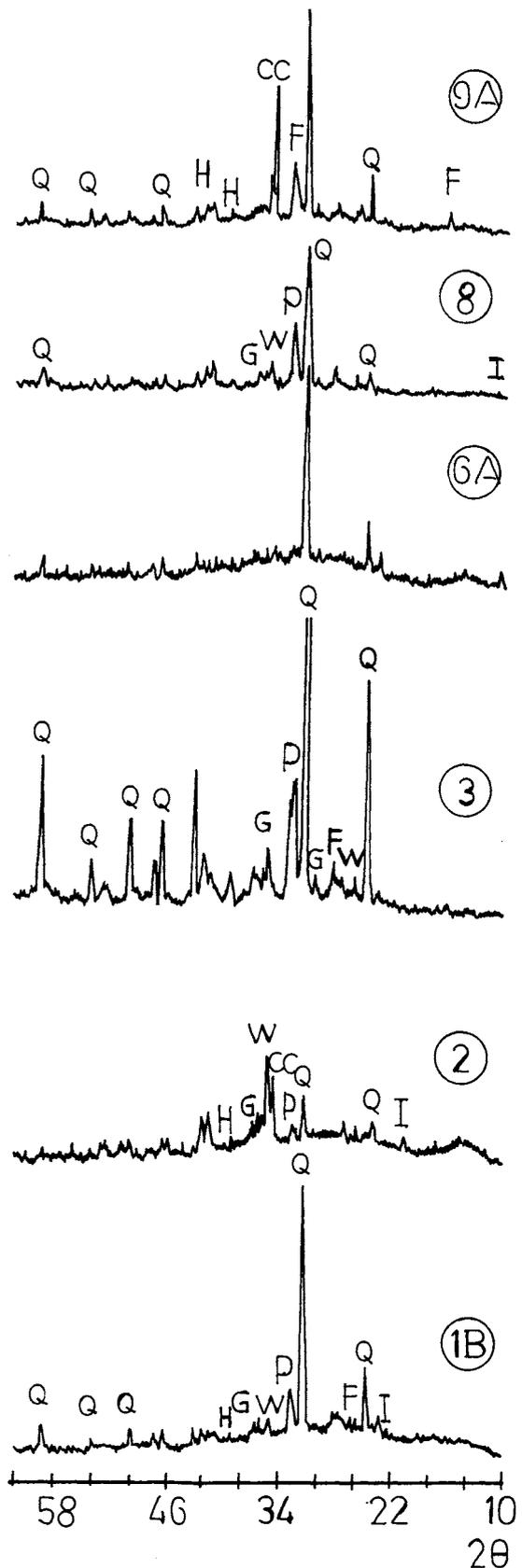


Fig. 1. Diagramas de DRX de algunos soportes cerámicos 1B, 2, 3, 6A, 8 y 9A, muestras; I = ilita, Q = cuarzo, F = feld. potásico, P = plagioclasas cálcicas, CC = calcita, W = wollastonita, G = gehlenita, H = hematites.

TABLA II

FASES CRISTALINAS IDENTIFICADAS EN LAS PASTAS O SOPORTES CERAMICOS POR SUS DIAGRAMAS DE DRX Y PROBABLES TEMPERATURAS DE COCCION

M	I	Q	F _k	F _p	C	W	G	H	T
1A	(+)	+++		+		+	+		>900
1B	+	+++		+++		++	+	+	~900
2	+	+		+	++	++	+	+	800-850
3	+	++++		+++		+++	++	+++	~900
6A	++	++		(+)	+	+	+	+	800-850
6B	(+)	+		+	+	++	++	+	800-850
7	(+)	++		++		+		++	~900
8	(+)	+		+++	(+)	++	+	++	900-950
9A		++	++		++	++		+	800-850
10B	+	+		++		++	+	+	~900
11		++	+	++		++	+	++	~950
12	+	++		++		++		+	~900
13	++	+++		+++		+++	++	++	~900
14	(+)	++		+++		+	++	(+)	>900
15	(+)	+		++		++	+	+	900-950

Clave: M = muestra; I = ilita; Q = cuarzo; F_k = feldespatos potásicos; F_p = Plagioclasas cálcicas; C = calcita; W = wollastonita; G = gehlenita; H = hematites; T = temperatura probable de cocción de las piezas en °C.

