

CONTRIBUCIÓN AL ANÁLISIS POR RBS DE LA EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LA LOZA DORADA DE MANISES (VALENCIA) ENTRE LOS SIGLOS XIV-XVIII

RBS CONTRIBUTION TO THE ANALYSIS OF THE MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF LUSTER PRODUCED IN MANISES (VALENCE) IN THE XIV-XVIII CENTURIES

Angel Polvorinos del Río (1) / Marc Auconturier (2) / Anne Bouquillon (2) / Jacques Castaing (2) / Josep Perez Camps (3)

(1) Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla

(2) C2RMF, CNRS UMR 171

(3) Museo de la Cerámica de Manises

RESUMEN: En este trabajo se estudia un conjunto de 33 fragmentos cerámicos de loza dorada, pertenecientes al Museo de Cerámica de Manises representativos de la producción de lustres entre los siglos XIV y XVIII; de estos objetos recuperados en diversas intervenciones arqueológicas locales, se analizan las microestructuras de los vidriados y lustres, lo que constituye una secuencia temporal única de referencia para el análisis tecnológico de la producción manisera. Se han analizado los vidriados por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX), y las decoraciones de lustre interior y exterior de cada fragmento por técnicas no-destructivas de análisis de haces de iones, PIXE y RBS así como por microscopía electrónica de alta resolución. Los resultados se comparan con otras producciones coetáneas, y se analizan los patrones de la evolución temporal de las microestructuras y composición de los vidriados y lustres. Se confirma que el uso de estaño como opacificante desaparece de los vidriados a comienzos del siglo XVII y es muy bajo su uso posterior si se compara con la producciones anteriores y que la microestructura de los lustres cambia alrededor de 1500.

SUMMARY: A set of 33 fragments of luster decorated ceramics uncovered during archaeological works in Manises (Valence, Spain) produced from the XIV to the XVIII century have been studied. These ceramics have been produced in Manises. This well dated set of ceramic shards represents the diversity of Manises luster production and is a whole time sequence of reference for the technological analysis. Texture analysis of glaze have been carried out by SEM-EDAX, the inner and outer surfaces of luster decorations analysis with non-destructive ion beam glaze analysis PIXE and RBS, and also by high resolution electronic microscopy. Results are compared with other luster productions and the time trend of microstructures and glaze and luster composition are analyzed. It is concluded the use of Sn as opacifier until the beginning of XVII century and changes in the luster microstructure around 1500 A.D.

PALABRAS CLAVE: Manises, Valence, luster, glazes, PIXE, RBS.

KEY WORDS: Manises, Valence, luster, glazes, PIXE, RBS.

I. INTRODUCCIÓN

La loza dorada es un tipo de cerámica de prestigio caracterizada por el aspecto metálico brillante e iridiscente de la decoración, llamado lustre, que destaca sobre un vidriado blanco. En esquema la realización de estas cerámicas supone un proceso complejo de elaboración en el que están implicadas tres fases de cocción, dos de ellas en condiciones oxidantes y una última en reducción; partiendo del modelado y cocción de las piezas realizadas en arcillas calcáreas con bajos contenidos en hierro, la segunda cocción se realiza para consolidar el vidriado aplicado a la pieza co-

cida; en el último paso del proceso, sobre el vidriado se decora con la pasta de lustre y se realiza la cocción reductora para obtener el lustre de la pieza. Este último paso es fundamental para lograr la inclusión en el vidriado de una capa delgada de nanopartículas de cobre y/o plata (Kingery y Vandiver 1986; Perez-Arantegui *et al.* 2001) que le confiere su calidad a la pieza; para obtener el efecto de lustre la cocción reductora ha de realizarse a bajas temperaturas, entre 550-600°C tras la aplicación de un pigmento con Cu/Ag (Molera *et al.* 2001; Chabanne *et al.* 2007 y 2008). Durante esta cocción reductora se induce la difusión de iones de cobre y plata en el vidriado, y la precipi-

Muestra	Fecha	Objeto	Espesor Pasta (mm)	Poros.pasta	Espesor vidriado (μm)	Diámt. Burb. (μm)	Máx. In-clus. (μm)		Alteración.	SnO ₂
M1	1300-1350	Cuenco	4	S	160	140	80	Subang.		Y
M2	1300-1350	Cuenco	4.5	S	170	120	80	Subang.		Y
M3	1375-1410	Cuenco	5	S	140	40	80	Ang		Y
M4	1375-1410	Plato	5.5	M	160	140	50	Ang		Y
M5	1375-1410	Plato	5.5	M	60	40	10	Ang		Y
M6	1375-1410	Plato	6	M	140	40	10	Prism.		Y
M7	1470-1500	Plato	11	S	100	-	20	Subang.		Y
M8	1480-1510	Cuenco	8.5	S	120	-	100	Subang.	Glob	Y
M9	1470-1500	Cuenco	8	M	130	-	80	Subang.	Glob	Y
M10	1470-1500	Cuenco	9.5	S	60	-	40	Subang.	Glob	Y
M11	1470-1500	Cuenco	10	S	80	-				Y
M12	1470-1500	Cuenco	10	M	150	20	40	Subang.		Y
M13	1440-1475	Plato	7.5	M	60	-	20	Ang		Y
M14	1470-1500	Plato	9.5	S	150	-	20	Prism.		Y
M15	1460-1490	Plato	8	M-A	130	20	20	Subang.	Glob	Y
M16	1490-1550	Jarra	9	M-A	220	70	50	Subang.		Y
M17	1590-1650	Cuenco	11	S						
M18	1550-1610	Cuenco	9	M-A	120	-	20	Subang.	Glob	Y
M19	1550-1610	Cuenco	9	M-A	120	-	70	Subang.	Glob	Y
M20	1550-1610	Cuenco	7	M-A						
M21	1650-1690	Plato	9.5	S	100	-	30	Prism.		N
M22	1680-1750	Plato	7	S	220	100	150	Subang.		N
M23	1680-1750	Plato	8.5	M-A	175	-		-		N
M24	1680-1750	Cuenco	4.5	S	70	-		-		N
M25	1730-1790	Plato	12.5	M	130	-	150	Subang.		Y
M26	1730-1790	Plato	8.5	S	260	70	100	Subang.		Y
M27	1730-1790	Plato	16	M	240	120	100	Subang.		N
M28	1450-2007	Plato	11	M-A	110	80	-50	Subang.		Y
M31	1410-1440	Cuenco	9.5	S	100	-	20	Subang.		Y
M32	1430-1470	Plato	13	S						
M33	1450-1475	Plato	8	M-A	80	-	20	Subang.		Y
M34	1500-1525	Cuenco	7	M-A	120	-	20	Subang.		Y
M35	1525-1575	Cuenco	10	M-A	90	-	20	Subang.		Y

Tabla 1. Parámetros descriptivos de los objetos estudiados. Fecha de producción, tipo de objeto, espesor y porosidad de la pasta cerámica, espesor del vidriado, diámetro máximo de burbujas, de las inclusiones cristalinas, forma de las inclusiones, alteraciones del vidriado y presencia de SnO₂.

tación de nanopartículas de cobre y plata cerca de la superficie externa del vidriado (Padovani *et al.* 2006; Roque *et al.* 2006).

