

CARACTERIZACIÓN POR XRF DE UNA COLECCIÓN DE AZULEJOS DE LA CATEDRAL DE HUESCA

Blas MATAS SERRANO*
Pablo MARTÍN-RAMOS**
José Antonio CUCHÍ OTERINO**

RESUMEN Se han analizado trazos de color característicos en seis azulejos mediante un equipo de fluorescencia de rayos X (XRF) portátil. Las piezas se encuentran en el Museo Diocesano de Huesca y proceden de la catedral de esta ciudad. Los resultados muestran la utilización de elementos cromóforos clásicos como cobre para el verde o cobalto y níquel para el azul. El color ocre se consiguió con hierro; las dos tonalidades de amarillo, con antimonio; y el color blanco, con estaño. La presencia de plomo y estaño es generalizada en todas las muestras, lo que concuerda con la utilización de esmalte de plomo opacificado con estaño, propia de la técnica de la mayólica.

PALABRAS CLAVE pXRF. Azulejos. Catedral de Huesca.

ABSTRACT Characteristic color traces have been analyzed in six tiles by means of a portable X-ray fluorescence (XRF) equipment. The pieces, part of the

* Blas Matas Serrano. Graduado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales por la ESCRBC de Aragón y colaborador del Museo Diocesano de Huesca. bmatas.esrbca@gmail.com

** Pablo Martín Ramos y José Antonio Cuchí Oterino. Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Zaragoza. pmr@unizar.es / cuchi@unizar.es

collection of the Diocesan Museum of Huesca, come from the cathedral of this city. The results show the use of classic chromophore elements such as copper for green or cobalt and nickel for blue. The ocher color was achieved with iron; the shades of yellow, with antimony; and the white color, with tin. The presence of lead and tin is generalized in all samples, which is consistent with the use of tin-opacified lead enamel, typical of the maiolica technique.

KEYWORDS pXRF. Tiles. Cathedral of Huesca.

En los últimos tiempos está cobrando interés el análisis no destructivo de cerámicas mediante equipos portátiles de fluorescencia de rayos X (pXRF). Esta técnica ha sido utilizada sobre cerámicas en diversos entornos y diferentes épocas históricas.^{1,2,3,4,5,6}

El presente artículo se centra en la determinación de la composición elemental de seis azulejos antiguos de la catedral de Huesca como estudio químico preliminar de la naturaleza de los materiales utilizados en su fabricación, en un avance que nos permita conocer el tipo de pigmentos posiblemente empleados por los artesanos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se analizaron seis azulejos procedentes de la catedral de Huesca que se presentan de modo simplemente expositivo en la figura 1.

Se eliminó parcialmente el vidriado exterior en puntos de color característicos de cada azulejo empleando un pequeño esmeril.

Para el análisis se utilizó un espectrómetro de rayos X portátil con ánodo de plata modelo NITON XL3t GOLDD+ de Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos) y se empleó el modo de medida *mining*, con tiempos

¹ Sánchez Ramos *et alii* (2002).

² Forster *et alii* (2011).

³ Coentro *et alii* (2012).

⁴ Emmitt *et alii* (2018).

⁵ Beltrame *et alii* (2018).

⁶ Vendrell-Saz *et alii* (2006).



Figura 1. Azulejos antiguos de la catedral de Huesca estudiados en el presente artículo.

de detección de entre 80 y 120 segundos y una apertura del colimador de 3 milímetros. Los elementos con número atómico inferior al del magnesio (como el carbono, el oxígeno, el flúor o el sodio), que el equipo no es capaz de determinar, quedan clasificados como *bal*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan en las tablas 1a y 1b para los elementos más abundantes y en la 2 para los considerados minoritarios.