+ escasos; ++ moderado; +++ abundante; ++++ muy abundante.

el frecuente estado de alteración de la ilita, por la no rara presencia en las arcillas de caolinita y de esmectita, que no contienen potasio, y por la impurificación del material bruto con sílice libre, óxidos de hierro, carbonato de calcio, etc. Una ilita mineralógica tiene una razón molar alúmina/óxido de potasio que varía aproximadamente entre 3.3 y 4.0. Una ilita alterada tendría menos potasio y, en consecuencia, una razón molar más elevada. En la tabla I se han incluido los datos de una ilita de la bibliografía en la que dicha relación es de 3.64. Los valores del contenido de potasio (expresado como óxido) y de la citada relación molar para las 15 pastas cerámicas estudiadas varían entre 2.72 y 4.98 % para el primero y entre 2.80 y 5.03 para la segunda, con valores medios de 3.73 y 3.75, respectivamente. Estos hechos demuestran al mismo tiempo que la ilita es el mineral de la arcilla predominante en las arcillas naturales empleadas en la fabricación de estos soportes, y que de ella proceden prácticamente la alúmina y el potasio encontrados por análisis. Si se tiene en cuenta además el carácter calizo de estas arcillas cuyo contenido de carbonato de calcio, a juzgar por el porcentaje de CaO encontrado en los análisis de los soportes cerámicos, varió entre 8.5 y 38.7 %, así como su alta proporción de sílice, no poca de la cual se encuentra como cuarzo libre según los datos de DRX, y otros datos de la tabla, puede concluirse que las arcillas empleadas en la fabricación de las piezas que se estudian de Madinat Al-Zahra fueron arcillas ílticas que contenían proporcio-

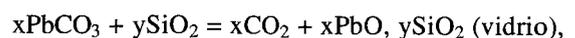
nes variables, a veces muy importantes, de carbonato de calcio, así como sílice libre y cantidades no despreciables de hidróxidos u óxidos hidratados de hierro.

Con los datos de composición química mencionados para los soportes cerámicos concuerdan los de los diagramas de DRX, una pequeña representación de los cuales se encuentra en la fig. 1. Así, con la excepción de las muestras 2, 6B, 10B y 15 que apenas contienen cuarzo, las demás lo poseen en proporción desde media a muy abundante. En algunos soportes se registran claramente difracciones de ilita y de calcita y en los diagramas de casi todas las muestras se registran wollastonita, gehlenita y plagioclasas cálcicas, lo que resulta de un gran interés como se verá más adelante.

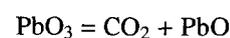
3.2. Vidrios o pigmentos de recubrimiento y decoración.

Un aspecto de especial interés de este trabajo es el que se refiere al estudio del decorado o pigmentación de las piezas cerámicas de Madinat Al-Zahra, cuya variedad y caracteres se trató en la descripción de éstas. Para su realización los vidrios separados de los soportes respectivos se estudiaron por análisis químico y DRX. El estudio abarcó a todos ellos y así se comenta en este lugar, aunque por razones de brevedad se muestran en la tabla III y en la fig. 2 solamente los datos experimentales y diagramas de DRX de un grupo representativo.