La tecnología de producción de este tipo de cerámicas, se inició en el contexto del mundo islámico entre los siglos VIII y IX (Mason and Tite

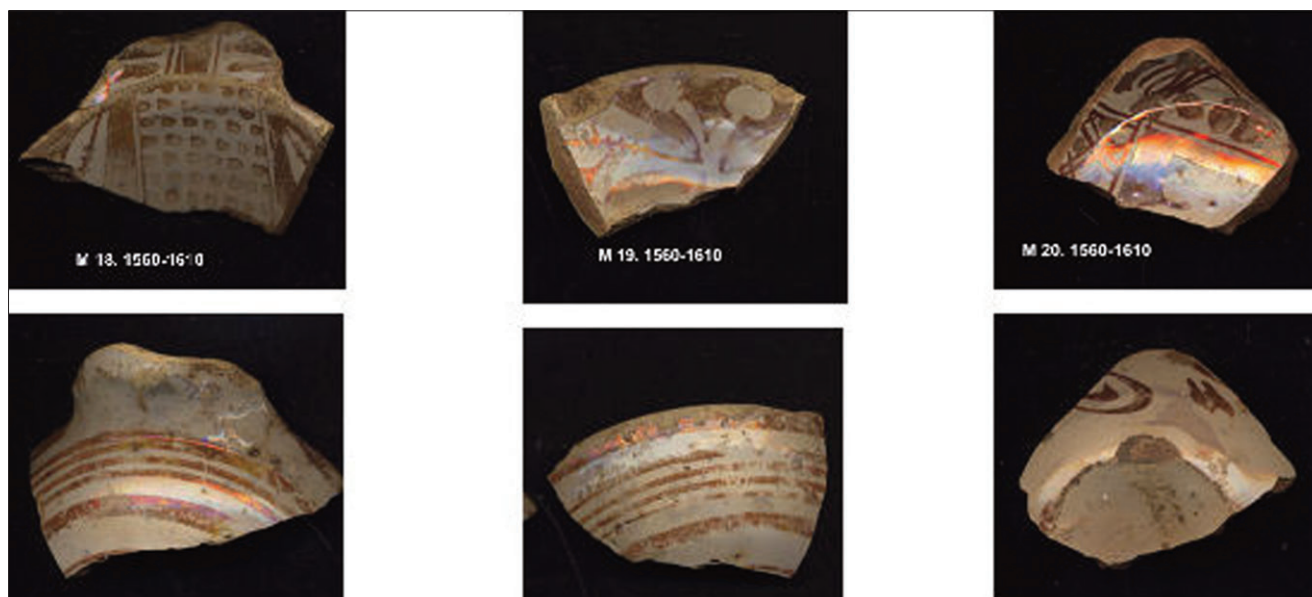


Fig. 1. Aspecto superficial de las caras interior y exterior de tres lozas doradas de Manises.

1997), siendo difundida esta compleja tecnología durante la Edad Media a Egipto, el Norte de África y España, llegando posteriormente durante el Renacimiento a Italia. En este contexto global, Manises es considerado uno de los principales centros de producción de loza dorada a partir del siglo XIV, cuya actividad se mantuvo de forma continuada hasta el siglo XVIII. Diversos estudios históricos (Nicolau 1987 y López 1985) atestiguan que al comienzo del siglo XIV la producción de “opus Maleche”, es decir similar a la producida en Málaga, y “opus terre daurati... cum safra”, o loza dorada ... con decoración azul, ya está referida en contratos, lo que indica una actividad cerámica consolidada en estas fechas. En los cuatro siglos de actividad son numerosas las referencias documentales (Nicolau 1987) que permiten conocer distintos aspectos de la organización social y económica de la limitada población implicada en Manises en la elaboración y comercialización tanto en España como en el extranjero de este tipo especial de cerámica.

A pesar de la importancia económica y del nivel de prestigio internacional alcanzado por los ceramistas de Manises son aún escasos y fragmentarios los datos analíticos disponibles en la literatura sobre esta producción de loza dorada.

Con los objetivos de construir un amplio marco analítico de referencia, de contribuir a mejorar el conocimiento de aspectos tecnológicos re-

levantes para la realización de este tipo complejo de cerámicas, así como para identificar la evolución temporal de los métodos utilizados, en este trabajo se aborda el estudio por diferentes técnicas analíticas de una secuencia temporal representativa de la extensa producción de loza dorada de Manises.

II. MUESTRAS Y METODOLOGÍA

Este estudio integra diferentes análisis de los vidriados y lustres de 33 muestras de loza dorada seleccionadas y bien caracterizadas por su aspecto morfológico y cronológico producidas en Manises (Valencia) entre los siglos XIV y XVIII. Los parámetros descriptivos de los objetos (etiquetados M) e incluyen la fecha de producción, el tipo de objeto, el espesor y la porosidad de la pasta cerámica, el espesor del vidriado, el diámetro máximo de burbujas y de las inclusiones cristalinas, la forma de las inclusiones, la presencia de alteraciones del vidriado y la presencia de SnO_2 (Tabla 1).

Las tipologías de los objetos corresponden a 16 cuencos, 16 a platos y una jarra. El aspecto superficial de las caras interior y exterior de fragmentos típicos se presentan en la Figura 1.

Los análisis de lustre y vidriados blancos de cada muestra se han realizado por emisión de rayos X inducido por partículas (PIXE), retrodis-

persión de Rutherford (RBS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de alta resolución. Las condiciones analíticas por PIXE y RBS han sido descritas en otros artículos (Polvorinos del Rio *et al.* 2006; Hélarý *et al.* 2005; Padeletti *et al.* 2006; Chabanne *et al.* 2008) y se realizaron con el acelerador AGLAE 2 MV del Museo del Louvre. Los análisis PIXE se realizaron con protones a 3 MeV los de RBS con partículas α ($^4\text{He}^{2+}$) también a 3 MeV; los haces de iones se extraen a la atmósfera a través de una ventana fina, manteniendo un flujo de helio en los recorridos de los haces de partículas y de rayos X para minimizar la pérdida de energía.

La composición química determinada por PIXE asume que el material analizado es homogéneo, y se han utilizado métodos convencionales para la determinación de óxidos mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5) y elementos traza (Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Nb).

La estructura de los lustres se ha determinado como una superposición de capas de espesor y composición en plata y cobre variables utilizando el programa SIMNRA durante la modelización de los espectros RBS.

La observación de la nanoestructura de algunos lustres se ha realizado por microscopía electrónica de alta resolución utilizando un equipo Hitachi S5200 en secciones transversales de algunas de las muestras.