Poco se puede decir sobre el *bal*, que en todos los casos aglutina los componentes mayoritarios. En este conjunto entrarían carbono, del ion carbonato; oxígeno, común a carbonatos, sulfatos y silicatos; y silicio, referido a las arcillas utilizadas, entendidas como material constructivo de fina textura y procedencia cercana al alfar. Calcio, potasio, aluminio, magnesio, estroncio y rubidio son típicos elementos terrígenos y se pueden considerar asociables al material base empleado. La pieza 5 presenta valores altos de *bal* que la diferencian del resto. La 6 destaca por sus altos contenidos de potasio.

Como es de esperar, entre los componentes principales están el plomo y el azufre, que tienen una buena correlación (fig. 2). Ambos corresponden al uso de galena en el denominado *alcohol de alfarero*. En la cocción, el sulfuro de plomo se convierte en óxidos de plomo y el azufre se oxida a dióxido de azufre, que se volatiliza. Probablemente el proceso no es completo y queda sulfuro sin reaccionar. Es preciso destacar que las piezas 5 y 6 tienen los valores más bajos de ambos elementos, lo que puede indicar o bien un uso más controlado del polvo de galena, o bien un origen diferente.

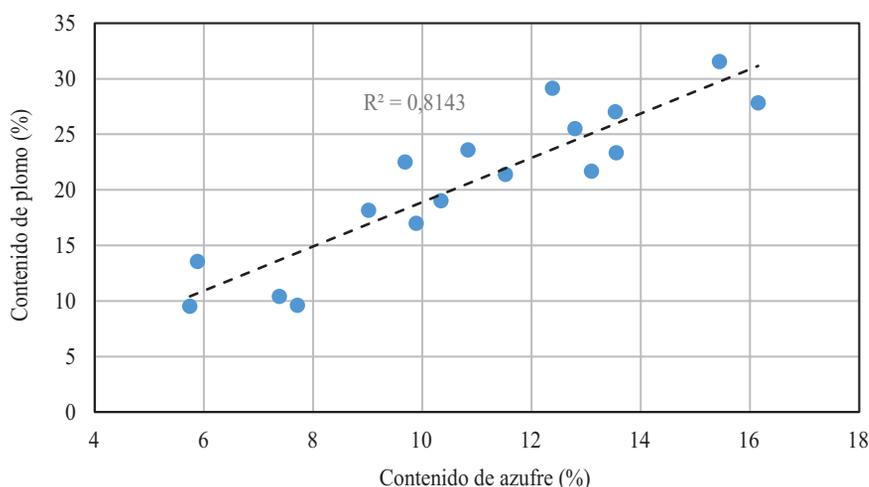


Figura 2. Correlación entre contenidos de azufre y plomo medidos por XRF en puntos seleccionados de varios azulejos de la catedral de Huesca.

La presencia de los elementos mayoritarios, silicio y plomo ($\text{SiO}_2 + \text{PbO}$), de los vidriados transparentes más el *bal* superan el 75 % de los resultados. El resto de los elementos pueden ser considerados como parte de los pigmentos utilizados. Con ellos se forma la gama de cinco colores básicos presente en los azulejos: azul, verde, melado (o naranja), amarillo y blanco. Se detecta estaño en todos los azulejos y en todos los colores, aunque en la pieza 5 se encuentran menores concentraciones. Esto sugiere que en la mayoría de ellos se ha utilizado la técnica de la mayólica, introducida en España desde Italia en el siglo XVI. En esta técnica, sobre el material base precocido se aplica una capa de óxidos de estaño y plomo, arena silíceo y sales inorgánicas. Al esmalte de plomo opacificado con estaño se le aplican los restantes pigmentos antes de la cocción

final. El color blanco, relacionado con el estaño, es la consecuencia de la ausencia de otros cromóforos. La presencia de estaño es general en todas las muestras, lo que indica que se aplicó la sal correspondiente junto al plomo, aunque no se ha observado correlación entre estaño y plomo.