Como era de esperar, los componentes mayoritarios de los 11 vidriados melados estudiados, cinco de los cuales se incluyen en la tabla III, son el plomo y la sílice. El resto de los determinados por análisis deben provenir de impurezas aportadas por las materias primas, en especial por la sílice. Las pequeñas cantidades de cobre (microgramos) deben haber sido aportadas por el plomo por razones geoquímicas y no son de extrañar en el metal beneficiado en épocas antiguas. El parentesco geoquímico con el hierro explicaría también la presencia de manganeso en proporciones de microgramos. El contenido en plomo de los 11 vidriados melados estudiados varía entre el 23 y el 46 %, lo que sugiere que las piezas correspondientes proceden de alfares diversos. Los diagramas de DRX de estos vidrios, alguno de los cuales se muestran en la fig. 2, corresponden totalmente a sólidos vítreos, sin que se observen difracciones de fases cristalinas salvo, en ocasiones, algunas muy débiles de cuarzo. Aunque no es posible conocer por datos directos el compuesto de plomo empleado en la preparación de estos vidriados, es posible que se utilizara la galena, abundante en Andalucía, o el mismo carbonato de plomo (cerusita), conocido desde la antigüedad. En el horno cerámico la galena (PbS) se oxidaría a dióxido de carbono (CO₂) gas y óxido de plomo (PbO) que reaccionaría con la sílice; mientras que el carbonato de plomo (PbCO₃) podría combinarse directamente con ésta según la reacción:



o bien a través de las reacciones



de descomposición del carbonato y



de combinación posterior del óxido de plomo con la sílice.

Es evidente que los alfareros de Madinat Al-Zahra y de la Córdoba islámica del siglo X conocían perfectamente la