La microestructura de los vidriados y el análisis elemental de las inclusiones se han realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM 6400 que incorpora un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDAX); las medidas se realizaron directamente en las muestras y en algunas de ellas pequeñas submuestras fueron embebidas en resina epoxy y pulidas perpendicularmente a la superficie del vidriado para la observación de las diferentes capas.

III. RESULTADOS Y DISCURSIÓN

Composición y estructura de los vidriados blancos

El vidriado blanco tiene una doble función, nivelar las irregularidades de la superficie de la

pasta cerámica y proveer un soporte blanco y opaco para la decoración de lustre. Sin embargo en la realización de un vidriado están implicados un conjunto de prácticas y conocimientos tecnológicos que van desde la elección y selección de los materiales, a su aplicación y cocción para obtener cerámicas vidriadas con la calidad requerida. Aspectos tales como la calidad del cuarzo como constituyente formador del vidriado (grado de pureza de las arenas utilizadas), las características específicas del fundente utilizado, la aplicación de opacificantes, etc. confieren a cada vidriado unas características que nos ayudan a comprender la evolución de las recetas utilizadas, la datación de piezas o eventualmente la identificación de los centros productores.

Los parámetros descriptores de la estructura de los vidriados blancos determinados por SEM se indican en la Tabla 1; las secciones transversales de los vidriados varían entre 60 y 260 μm , observándose que a partir del siglo XVII las capas tienden a ser más espesas; en esta misma fecha, alrededor de 1600, también se detecta la ausencia de óxido de estaño, utilizado como opacificador, en los vidriados (tabla 1); esta relación inversa entre el espesor de los vidriados y la presencia de óxido de estaño en los vidriados, evidencia un cambio significativo en la tecnología de producción de la loza dorada de Manises y se justifica por la necesidad de ocultar la coloración crema de la pasta cerámica subyacente para compensar la ausencia de opacificante.

La aparición de burbujas en el vidriado se debe a la descomposición y reacción de carbonatos (Tite *et al.* 1998) y depende de parámetros como la temperatura, el tiempo de cocción de las pastas y/o del propio vidriado, el tipo de cocción o del modo de aplicación del vidriado. En la producción de Manises la ausencia de burbujas en el vidriado es relativamente frecuente; solo 8 cerámicas de las 33 estudiadas tienen burbujas cuyo diámetro es superior a 70 μm . Las mayores burbujas aparecen en las muestras más antiguas (M1, M2, M4) con tamaños que llegan a ser próximos al espesor del vidriado; a partir de 1600 se producen vidriados sin burbujas (M21, M23, M24, M25), así como vidriados espesos cuyas burbujas superan 70 μm de diámetro (M22, M26, M27).

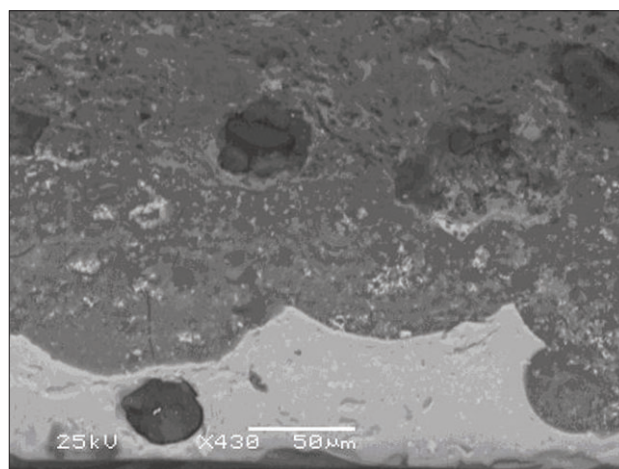
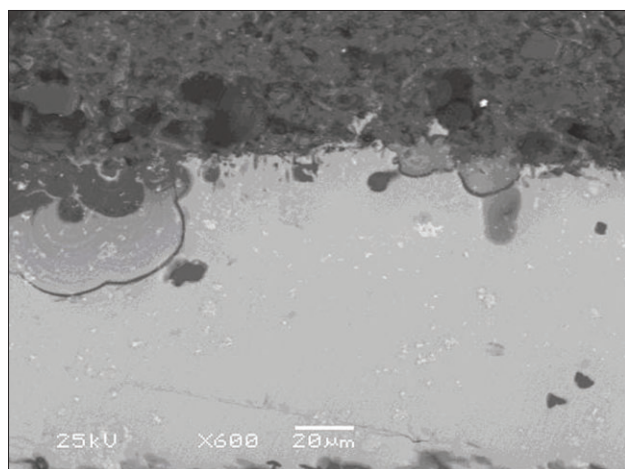


Fig. 2. Imágenes retrodispersadas SEM de las muestras M19 (izquierda) y M15 (derecha). El vidriado sin alterar es la capa inferior de color gris claro y las texturas globulares de procesos de alteración con pérdida de Pb en gris mas oscuro. Notar la ausencia de capa de reacción en la interfase entre las pastas cerámicas y los vidriados.

La aparición de inclusiones cristalinas en los vidriados en general depende del grado de maduración del vidriado (Tite *et al.* 1998), y en los de Manises se identifica la presencia de cuarzo y feldespato potásico. Estas inclusiones son de tamaño y aspecto variables (Tabla 1); el aspecto subanguloso es el mas frecuente, si bien hay muestras con inclusiones angulares (M3, M4, M5 y M13) y prismáticas (M6, M14, M21), siendo de resaltar la acumulación de cristales prismáticos de tamaño inferior a 10 µm en la muestra M6 lo que le confiere un patrón característico.

La inclusión de pequeños aglomerados y de cristales dispersos de casiterita se observa en todas las muestras producidas antes del siglo XVII; a partir de esta fecha no se utiliza estaño como opacificante del vidriado, o al menos se detecta una reducción muy significativa (Tabla 1); estos resultados deducidos de las observaciones de las imágenes de electrones retrodispersados coinciden con las bajas concentraciones de SnO₂ medidas por PIXE en las muestras posteriores a 1600 (ver más adelante); este cambio en el uso de estaño está justificado por las dificultades de abastecimiento de un metal estratégico que era necesario importar en un periodo de intensos conflictos (Sanchez 1989; Nicolau 1987).

Entre la superficie irregular de la pasta cerámica y el vidriado no se observa interfase de reacción; solo las cerámicas mas antiguas M1 y M2,

producidas entre 1300 y 1350 d. C. presentan una delgada capa de reacción de menos de 5 µm de espesor; de la ausencia de dicha interfase de reacción se infiere la doble cocción, de la pasta cerámica y del vidriado; esta práctica es la misma que se observa en general en la mayoría de la producciones de lustre islámico.

Las texturas globulares de alteración de los vidriados se evidencian en la imágenes de electrones retrodispersados de las muestras M15 y M19 (Figura 2), observándose que con distintos niveles de intensidad, hay una pérdida progresiva de Pb desde la interfase con la pasta cerámica.