El color amarillo de los azulejos 1 y 6 y el naranja del 1 parecen haber sido conseguidos con antimonio. Un aspecto interesante es la presencia de wolframio como oligoelemento en los trazos amarillos de las piezas 1 y 6 (trióxido de wolframio), pero también en el azul de la 5 (azules de wolframio, óxidos de valencia mixta) y en el trazo blanco de la 4. Hay que destacar que en la tradición mudéjar aragonesa los pigmentos próximos al amarillo se obtenían mediante hierro,^{7,8} pero en piezas del alcázar de Sevilla los colores melados, amarillo y pardos se obtuvieron mediante hierro y antimonio.⁹ En el conjunto estudiado, el beige de la pieza 2 presenta un 3,5% de hierro.

Como era de esperar, las muestras con color verde de los azulejos 2, 3 y 6 exhiben una clara presencia de cobre. En la misma línea, hay cobalto en los puntos azules de todos los azulejos en los que aparece este color, que también tienen níquel. La relación lineal entre cobalto y níquel (fig. 3) es buena, por lo que se puede pensar en un único origen mineral más que en una mezcla empírica de dos componentes diferentes. Por razones geológicas, el arsénico suele estar relacionado con el azufre, debido a la presencia de arseniuros en los sulfuros. Destaca su presencia en los azules de los azulejos 1, 3 y 4, mientras que se halla en menores concentraciones en los colores amarillo y blanco.

Hay trazas de elementos como cadmio, paladio, plata, molibdeno, titanio y zinc. Por debajo del límite de detección han quedado niobio, circonio, selenio, mercurio, oro, cromo y vanadio.

Como ya se ha descrito, con la técnica utilizada (XRF) solo se detectan elementos, no moléculas, por lo que es difícil especular sobre la naturaleza de los minerales cromóforos inicialmente empleados, que además han sido recocidos, de modo que su especiación ha cambiado. En principio, para el color verde se ha podido utilizar malaquita — $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ —, mineral relativamente común en el entorno de

⁷ Álvaro (1984).

⁸ Vendrell-Saz *et alii* (2006).

⁹ Garófano *et alii* (2015).

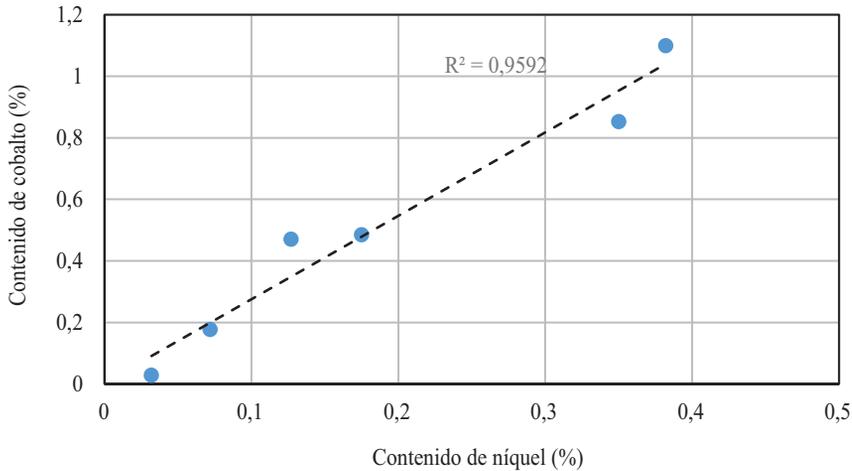


Figura 3. Correlación entre contenidos de níquel y cobalto medidos por XRF en puntos seleccionados de varios azulejos de la catedral de Huesca.