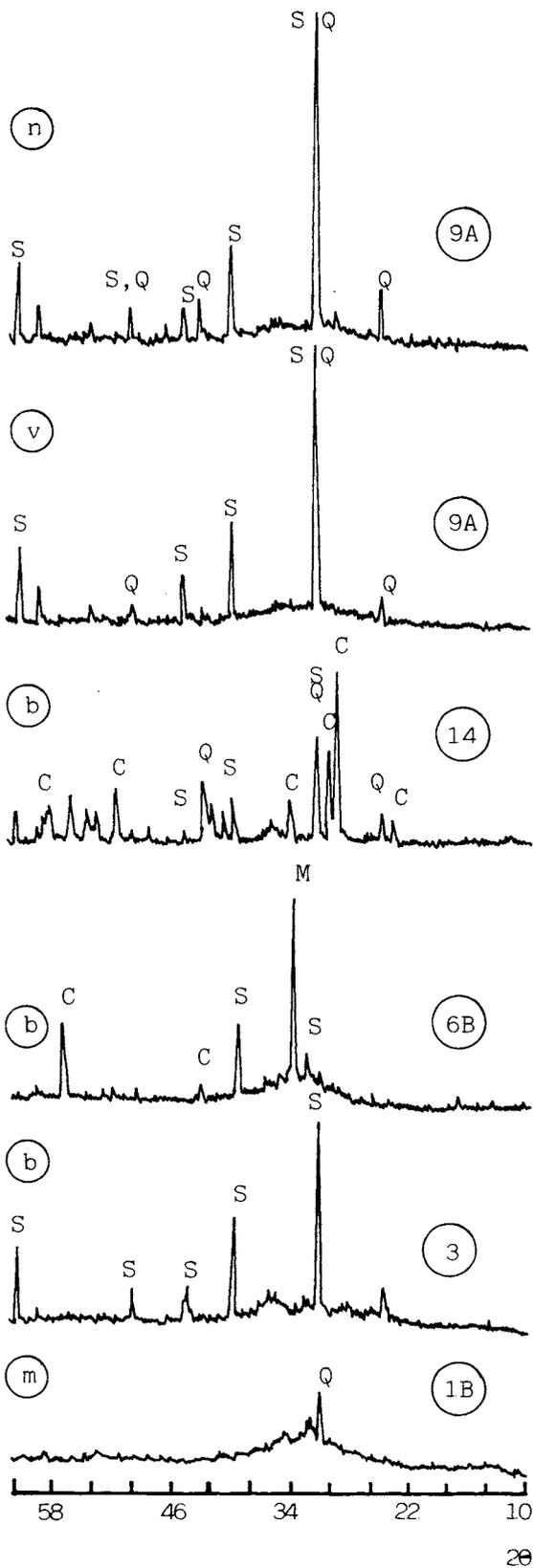


Fig. 2. Diagramas de DRX de algunos vidriados. 1B, 3, 6B, 14 y 9A, muestras; m = vidriado melado, b = vidriado blanco, V = vidrio verde, n = vidrio negro, Q = cuarzo, S = dióx. de estaño, C = carbonato de plomo, M = óxido, PbO amarillo de plomo (massicot).

técnica de preparación de estos vidriados que se realizaría probablemente por aplicación sobre la vasija o soporte cerámico seco, pero no cocido, de la mezcla de arena fina y del compuesto de plomo que vitrificaría en el proceso de cocción de la pieza a alta temperatura en el horno cerámico. Esta elevada temperatura de cocción produce una excelente vitrificación que es probablemente la causa de la alta resistencia química de estos vidriados que han resistido durante siglos a la erosión química conservando su aspecto brillante.

Más complicado y por ello más interesante es el proceso de preparación de los vidrios blancos, verdes y negros que forman el decorado de muchas piezas cerámicas de Madinat Al-Zahra. En total se han estudiado en este trabajo diecisiete vidriados blancos, seis verdes y nueve negros, habiéndose analizado químicamente catorce de los primeros, cinco de los segundos y la totalidad de los terceros. Datos de composición química de ejemplos de los tres grupos figuran en la tabla III.

Todos los vidrios a los que ahora nos referimos son también de sílice y plomo, pero presentan diferencias importantes con los vidrios melados, tales como la existencia en aquellos de dióxido de estaño (SnO_2) utilizado en los blancos como opacificante, uso conocido desde antiguo; la frecuente presencia en muchos de ellos (de las tres clases) de carbonato de plomo, claramente identificado por DRX en siete vidrios blancos, pero que se presenta también en los verdes y negros (cuando existen) que yacen sobre ellos; y la existencia comprobada por DRX de óxido de plomo, PbO , amarillo (massicot) en algunos vidrios «blancos», como es el caso del 6A, blanco con tonalidad amarillo limón claro, y del 6B, blanco, con un tono amarillo rojizo. El vidrio blanco por ambas caras del fragmento número 2 se analizó por microanálisis EDX. Puntos blancos de la sección del vidrio eran partículas muy pequeñas de dióxido de estaño. En los datos de composición media del vidrio la abundancia de los elementos componentes decrecía en el orden silicio, plomo, estaño, potasio, calcio, aluminio, hierro, sodio y magnesio. Los diagramas de DRX sólo registraron difracciones de dióxido de estaño sobre un gran fondo vítreo. No hay carbonato de plomo libre.

Aunque el carbonato de plomo puede producirse en la naturaleza por erosión química de otros minerales de plomo, por lo que podría pensarse que el que está presente en los vidrios blancos podría proceder de la transformación o degradación de un vidrio de silicato de plomo, estimamos que no es ésta la causa (o al menos la causa principal) de su presencia en los vidrios citados, sino que en la preparación de los vidrios blancos los artesanos ceramistas cordobeses del siglo X emplearon como materia prima el propio carbonato de plomo, junto con la sílice y el dióxido de estaño opacificante. La formación del vidrio ocurriría por la reacción directa sílice-carbonato de plomo o por la reacción de la sílice con el óxido de plomo procedente de la descomposición del carbonato, todas ellas mencionadas anteriormente.