Los análisis PIXE se realizaron directamente en los vidriados de las caras interior y exterior de cada fragmento. Los rangos de composición química, sus concentraciones promedio y desviaciones típicas se indican en la Tabla 2, e incluye además los resultados medidos por PIXE de la composición de los vidriados de cerámicas de lustre producidas en Sevilla durante el siglo XVI (Polvorinos *et al.*), los de los platos del siglo XV-XVI del “Musée du Moyen-Âge” en Paris (Chabanne *et al.* 2007 y 2008) y los obtenidos por XRF de cerámicas de lustre de Patena de los siglos XIV - XV (Molera *et al.* 1997).

Los componentes principales de los vidriados son SiO₂, PbO y K₂O, tratándose por tanto de vidriados plumbo-alcálinos. La identificación de

	Manises Media $\pm \sigma$	Manises Mínimo	Manises Máximo	Sevilla Media $\pm \sigma$	Museo du Moyen-âge	Paterna Valencia
Na ₂ O	0.50 \pm 0.24	0.14	1.32	0.87 \pm 0.44	0.9 \pm 0.3	0.62 \pm 0.11
MgO	0.39 \pm 0.14	0.11	0.69	0.49 \pm 0.19	0.1	0.16 \pm 0.01
Al ₂ O ₃	2.55 \pm 0.77	1.35	4.31	2.5 \pm 0.42	1.6 \pm 0.5	2.77 \pm 0.18
SiO ₂	49.9 \pm 5.63	38.86	61.83	49 \pm 4.1	48.5 \pm 7.4	51.85 \pm 2.04
K ₂ O	5.51 \pm 1.39	2.81	8.36	4.1 \pm 1.05	4.8 \pm 1	6.49 \pm 0.97
CaO	2.26 \pm 1.09	0.81	6.25	2.8 \pm 0.87	2 \pm 0.8	2.33 \pm 0.26
MnO ₂	0.01 \pm 0.007	0.000	0.028	0.03 \pm 0.004	0.01	
Fe ₂ O ₃	0.33 \pm 0.098	0.169	0.59	0.52 \pm 0.07	0.18 \pm 0.04	0.29 \pm 0.16
CoO	0.004 \pm 0.004	0.000	0.039	0.004 \pm 0.002	0.005	
NiO	0.01 \pm 0.004	0.003	0.038	0.013 \pm 0.002	0.01	
CuO	0.06 \pm 0.03	0.017	0.178	0.1 \pm 0.05	0.08	
SnO ₂	5.22 \pm 3.10	0.000	11.9	8 \pm 1.26	4.7 \pm 1.6	5 – 8
PbO	32.27 \pm 6.09	17.82	44.0	33.5 \pm 3.6	36.4 \pm 6.6	33.8 \pm 0.79

Tabla 2. Composición media, desviación estandar (σ), máximo y mínimo de vidriados de Manises correspondiente a la media de 3 a 5 puntos medidos por PIXE en cada muestra. Las concentraciones en % en peso de los óxidos. Se incluyen también la composición media y σ medidos por PIXE de los vidriados de cerámicas de lustre producidas en Sevilla durante el siglo XVI (Polvorinos y col. en prensa), los de los platos del siglo XV-XVI del “Musée du Moyen-Âge” en Paris (Chabanne *et al.* 2007, 2008) y los obtenidos por XRF de cerámicas de lustre del Testar del Moli de Patena de los siglos XIV-XV (Molera *et al.* 1997).

concentraciones extremas de PbO, K₂O y SnO₂ de algunas muestras y la evidencia de alteraciones de los vidriados han permitido la exclusión en los análisis sucesivos.

Los bajos contenidos y dispersiones de Al₂O₃, Fe₂O₃ y MnO (Tabla 2) indican la utilización de arenas bastante puras con muy bajos contenidos en fases distintas al cuarzo, y de una limpieza constante en todo el periodo de producción; el mantenimiento de la buena calidad de las arenas es comprensible dado su suministro local y el sistema centralizado de aprovisionamiento de materias primas en la organización del trabajo de los ceramistas de Manises (Nicolau 1987).

Las fusión de dicha arena con una mezcla de plomo y sales alcalinas ricas en K₂O constituye la base de las fritas; si bien no existe evidencia documental del uso de fuentes específicas de álcalis, la producción de cenizas de plantas tales como la barrilla, que acumulan sales sódico-potásicas, han constituido un recurso muy importante durante siglos en áreas próximas; la adición de carbonato potásico extraído de la purificación de las cenizas de

platas adaptadas a medios salinos es plausible si consideramos además la relación comercial intensa de los productores de cerámicas y la intensa producción y comercio textil de Valencia en este periodo (Nicolau 1987 y López 1985). Es bien conocida la utilización de dichos compuestos en la producción de alumbre, producto imprescindible en el proceso de tinción textil.

La evidencia de adición de K₂O a los vidriados se puede deducir de los bajos contenidos en Al₂O₃; la presencia de pequeñas cantidades de feldespato-K en las arenas solo justifica un escaso porcentaje del total de potasio presente si consideramos la relación Al₂O₃/K₂O próxima a 1.1 en dicha fase mineral; substrayendo del potasio total del vidriado el debido al feldespato-K las concentraciones en K₂O del fundente alcanza hasta el 6% lo que evidencia la adición intencional de este componente. El origen salino de este fundente puede además justificarse por la relación lineal que presentan con el Na₂O.

La relación inversa lineal de los fundentes plomo y potasio (Figura 3) es similar a la obser-