Huesca.^{10,11} Para el color azul, la asociación de cobalto y níquel, amén de la presencia de arsénico, sugiere la utilización de minerales comunes que se encuentran en las minas del barranco de El Cobol (San Juan de Plan), que fueron explotadas al menos desde el siglo XVI¹² y que, con una alta probabilidad, proporcionaron los colorantes azules utilizados en Aragón desde el XV hasta el XVIII.¹³ Los relativamente bajos contenidos de cobalto de las muestras 2 y 6, acompañados de contenidos elevados de silicio, potasio y magnesio, sugieren la posible utilización de aerinita pirenaica. Este mineral, de compleja formulación $-(Ca_{5,1}Na_{0,5})(Fe^{3+/2+},Al,Mg)(Al,Mg)_6[HSi_{12}O_{36}(OH)_{12}][CO_3]_{1,2}(H_2O)_{1,2}-$ y cuyo origen es la alteración de ofitas, solo se encuentra en las cercanías de Estopiñán. Fue utilizado como pigmento azul en pinturas románicas del valle del río Aragón¹⁴ y también en las pinturas de la cartuja de Nuestra Señora de las Fuentes.¹⁵ La presencia de oxihidróxidos de hierro, hematites, goethita, limonita, etcétera, minerales muy comunes,

¹⁰ Gillot *et alii* (2012).

¹¹ Martín-Ramos *et alii* (2018).

¹² Solana (2021).

¹³ Pérez-Arantegui *et alii* (2009).

¹⁴ Pérez-Arantegui *et alii* (2013).

¹⁵ Comunicación personal de José Miguel Pesqué Lecina.

es habitual en el Prepirineo, donde se conoce una cavidad-mina que ha servido para obtenerlos como colorantes.¹⁶ Como se ha señalado, el amarillo de varios de los azulejos contiene antimonio, elemento del que no se conocen formaciones minerales en el Alto Aragón. La más cercana parece ser la que estaba en Lanzuela (Teruel).

Se puede sugerir, con todas las precauciones, que la pieza 5 es la más antigua y la 6 la más moderna, siguiendo el criterio establecido por Pérez-Rodríguez *et alii*,¹⁷ que refieren una disminución temporal del contenido de estaño para épocas más recientes. La presencia de zinc (que se considera un marcador de modernidad) en la 6 también avala esta posibilidad.

Tabla 1a. Elementos mayoritarios en azulejos de la catedral de Huesca

Muestra	Color	Bal.	Sb	Sn	As	Pb	Cu	Ni	Co	Fe	Mn
1	Azul	33,997	< LOD	3,352	3,826	22,531	0,047	0,35	0,852	0,986	0,065
1	Amarillo	29,271	6,732	3,172	1,29	27,047	0,029	0,032	0,028	0,185	0,049
1	Blanco	31,371	< LOD	4,267	0,987	23,604	0,013	0,021	< LOD	0,33	0,027
1	Naranja	33,279	1,997	4,315	1,379	23,362	0,024	< LOD	< LOD	2,104	< LOD
2	Blanco	24,4	< LOD	3,658	1,567	31,551	0,047	< LOD	< LOD	0,167	0,055
2	Azul	35,586	< LOD	2,718	1,574	21,407	0,055	0,072	0,177	0,676	0,04
2	Beige	33,073	< LOD	1,395	1,814	21,684	0,138	< LOD	< LOD	3,507	0,078
2	Verde	29,938	< LOD	2,591	1,958	25,533	2,048	0,031	< LOD	0,797	0,065
3	Verde	31,067	< LOD	1,636	1,357	27,836	1,365	< LOD	0,022	0,454	0,069
3	Azul	31,548	< LOD	2,894	2,498	29,149	0,063	0,175	0,485	0,386	0,07
4	Azul	30,796	0,029	3,607	4,352	18,173	0,042	0,382	1,099	2,058	0,12
4	Blanco	35,726	< LOD	4,068	0,992	19,04	0,038	0,019	< LOD	0,21	0,038
5	Azul	43,112	< LOD	0,892	0,883	10,422	0,263	0,423	1,041	3,528	0,053
5	Blanco	50,082	< LOD	0,799	1,077	9,611	0,036	0,023	< LOD	0,371	0,039
6	Azul	38,354	0,054	2,84	1,225	9,548	0,17	0,127	0,47	0,857	< LOD
6	Amarillo	29,63	2,627	4,502	0,468	13,568	0,173	< LOD	< LOD	0,44	< LOD
6	Verde	34,281	0,112	3,987	1,217	17,005	5,014	< LOD	< LOD	0,393	< LOD

< LOD indica contenidos por debajo del límite de detección del equipo pXRF.