En nuestra opinión, a la vista de todos los datos disponibles, los vidrios blancos se produjeron en una segunda cocción efectuada después de aplicar a las piezas, en las caras o áreas escogidas, una mezcla íntima de sílice muy fina, carbonato de plomo y dióxido de estaño, la cual vitrificaría luego por calentamiento a temperaturas superiores a la de descomposición total del carbonato (470°C) durante tiempo suficiente. No es posible con los datos existentes conocer las temperaturas reales que se emplearon en la preparación de estos vidrios blancos, que en la mayoría de los casos serían

TABLA III

DATOS DE ANALISIS QUIMICO DE VIDRIOS O PIGMENTOS DIVERSOS

M	Pb	(PbO)	Fe	Ca	Mg	Mn	Cu	SiO ₂	SnO ₂	PbCO ₃ (DRX)	PbO (DRX)
Vidriados melados											
1A	35.94	(38.70)	1.97	2.39	0.23	575	903	50.00	—	—	—
3	36.00	(38.80)	1.96	2.90	0.31	505	660	50.58	—	—	—
9A	40.95	(44.10)	0.76	0.40	0.04	452	611	54.37	—	—	—
10B	46.00	(49.50)	0.80	3.49	0.40	650	940	45.20	—	—	—
12	23.45	(25.25)	1.40	2.67	0.23	585	809	69.20	—	—	—
Vidrios blancos											
1A	42.40	(45.60)	0.52	3.39	0.28	t	830	49.10	16.00	+++	—
3	18.00	(19.40)	1.60	3.90	0.33	696	525	73.10	5.15	—	—
6A	55.18	(59.40)	0.98	2.05	0.22	242	242	36.45	3.60	++	+
6B	56.36	(60.70)	0.75	2.25	0.20	101	448	35.15	7.5	(+)	+
13	20.80	(24.95)	0.27	0.54	0.08	t	t	73.95	20.49	—	—
14	37.70	(40.60)	0.30	1.55	0.08	t	777	56.85	12.49	+++	—
Vidrios verdes											
1A	29.95	(32.25)	1.15	1.17	0.21	1951	9323	65.60	++	++	—
3	28.85	(25.68)	1.68	2.85	0.41	516	6457	71.15	++	—	—
9A	27.25	(29.35)	0.71	1.45	0.11	599	7407	67.70	8.9	—	—
11	27.00	(29.08)	0.96	1.51	0.15	980	9957	67.50	8.5	—	—
15	31.70	(34.14)	0.78	3.61	0.37	359	8500	59.90	++	—	—
Vidrios negros											
1A	45.85	(49.38)	0.66	1.83	0.07	9275	769	47.20	10.0	—	—
7	38.03	(40.95)	2.98	3.53	0.41	9780	t	50.25	—	—	—
9A	28.51	(30.70)	1.13	1.40	0.21	5800	2700	65.85	12.0	+	—
14	37.65	(40.54)	0.68	2.08	0.16	14900	1900	55.65	—	++	—
15	20.59	(22.17)	0.67	3.68	0.60	9500	2700	71.80	++	—	—

Los valores correspondientes al Mn y Cu se expresan en µg/g; los de los restantes elementos, en %. (PbO) = % de plomo existente según la columna 2, expresada en % de PbO, +, ++, +++: proporción escasa, moderada o abundante de la sustancia a que se refiere la columna respectiva, a partir de datos de DRX.

probablemente superiores a la citada. El vidrio blanco del fragmento número 2 parece haberse preparado a temperatura superior a los demás. Sobre estas cuestiones se insistirá más adelante.

Los pigmentos verdes yacen siempre sobre los blancos con los que forman un vidrio continuo, sin que se observen capas diferentes. Son también vidrios de sílice-plomo y tienen proporciones de este elemento análogas, superiores o más pequeñas que las del blanco respectivo subyacente. El hecho más destacado de estos pigmentos es su elevado contenido relativo en cobre que, como ya era conocido, es responsable del color verde y varía entre 6457 y 9957 µg/g,