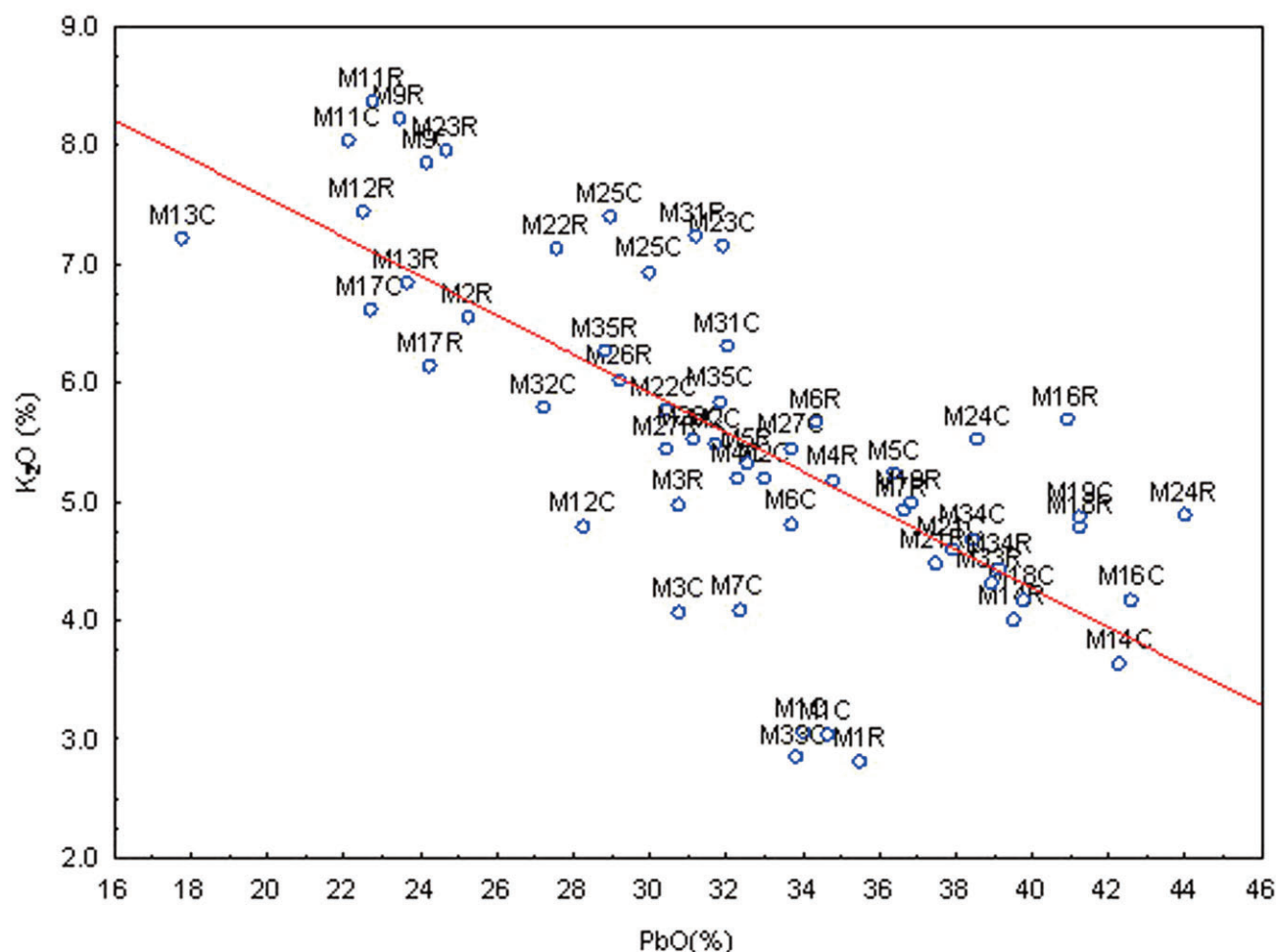


Fig. 3. Concentraciones de plomo frente a potasio en el vidrio de las cerámicas de Manises en las caras interna (MxxC) y externa (MxxR).

vada en las cerámicas con lustre de Sevilla (Polvorinos *et al.* en prensa) y sugiere que los ceramistas de Manises aplicasen recetas controladas para producir el vidriado a temperaturas suficientemente bajas optimizando las cantidades de plomo y potasio a utilizar. No se ha detectado tendencias temporales significativas en las concentraciones en plomo de los vidriados, lo cual sugiere que la disponibilidad de este recurso no impuso limitaciones a la calidad del vidriado requerido.

Los contenidos en CaO , MgO y Fe_2O_3 están fuertemente correlacionados entre sí, no observándose relación alguna con los demás constituyentes del vidriado lo que sugiere su presencia en fases carbonatadas minoritarias.

Respecto al contenido en SnO_2 , no se observan diferencias en las composiciones medidas en

las caras interna y externa de los vidriados, y muestra una tendencia general a reducir su concentración con el tiempo (Figura 4); entre 1300 y 1375 d. C. se observa una reducción a la mitad de la concentración de SnO_2 , de un 12% a un 6%; entre 1430 y 1590 hay una tendencia lenta pero continua en la reducción, y a partir de 1600 se deja de añadir Sn al vidriado; de nuevo a partir del siglo XVIII se vuelve a utilizar SnO_2 en cantidades inferiores al 4%.

Es interesante resaltar que mientras el estaño de los vidriados decrece y cae a valores muy bajos alrededor de 1600, el de plomo se mantiene en valores altos (25 a 44 % PbO) hasta el final de la producción en el siglo XVIII.

La inestabilidad en el suministro de estaño alrededor de 1600 está ampliamente documen-

Objetos	Capa sup. (nm)	Gradiente			Capa principal			Gradiente		
		(nm)	Cu (at.%)	Ag (at.%)	(nm)	Cu (at.%)	Ag (at.%)	(nm)	Cu (at.%)	Ag (at.%)
M1- (1300-1350)										
M1-dorado-int					71	1	2			
M1-dorado-ext					71	0	2			
M2- (1300-1350)										
M2-dorado-int					85	0	1	114	0	1
M2-rojo-ext					284	5	1	142	3	0
CL2120 (end 14 th cent.)										
CL2120 marrón					107	05-ene	10-mar			
CL2120 marrón on azul					100	3	08-ene			
CL2120 claro					35-43	05-oct	10	0-128	0-0.5	0-2
M4- (1375-1410)										
M4-int					28	10	5	156	3	0,9
M4-ext		28	2	2	156	5	0,3			
M5- (1375-1410)										
M5-int					14 - 142	35 - 12	13-mar	284	03-feb	0,5-0,2
M5-ext					284	3	0			
M6- (1375-1410)										
M6-int					142	02-ene	01-mar			
CL2119 (end 14 th cent.)										
CL2119 claro					43-284	02-abr	2-6.5	0-85	0-2	
M31- (1410-1440)										
M31-int					284	5	0			
M31-ext					242	4	1			
M32- (1430-1470)										
M32-int					213	2	0,5	213	1	0
CL2777 (middle-15 th cent.)										
CL2777 claro					77-100	1.5-8	2.7-4.5			
CL2777 oscuro					64-100	oct-16	5-6.2			
M13- (1440-1475)										
M13-int	0				142 - 213	08-abr	02-ene	142	2	0
M33- (1450-1475)										
M33-int	14				128	0	3			
M15- (1460-1490)										
M15-int					28 - 312	20-abr	05-feb	426	3	0,5
M7- (1470-1500)										
M7-int					14	40	20	142	5	2
M7-ext					99	2	3			
M9- (1470-1500)										
M9-int					14 - 142	07-jul	20-feb	284	3	1
M10- (1470-1500)										
M10-int					114	15	0	355	6	0
M11- (1470-1500)										
M11-int					213	2	1,5			
M11-int					28	3	10	185	3	1
M12- (1470-1500)										
M12-int		28	0	0,5	71	10	2	142	5	0,3
M14- (1470-1500)										
M14-int					142	8	3			
M14-ext					142	12	5			
CL2241 (end 15 th cent.)										
CL2241 claro		300	-	1.1	90	5	11	160		02-may
CL2241 oscuro		110	5	2	60	22	16	160	05-dic	02-may
CL1686 (end 15 th cent.)										
CL1686 amarillo					71-156	04-sep	02-nov			
CL1686 amarillo en azul					128	2	02-jul			
CL1686 rojo					71	oct-13	05-jul			
M8- (1480-1510)										
M8-int					28 - 213	10-jul	12-feb	142	3	1

Tabla 3. Resumen de las simulaciones de los espectros RBS de todas las muestras. Se incluyen los resultados de los objetos del Museo Cluny (Chabanne *et al.* 2007 and 2008) referenciados como "CLxxxx".