¹⁶ Villarroel y Cuchi (2013).

¹⁷ Pérez-Rodríguez *et alii* (2021).

Tabla 1b. Elementos mayoritarios en azulejos de la catedral de Huesca

Muestra	Color	Ba	Ca	K	Al	Si	Cl	S	Mg	P
1	Azul	0,15	0,771	1,035	0,99	20,418	< LOD	9,685	< LOD	0,111
1	Amarillo	0,11	1,549	0,843	1,943	11,782	0,397	13,537	1,334	0,483
1	Blanco	0,082	1,358	1,476	3,167	20,692	0,423	10,835	0,853	0,438
1	Naranja	0,081	1,352	1,064	1,747	12,815	0,465	13,552	1,593	0,523
2	Blanco	0,118	1,932	1,247	1,69	15,922	0,562	15,444	1,119	0,422
2	Azul	0,151	1,073	1,711	1,717	19,595	0,28	11,522	1,227	0,353
2	Beige	0,247	1,313	1,787	1,792	18,506	0,333	13,098	< LOD	0,513
2	Verde	0,269	2,512	1,28	1,822	15,678	0,327	12,798	1,802	0,483
3	Verde	0,202	6,775	0,583	1,682	9,184	0,445	16,149	< LOD	0,383
3	Azul	0,204	1,177	0,941	1,877	13,372	0,492	12,385	1,49	0,405
4	Azul	0,145	0,899	1,149	1,69	23,199	0,313	9,019	2,183	0,299
4	Blanco	0,186	2,483	1,525	2,658	21,283	0,37	10,342	< LOD	0,392
5	Azul	0,234	6,571	1,973	2,099	18,96	0,222	7,382	1,137	0,57
5	Blanco	0,176	5,458	1,429	1,985	19,016	0,239	7,712	1,276	0,587
6	Azul	0,126	1,226	4,925	2,267	30,523	0,145	5,744	0,986	0,265
6	Amarillo	0,195	2,061	5,46	2,905	30,196	0,15	5,885	1,074	0,288
6	Verde	0,143	1,98	2,809	1,794	18,927	0,252	9,89	1,63	0,436

< LOD indica contenidos por debajo del límite de detección del equipo pXRF.

Tabla 2. Elementos minoritarios en azulejos de la catedral de Huesca

Muestra	Color	Cd	Pd	Ag	Mo	Sr	Rb	Bi	W	Zn	Ti
1	Azul	0,013	0,006	0,003	0,003	< LOD	< LOD	0,777	< LOD	0,016	0,01
1	Amarillo	0,007	0,003	0,003	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,072	0,01	0,092
1	Blanco	0,007	0,003	0,002	< LOD	0,038					
1	Naranja	< LOD	0,195	< LOD	< LOD	0,112					
2	Blanco	0,011	0,006	0,007	< LOD						
2	Azul	0,01	0,008	< LOD	0,004	0,008	< LOD	< LOD	< LOD	0,01	0,021
2	Beige	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,009	< LOD	< LOD	< LOD	0,021	< LOD
2	Verde	< LOD	0,024	0,044							
3	Verde	0,016	0,005	0,003	< LOD	0,009	< LOD				
3	Azul	< LOD	0,013	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,313	< LOD	0,022	0,034
4	Azul	0,008	0,003	< LOD	0,005	0,01	< LOD	0,386	< LOD	< LOD	0,029
4	Blanco	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,013	< LOD	< LOD	0,083	< LOD	0,031
5	Azul	< LOD	< LOD	< LOD	0,026	0,022	0,005	< LOD	0,077	0,024	0,056
5	Blanco	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,024	0,005	< LOD	< LOD	< LOD	0,032
6	Azul	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,012	0,004	< LOD	< LOD	0,052	0,04
6	amarillo	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,007	< LOD	< LOD	0,103	0,146	0,083
6	Verde	< LOD	0,034	0,036							

< LOD indica contenidos por debajo del límite de detección del equipo pXRF.