o lo que es lo mismo, entre 0.64 y 0.9 g/100 g. Junto al plomo, sílice y cobre existen también, como en los vidrios blancos, cantidades pequeñas de hierro, calcio, etc. En el caso de la muestra 1A el contenido de manganeso es muy superior al de las restantes muestras. Esta circunstancia proviene del carácter difuso de los bordes de las áreas pigmentadas en verde y de la consiguiente dificultad de separar éste de otros pigmentos próximos o superpuestos, como es el caso del negro de la muestra que se cita, del que procede la contaminación con manganeso. Los diagramas de DRX de estos pigmentos son característicos de vidrios, pero contienen difracciones de carbonato de plomo y de

dióxido de estaño cuando las posee el vidrio blanco correspondiente. De todo lo anterior puede concluirse que su preparación se realizó probablemente aplicando sobre la superficie de las muestras, ya preparada con los materiales no cocidos del vidrio blanco, la nueva mezcla de sílice, carbonato de plomo y sal u óxido de cobre.

Antes de efectuar la segunda y última cocción se aplicaría también a la misma superficie de la muestra la mezcla de materiales que habría de producir los *vidrios negros*. Estos se encuentran en las distintas muestras formando dibujos o bandas sobre vidriados melados; o en bandas de cierto grosor que delimitan superficies rellenas con otros vidrios según el procedimiento de la cuerda seca, como es el caso de la muestra 3; o bien formando dibujos en círculos, cenefas, etc., sobre otros vidrios. Los constituyentes principales de los vidrios negros son también la sílice y el plomo a los que acompaña el manganeso, incorporado probablemente como dióxido (MnO_2), pirolusita o antiguo «jabón de vidrieros», responsables del color oscuro, desde violeta hasta negro de estos vidrios, y algunas impurezas.

El contenido en plomo de los nueve vidrios negros realizados es sólo en tres casos análogo al del vidrio subyacente, habiendo en los casos restantes diferencias de 5 y hasta de 12 unidades en más o en menos en dicho porcentaje entre ambos. La proporción de manganeso encontrada por análisis, varió entre 5561 y 14900 $\mu g/g$, es decir, entre 0.55 y 1.49 g/100 g. Acabada la aplicación de las mezclas para los vidrios verdes y negros, se procedería a la segunda y última cocción. En no pocos casos durante esta cocción el vidrio negro se extendió y superpuso en parte con los vidrios verdes, por lo que incorporó parte del cobre de éstos, fenómeno al que se debe la contaminación con cobre que presentan algunas muestras de la tabla III.

4. DISCUSION

Dos cuestiones van a ser, por su interés el principal o casi exclusivo objeto de esta discusión, la una referida a la procedencia de las arcillas empleadas en la preparación de las pastas o soportes cerámicos de las piezas que se estudian y sus temperaturas de cocción, y la otra sobre la utilización del carbonato de plomo en la preparación de los vidriados blancos que forman parte de la decoración de estas piezas.

En el estudio de los soportes o pastas cerámicas se llegó a la conclusión de que en la fabricación de estas piezas cerámicas se emplearon arcillas ílticas con proporciones altas de sílice y de muy altas a medias de carbonato de calcio, además de óxidos o hidróxidos de hierro. El establecimiento con certeza de la procedencia de estas arcillas requeriría el empleo de algunas técnicas especiales, como la activación neutrónica, de las que no hemos podido disponer. Contamos en cambio con el profundo conocimiento que sobre las arcillas cerámicas de Andalucía se ha acumulado y publicado por el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla.

Yacimientos de arcillas de características muy análogas a las atribuidas a las que se emplearon en la fabricación de las piezas que se estudian de Madinat Al-Zahra, existen en las grandes formaciones del cuaternario antiguo y moderno, en ambas márgenes y a lo largo del valle inferior del río Guadalquivir, así como en las potentes formaciones de margas azules del terciario de la misma zona. Algunos de estos yacimientos, localizados en la misma ciudad de Córdoba o en sus inmediaciones, se han estudiado por García