Objetos	Capa sup. (nm)	Gradiente			Capa principal			Gradiente		
		(nm)	Cu (at.%)	Ag (at.%)	(nm)	Cu (at.%)	Ag (at.%)	(nm)	Cu (at.%)	Ag (at.%)
M34- (1500-1525)										
M34-int					14	0	20	43	0	3
M16- (1490-1550)										
M16-int					114	6	4	57	5	3
M16-ext					14	25	10	27	5	2
CL9622 (1 st ¼ 16 th cent.)										
CL 9622 rojo-marrón	150				57-80	20-25	ago-14			
M35- (1525-1575)										
M35-int	71				128	8	2	182	3	0
CL9617 (half 16 th cent.)										
CL9617 rojo-marrón	60-64				64-100	20-27	07-ago	0-50	0-9	0-0.9
M18- (1550-1610)										
M18-int					170	5	2	454	2	1-0
M18-ext					170	1	0,5			
M19- (1550-1610)										
M19-int					85	6	1,7	85	0	1
M19-ext					85	6	1,7	85	2	1
M20- (1550-1610)										
M20-int					142	8	2			
M20-ext					142	8	2	185	4	0
M17- (1590-1650)										
M17-int-					43 - 114	10-ago	0 - 1,7	142	3	0,4
M21- (1650-1690)										
M21-int	99				170	10	0	284	4	0
M22- (1680-1750)										
M22-int-	43				199	10	1	284	04-feb	0
M23- (1680-1750)										
M23-int					28	20	0	185	8	2
M24- (1680-1750)										
M24-int					170	15	1	142	3	0,5
M24-ext					170	8	1			
M25- (1730-1790)										
M25-int-					199	10	0	284	04-feb	0
M26- (1730-1790)										
M26-int-	57				114	20	0	284	08-abr	0
M27- (1730-1790)										
M27-int					213	8	1	426	2	1-0
M27-ext					213	8	1,5	213	2	1
CL1985 (17-18 th cent.?)										
CL1985 marrón	24-28				78-85	25-42	04-jul			
CL9623 (18 th cent.)										
CL9623 cobrizo					71	oct-40	03-sep	114	1-4.5	1-1.5
CL9596 (18 th cent.)										
CL9596 cobrizo	14-21	21-28	0-25	08-oct	85-114	25-42	08-oct	185-710	03-oct	01-may
M28- (1450-2007)										
M28-int	43				142	3,5	0			

Tabla 3. Resumen de las simulaciones de los espectros RBS de todas las muestras. Se incluyen los resultados de los objetos del Museo Cluny (Chabanne *et al.* 2007 and 2008) referenciados como “CLxxxx”.

tado (Nicolau 1987); la reducida producción local (Sanchez 1989) y las dificultades en las importaciones de este metal en una época de conflictos son las causas mas probables del cambio tecnológico apuntado; también se ha sugerido, que además del argumento económico este cambio en la formulación del vidriado podría deberse a razones estéticas, que podrían estar relacionadas con el cambio en el color de los lustres.

Composición y estructura de lustres

El procedimiento de análisis no destructivo RBS da información sobre la distribución las partículas metálicas Cu y /o Ag bajo la superficie del lustre. La presencia de capas de Cu y Ag se manifiesta en la aparición de dos picos en el espectro RBS del lustre (Figura 5) (Polvorinos del Río *et al.* 2006; Hélary *et al.* 2005; Padeletti *et al.* 2006; Cha-

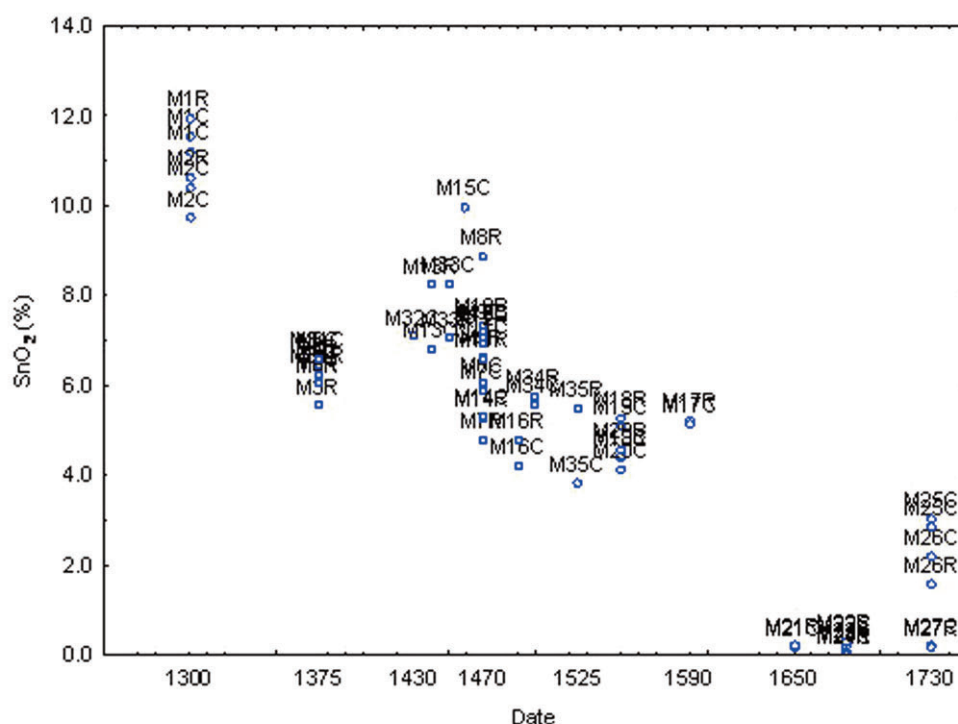


Fig. 4. Tendencia temporal del contenido en SnO₂ de los vidriados blancos de las cerámicas Manises medidos en las caras interior (MxxC) y exterior (MxxR).

banne *et al.* 2008). Con el objeto de obtener información cuantitativa de los perfiles de concentración se utiliza la simulación SIMNRA (Mayer 1997) para ajustar los espectros RBS.

La estructura de los lustres se describe por una sucesión de capas, que pueden no siempre estar presentes en su totalidad:

- Una capa externa de vidriado sin cobre o plata.
- Un conjunto de capas que describen un gradiente de concentración de cobre y/o plata.
- Un “capa principal” conteniendo las cantidades máximas de cobre y/o plata.
- De nuevo otro conjunto de capas con gradientes de concentración de cobre y/o plata que se extiende hasta el sustrato del vidriado exento de metal.