BIBLIOGRAFÍA

- ÁLVARO ZAMORA, María Isabel (1984), “Lo aragonés y lo sevillano en la ornamentación mudéjar de la Parroquieta de la Seo de Zaragoza”, *Artigrama*, 1, pp. 47-66.
- BELTRAME, Massimo, *et alii* (2018), “Noninvasive investigation of common, painted and glazed Islamic pottery (10th-13th century) from the cities of Mértola and Évora (Portugal) using portable XRF spectrometry”, en María Jesús MOSQUERA y María Luisa ALMORAIMA GIL (eds.), *Conserving Cultural Heritage: Proceedings of the 3rd International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage (TechnoHeritage 2017), May 21-24, 2017, Cádiz, Spain*, Leiden, CRC Press / Balkema, pp. 153-156.
- COENTRO, Susana, *et alii* (2012), “Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (1), pp. 37-48.
- EMMITT, Joshua J., *et alii* (2018), “Sourcing without sources: Measuring ceramic variability with pXRF”, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 17, pp. 422-432.

- FORSTER, Nicola, *et alii* (2011), “Non-destructive analysis using PXRF: Methodology and application to archaeological ceramics”, *X-Ray Spectrometry*, 40 (5), pp. 389-398.
- GARÓFANO MORENO, Isabel, *et alii* (2015), “Ceramics from the Alcázar Palace in Seville (Spain) dated between the 11th and 15th centuries: Compositions, technological features and degradation processes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (15), pp. 4307-4319.
- GILLOT, Thomas, *et alii* (2012), “Nota sobre mineralizaciones en Monzorrobal (Ayerbe, Huesca)”, *Lucas Mallada*, 14, pp. 193-200.
- MARTÍN-RAMOS, Pablo, *et alii* (2018), “Las minas de cobre en Labata (Huesca)”, *Lucas Mallada*, 20, pp. 105-117.
- PÉREZ-ARANTEGUI, Josefina, *et alii* (2009), “Materials and technological evolution of ancient cobalt-blue-decorated ceramics: Pigments and work patterns in tin-glazed objects from Aragon (Spain) from the 15th to the 18th century AD”, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (12), pp. 2499-2509.
- *et alii* (2013), “Microcharacterization of a natural blue pigment used in wall paintings during the Romanesque period in northern Spain”, *Microscopy and Microanalysis*, 19 (6), pp. 1645-1652.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, José Luis, *et alii* (2021), “Caracterización arqueométrica (físico-química y microestructural) de azulejos en el palacio mudéjar del Real Alcázar de Sevilla mediante métodos químicos cuantitativos no invasivos”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60 (4), pp. 211-228.
- SÁNCHEZ RAMOS, Sinfioriano, *et alii* (2002), “Study and dating of medieval ceramic tiles by analysis of enamels with atomic absorption spectroscopy, X-ray fluorescence and electron probe microanalysis”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (4), pp. 689-700.
- SOLANA DUESO, José (2021), *Las minas de cobalto de San Juan de Plan (San Chuan)*, Zaragoza, Rolde de Estudios Aragoneses.
- VENDRELL-SAZ, Màrius, *et alii* (2006), “Islamic and Hispano-Moresque (múdejar) lead glazes in Spain: a technical approach”, *Geological Society London Special Publications*, 257 (1), pp. 163-173.
- VILLARROEL SALCEDO, José Luis, y José Antonio CUCHÍ OTERINO (2013), “La cavidad conocida como Sotarraña en Betorz (Huesca)”, *Lucas Mallada*, 15, pp. 191-201.