Ramos y González García (9). Estas arcillas contienen proporciones importantes de carbonato de calcio y de sílice, medias de alúmina y de óxidos de hierro y alrededor del 3.5 % de potasio (K_2O) y, en particular las del cuaternario, son fuertemente ílticas. Estimamos que estas últimas, cercanas a Madinat Al-Zahra, solas o mezcladas con otros materiales areno-silíceos de la misma procedencia como desgrasantes, eran las materias que surtían a los numerosos alfares de Córdoba, incluidos los de Madinat Al-Zahra y que con ellas se fabricaron las piezas que se estudian en este trabajo. A este hecho haría excepción la muestra número 2, pequeño fragmento de «loza brillante» fabricada con un material muy fino, también íltico y fuertemente calizo, recubierta en ambas caras por un vidrio blanco muy brillante con dibujos en negro manganeso, todo ello de perfecta factura. Esta pieza, en caso de ser autóctona, podría haberse fabricado con material fino de alguna marga azul de las proximidades de Córdoba de gran analogía química con dicho soporte (9).

Arcillas ílticas o íltico caoliníticas que contienen carbonato cálcico y sílice libre sufren reacciones en el proceso de cocción que quedan marcadas en los diagramas de DRX de las pastas cocidas por la naturaleza y abundancia relativa de las nuevas fases cristalinas formadas y de las antiguas que persisten. Es bien conocido que los minerales de la arcilla se destruyen y desaparecen durante la cocción de las piezas, haciéndolo la caolinita a 700-750 °C y la ilita entre 800 y 950 °C temperatura esta última a la que desaparecen todas las difracciones del mineral en los diagramas de DRX. Por otra parte, la descomposición del carbonato de calcio a la presión atmosférica comienza a unos 800 °C y es completa, con tiempo suficiente de calentamiento a 890 °C. Así mismo, en la cocción de piezas elaboradas con arcillas que contienen calcita, los minerales de la arcilla o sus productos de descomposición reaccionan con el carbonato o el óxido de calcio produciendo wollastonita ($CaSiO_3$) desde 750 °C, así como gehlenita ($Ca_2Al_2SiO_7$) y plagioclasas cálcicas ($Ca_2Al_2Si_2O_8$) desde 800-850 °C. El proceso se ha estudiado desde el punto de vista químico y termodinámico por González García y col. (8). Fases cristalinas de esta naturaleza se han identificado por DRX en los soportes cerámicos de las piezas que se estudian en este trabajo. Las proporciones relativas de las mismas así como las ilita y calcita no destruidas en el proceso de cocción se han estimado de un modo aproximado y reflejado en la tabla II. La consideración conjunta de todos estos datos conduce a la conclusión de que las pastas o soportes cerámicos que se estudian se cocieron a temperaturas elevadas, desde 800 a 950 °C o más, predominando las que lo fueron de 900 a 950 °C o tal vez mayores.

Se indicó en otro lugar que por los datos de DRX se había comprobado claramente la presencia de carbonato de plomo en siete de los 16 vidrios blancos estudiados deduciéndose de ésta y otras observaciones que esta sustancia, junto con la sílice y el dióxido de estaño como opacificante fueron las materias primas empleadas en la preparación de esta clase de vidrios. Una demostración de lo que se afirma se tiene en la presencia de óxido de plomo, PbO , amarillo (massicot) en el vidrio por ambas caras de los fragmentos cerámicos 6A y 6B, claramente identificado en los diagramas de DRX respectivos, acompañado en las dos caras del primero por carbonato de plomo, identificado también claramente por DRX, y en la interior del segundo cuyo