En la tabla 3 se indican por orden cronológico los resultados de la simulación de los 46 espectros RBS medidos con el acelerador en las caras interior y exterior de las cerámicas de Manises, así

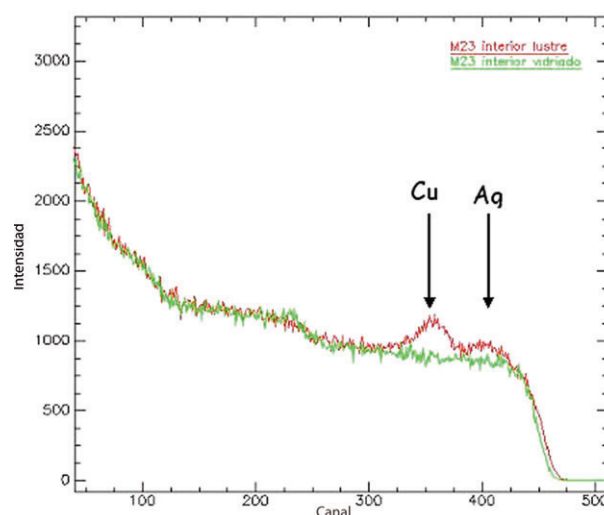


Fig. 5. Espectros RBS medidos en la el lustre y vidriado blanco de la cara interior de la cerámica M23. Los picos de Cu y Ag del lustre se superponen al espectro de un vidriado bien conservado.

como los resultados publicados de los platos del Museo de Cluny (Chabanne *et al.* 2007 y 2008) que tienen las siglas CL. El resumen de los espesores de capas sucesivas y los contenidos en cobre y plata expresados en %at de cada capa, la fecha de elaboración de cada fragmento y la descripción del color con luz difusa se indican en la Tabla 3.

Si bien las tablas facilitan la comparación entre observaciones microestructurales o la interpretación de la correlación entre el color de un lustre con su contenido en nanopartículas de Cu y/o Ag, para evidenciar la evolución temporal de los posibles cambios tecnológicos durante el periodo investigado se han calculado distintos parámetros para su evaluación.

El espesor de la capa superficial externa sin cobre ni plata es un parámetro útil para discriminar producciones de lustres (Padeletti *et al.* 2006; Perez-Arantegui *et al.* 2001; Hélyar *et al.* 2005). En casi todos los lustres producidos en Manises, al menos los fechados antes de 1500, la capa superficial sin metal es ausente, lo cual se observa en las imágenes de alta resolución de algunos especímenes; las imágenes de la muestra M15 (Figura 6) indican que las nanopartículas de metal están en contacto directo con la capa superficial, de acuerdo con el resultado de la simulación RBS; es de señalar que este parámetro es discriminante de los lustres de las majolicas italianas, cuya producción comienza a mediados del siglo XV inspirados en los ceramistas españoles (Caigher-Smith 1985), y que están cubiertos por una fina capa superficial libre de partículas metálicas, algunas veces del orden de pocas decenas de nanómetros (Padeletti *et al.* 2006). A partir del siglo XVI la capa superficial exenta de metales aparece en la estructura de algunos lustres producidos en Manises.

Un parámetro que indirectamente puede dar información sobre la temperatura y tiempo de cocción del lustre es el espesor total del lustre, es decir la suma del espesor de todas las capas con cobre y/o plata más el de la capa superficial externa.

Los contenidos totales en cobre y en plata acumulan la cantidad de cada elemento contenido en todas las capas (expresada en at.cm^{-2}), y es un parámetro representativo de la composición de la mezcla aplicada por el ceramista para obtener el lustre.

Las fracciones en volumen del cobre y la plata total expresan los volúmenes promedio de cobre y plata sobre el espesor total del lustre, y son parámetros que resultan de la combinación de los dos parámetros precedentes, y se calculan considerando que ambos elementos están en forma metálica.

Las propiedades de los lustres son especialmente constantes en todo el periodo de producción si consideramos el espesor total y los contenidos totales en cobre y plata de los lustres. Solo los primeros lustres, producidos alrededor de 1300, tienen un espesor y contenido metálicos ligeramente inferiores al resto, aunque este resultado debe tomarse con prevención. Respecto a las fracciones en volumen de los metales en los lustres, se observa que a partir de 1600 se incrementa la de cobre y disminuye la de plata.

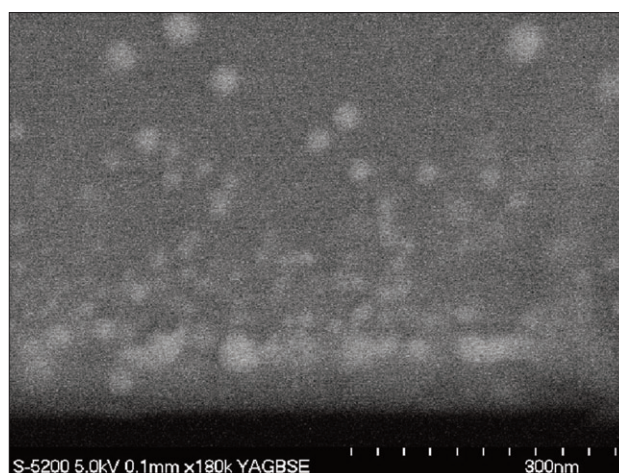
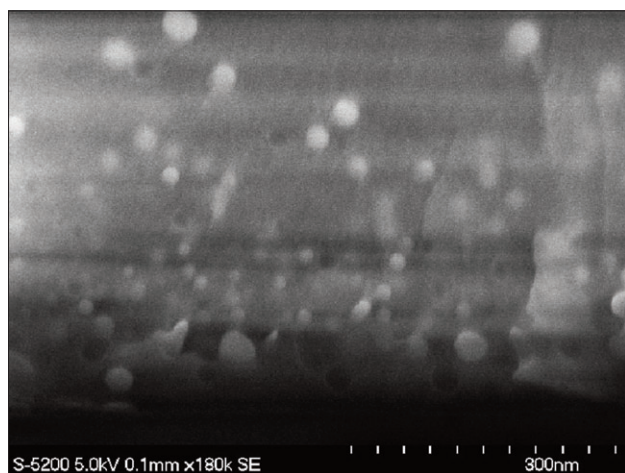


Fig. 6. Imágenes SEM-FEG de electrones secundarios (izquierda) y retrodispersados (derecha) del lustre de la muestra M15. Sobre el gris del vidriado se observan en gris claro las nanopartículas de lustre. En la imagen de la izquierda se observan los huecos esféricos dejados por nanopartículas de Cu/Ag.).

Este mismo resultado se observa si se realiza el cálculo del cociente del volumen de cobre sobre plata depositados en la capa principal del lustre, parámetro que puede dar información sobre de la intención del ceramista de dar una determinada coloración al lustre. Se confirma que la relación Cu/Ag se incrementa considerablemente al comienzo del siglo XVII como consecuencia de un incremento importante en el contenido en cobre y la disminución en plata en la capa principal, lo cual está unido a la evolución sistemática hacia un color más rojizo del lustre. Contrariamente a lo que se sugiere en la literatura (Caigher-Smith 1985), la plata no desaparece completamente de las recetas de lustre en esta fecha. Es interesante mencionar que la aparición de este nuevo aspecto cobrizo de los lustres coincide con la desaparición del estaño en la formulación del vidriado; como consecuencia se producen vidriados mas transparentes por lo que el color beige de la pasta es más visible bajo el lustre.