diagrama de difracción presenta algunas difracciones débiles de la misma sustancia. Es conveniente recordar a este respecto que, como se muestra en la tabla III, el vidrio blanco (pieza 6A) o amarillo rojizo (pieza 6B) de estos fragmentos contiene proporciones de plomo del 55.18 y 56.36 %, respectivamente, las más elevadas encontradas en los vidrios de todas clases que se estudian en este trabajo, teniendo, en consecuencia los menores porcentajes de sílice. Para los autores es evidente que el óxido de plomo de estos vidrios se formó en el horno cerámico por descomposición del carbonato. Una elevación brusca e importante de la temperatura del mismo y tal vez un tiempo insuficiente de calentamiento dejaría óxido de plomo, PbO, sin combinar, en la modificación amarilla (massicot) que es estable por encima de 488 °C (fragmento 6A). El óxido de plomo del 6B se produciría análogamente y su tono amarillo rojizo podría haberse originado por una reversión del massicot amarillo a la variedad roja del PbO, litargirio, estable por debajo de 488 °C, muy poco probable por la facilidad con que el massicot persiste en estado metastable incluso a temperaturas bajas. La otra posibilidad sería una formación incipiente de minio (Pb₃O₄), rojo, por oxidación del PbO dentro del propio horno según la reacción $3\text{PbO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_2$ posible y químicamente importante. Aunque no se ha podido comprobar por DRX la presencia del minio, tal vez por su escasa concentración, estimamos que ésta es la explicación más satisfactoria del enrojecimiento del pigmento de PbO. Los vidrios blancos se producirían por lo tanto por calentamiento de las mezclas de carbonato de plomo, sílice y dióxido de estaño. Cuando la temperatura alcanzada o el tiempo de calentamiento fueron insuficientes, la vitrificación sería imperfecta o tendría lugar sólo en la superficie, quedando carbonato de plomo sin descomponer y sin integrarse en el vidrio. Esta debe ser la causa de la existencia de carbonato de plomo libre en muchos de los vidrios blancos estudiados, y ésta sería así mismo la causa de su peor conservación.

5. BIBLIOGRAFIA

1. HERNÁNDEZ GIMÉNEZ, F.: Madinat Al-Zahra. Arquitectura y formas, 1985 Granada. Según Vallejo Triano. *Cuadernos de Madinat Al-Zahra, I* (1987), 169-193.
2. OCAÑA JIMÉNEZ, M.: «Consideraciones sobre la obra de Don Félix Hernández Giménez Madinat Al-Zahra. Arquitectura y Decoración». *Cuadernos de Madinat Al-Zahra, I* (1987), 107-124.
3. LÓPEZ CUERVO, S.: Medina Az-Zahra. Ingeniería y Formas. Edit. Servicio de Publicaciones del MOPU, 1983.
4. VALLEJO TRIANO, A. Madinat Al-Zahra. Pasado, presente y futuro. Actas del II Cong. Nac. de Arq. Medieval I. Ponencias, Madrid, 1987.
5. VALLEJO TRIANO, A.: Crónica del Conjunto (Madinat Al-Zahra), años 1985-87. *Cuadernos de Madinat Al-Zahra, I*, 1987, 169-193.
6. GONZÁLEZ VÍLCHEZ, C.; GONZÁLEZ GARCÍA, F.; GARCÍA RAMOS, G. y GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, M.: Estudio arqueométrico de pigmentos de algunas piezas cerámicas de Cerro Macareno (Sevilla). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 27 (1988), 73-80.
7. BENNET, H. y REDD, R. O.: Chemical Methods of Silicate Analysis. Edit. Ac. Press. London, 1971.
8. GONZÁLEZ GARCÍA, F.; ROMERO ACOSTA, V.; GARCÍA RAMOS, G. y GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, M.: Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *App. Clay Science* 5 (1990), 361-375.
9. GARCÍA RAMOS, G. y GONZÁLEZ GARCÍA, F.: Arcillas cerámicas de Andalucía. VIIa. Yacimientos terciarios de la campiña de Córdoba; y b) Yacimientos terciarios y cuaternarios de las márgenes del Guadalquivir. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 8, n.º 1, 1969, 17-46.



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Carretera de Valencia, Km. 24,300 - Teléfs.: 871 18 00 y 871 18 04
28500 Arganda del Rey (Madrid)