Los cambios tecnológicos descritos, que se detectan desde el comienzo del siglo XVII no pueden desligarse de la orden de expulsión de los moriscos y sea probablemente una manifestación de los cambios sociales que supuso dicho episodio en la historia de Manises.

IV. CONCLUSIONES

Las lozas doradas producidas en Manises tienen un conjunto de propiedades que se mantienen constantes en todo el intervalo temporal de su producción, así como ciertos cambios tecnológicos que afectan tanto a los vidriados como a los lustres.

Respecto a los vidriados, la composición de la frita a base de plomo y potasio, así como la buena calidad de arenas utilizadas se mantienen durante todo periodo de producción. La adición de estaño como opacificante marca una tendencia ge-

neral a reducirse desde el comienzo de la producción, llegando a desaparecer de los vidriados en 1600; este cambio va unido de forma simultánea a la utilización de capas de vidrio mas espesas y con el aumento del tamaño de las burbujas e inclusiones en los vidriados, probablemente para compensar la mayor transparencia provocada por la falta de casiterita en el vidriado.

Las propiedades de los lustres son especialmente constantes en todo el periodo de producción. La ausencia de la capa superficial exenta de cobre y plata en los lustres de Manises es uno de sus parámetros característicos al menos para los lustres producidos antes de 1500, y es un parámetro discriminante de esta producción respecto a las majolicas italianas.

Tanto sobre el espesor total del lustre como en la capa principal se observa un incremento relativo en al relación Cu/Ag desde el inicio del siglo XVII debido al incremento del contenido en cobre y a la disminución de plata; la evolución sistemática hacia un color más rojizo de los lustres a partir de esta fecha está asociada también a la reducción en el contenido en estaño de los vidriados.

Del análisis realizado se concluye que en fechas próximas a 1600 se introducen cambios tecnológicos importantes en la producción de la loza dorada de Manises, cuya influencia en la estructura y la composición del vidriado y lustres se ha descrito.

AGRADECIMIENTOS

Para la realización de este trabajo se ha recibido financiación parcial a través de EU-ARTECH (Access, Research and Technology for the conservation of the European Cultural Heritage, Sixth Framework Programme, European Union), contrato RII3-CT-2004-506171.

BIBLIOGRAFÍA

- CHABANNE, D.; BOUQUILLON, A. y AUCOUTURIER, M., 2007: "Analyses et comparaison". *Dectot X*: 16-27.
- CHABANNE, D.; BOUQUILLON, A.; AUCOUTURIER, M.; DECOTOT, X. y PADELETTI, G. 2008: "Physico-chemical analyses of hispano-moresque lustred ceramics: a precursor of Italian majolica?". *Applied Physics. A* 92: 11-18.
- CAIGHER-SMITH, A. 1985: *Lustre Pottery: Technique, Tradition and Innovation in Islam and the Western World*. Faber & Faber, London, UK.
- HÉLARY, D., DARQUE CERETTI, E. y AUCOUTURIER M. 2005: "Contemporary golden-like lusters on ceramics : morphological, chemical and structural properties". *Journal of the American Ceramic Society* 88: 3218-3221.
- KINGERY, W.D. y VANDIVER, P.B. 1986: *An islamic lusterware from Kashan, Ceramic Masterpieces*. The Free Press, New York.
- LÓPEZ, P. 1985: *Los orígenes de la cerámica de Manises y Paterna (1285-1335)*. Ed. Ateneu Cultural I Recreatiu Cant I Fum. Valencia.
- MASON, R.B. y TITE, M.S. 1997: "The beginnings of tin-opacification of pottery glazes". *Archaeometry* 39 (1): 41-58.
- MAYER, M. 1997-1998: "SIMNRA" © Max-Planck-Institut für Metallphysik. <http://www.rzg.mpg.de/>
- MOLERA, J.; VENDRELL-SAZ, M.; GARCIA-VALLES, M. y PRADELL, T. 1997: "La tecnología de la cerámica islámica y mudéjar". *Caesaraugusta* 73:15-41.
- MOLERA, J.; VENDRELL-SAZ, M.; y PEREZ-ARANTEGUI, J. 2001: "Chemical and textural characterization of tin glazes in Islamic ceramics from Eastern Spain". *Journal of Archaeological Sciences* 28: 331-340.
- NICOLAU BAUZA, J. 1987: *Páginas de la historia de Manises (s. XIV a XVIII)*. Ed. Ateneu Cultural I Recreatiu Cant I Fum. Valencia.
- PADELETTI, G.; INGO, G.M.; BOUQUILLON. A.; PAGES CAMAGNA, S.; AUCOUTURIER, M.; ROEHRS, S. y FERMO, P., 2006: "First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques". *Applied Physics. A* 83: 475-483.
- PADOVANI, S.; PUZZOVIO, D.; SADA, C.; MAZZOLDI, P.; BORGIA, I.; SGAMELOTTI, A.; BRUNETTI, B.G.; CARTECHINI, L.; D'ACAPITO, F.; MAURIZIO, C.; SHOKOUI, F.; OLIAIY, P.; RAHIGHI, J.; LAMEHI RACHTI, M. y PANTOS, E. 2006: "XAFS study of copper and silver nanoparticles in glazes of medieval middle-east lusterware (10th - 13th century)". *Applied Physics. A* 83: 521 - 528.
- PEREZ-ARANTEGUI, J.; MOLERA, J.; LARREA, A.; PRADELL, T.; VENDRELL SAZ, M.; BORGIA, I.; BRUNETTI, B.G.; CARIATTI, F.; FERMO, P.; MELLINI, M.; SGAMELOTTI, A. y VITI, C. 2001: "Luster pottery from the thirteenth century to the sixteenth century: a nanostructured thin metallic film". *Journal of the American Ceramic Society* 84: 442-446.
- POLVORINOS DEL RIO, A.; CASTAING, J. y AUCOUTURIER, M. 2006: "Metallic nanoparticles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS". *Nuclear Instruments and Methods B* 249: 596-600.
- POLVORINOS DEL RIO, A. y CASTAING, J. 2009: "Lustre decorated ceramics from a 15th-16th century production in Seville", *Archaeometry*, in press
- ROQUE, J.; MOLERA, J.; SCIAU, P.; PANTOS, E. y VENDRELL-SAZ, M. 2006: "Copper and silver nanocrystals in lustre lead glazes: development and optical properties". *Journal of the European Ceramic Society* 26: 3813-3824.
- SANCHEZ GÓMEZ, J. 1989: *De minería, metalurgia y comercio de metales*. Ed. Universidad de Salamanca. ISBN: 84-7481-569-X.
- TITE, M. S.; FREESTONE, I.; MASON, R.; MOLERA, J.; VENDRELL-SAZ, M. y WOOD, N. 1998: "Lead glazes in antiquity. Methods of production and reasons for use". *Archaeometry* 40: 241-260.

