

Estudio físico-químico y mineralógico de azulejos del siglo XIII procedentes del Castillo de Tiebas (Navarra)

Iván Ruiz, Iker Arrizabalaga, Marta Gil, Esther Lasheras, Adrián Durán

Departamento de Química, Universidad de Navarra

Introducción

Durante el verano de 2009 se descubrió *in situ* un pavimento de azulejos góticos en la sala norte del Castillo de Tiebas. Por su tipología, son únicos en la Península Ibérica y podrían estar relacionados con la producción francesa de *Carreaux de Pavement* durante los siglos XII - XIV. Los *Carreaux de Pavement* están compuestos por tres estratos: un bizcocho de arcilla excepcionalmente rojiza de unos 2,5 cm de grosor, un engobe blanquecino impreso y una delgada capa superior de vidriado. Su origen, método de fabricación y procedencia de materias primas están siendo determinados mediante distintos métodos químicos (colorimetría, DRX, ATD-TG, FRX, FT-IR-ATR, ICP-MS, digestión ácida, cocción, MO, MP y MEB-EDX). Las muestras analizadas, además de los propios azulejos, han sido arcillas de distintas localizaciones y orígenes, así como otros materiales cerámicos del siglo XIII. Los resultados proporcionan nuevos datos que, junto los arqueológicos e históricos, ayudan a comprender mejor la historia navarra durante la segunda mitad del siglo XIII.

Azulejos del Castillo de Tiebas

Se ha estimado que el pavimento de la sala norte del Castillo de Tiebas estuvo formado por 6.800 ± 500 azulejos ($5,9 \pm 0,4$ t) de los que un 38% eran monocromáticos y un 62% dicromáticos. De todos ellos solo se han recuperado fragmentos de un 34%.

Se han seleccionado muestras de 18 azulejos teniendo en cuenta el número de estratos del azulejo (monocromáticos y dicromáticos), así como el lugar donde fueron hallados: sala norte, ermita de Santa Catalina o en superficie (sin contexto arqueológico); por si alguno de estos factores causan variaciones en su composición o estructura.



Figura 1. Motivos decorativos de los azulejos del castillo de Tiebas (los cuatro últimos son inéditos). Imágenes cedidas por Alberto Paterna.

Cerámicas medievales

También han sido seleccionados materiales cerámicos del mismo castillo y de otros yacimientos de Navarra (Estella, Gorriz-Luzea, Lumbier, Monreal, Pamplona, Rada, Roncesvalles, Tafalla, Tudela, Viana y Zamartze), todos ellos medievales, para analizar si hay similitudes en su composición.

Los materiales son principalmente de uso doméstico, como vasijas vidriadas; o de tipo arquitectónico, como tejas vidriadas y ladrillos.

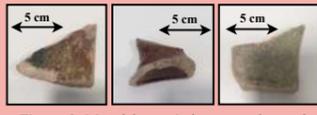


Figura 2. Materiales cerámicos procedentes de Tiebas (izquierda y centro) y Tudela (derecha).

Arcillas

Se han tomado muestras de arcillas de distintos puntos de Navarra y Baja Navarra por si hubieran podido ser extraídas como materia prima para la fabricación de los azulejos.

Las muestras proceden de: los alrededores del castillo, generalmente margas cuaternarias; y de zonas con arcillas especialmente rojizas, como son las arcillas de triásico superior (Oroz-Betelu, Maya, San Juan de Pie de Puerto, Arizkun, Ariztu) o las arcillas de descalcificación (Sierra de Alaiz).

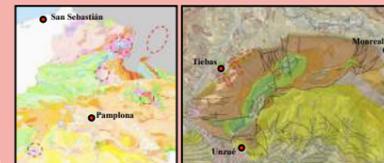


Figura 3. Áreas de obtención de muestras de arcillas.

Azulejos franceses

Se ha revisado la producción bibliográfica francesa sobre *Carreaux de Pavement* y los inventarios de los museos de: París (Louvre y Carnavalet), Reims (Saint-Remi), Troyes, Chalons-en-Champagne, Senlis, Chaumont, Laon y Saint-Dizier en busca de motivos decorativos similares a los del Castillo de Tiebas.

También se han analizado seis muestras de azulejos del Musée des Beaux-Arts et d'Archéologie de Troyes.



Figura 5. De izquierda a derecha: azulejo procedentes de Cosne-sur-Loire, Nizy-le-Comte, abadía de Saint-Remi (Reims), Sorcy-Bauthémont, castillo del Louvre (París), Rue du Cardinal du Lorraine, 5 (Reims), despoblado de Hauzy y de origen desconocido.

Análisis preliminares

Para obtener una primera aproximación de las características de los azulejos y orientar la investigación al estudio de unos materiales u otros, se realizaron análisis mediante FT-IR-ATR y ATD-TG. Los resultados muestran que los azulejos apenas están compuestos por carbonatos, minerales que abundan en el resto de materiales cerámicos y en las arcillas circundantes al castillo. Por el contrario, los minerales silíceos son abundantes.

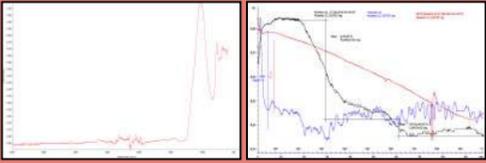


Figura 6. Izquierda: Espectro de absorción infrarroja del bizcocho de la Muestra 21. Obsérvese la ausencia de señal de carbonatos a 1.400 cm^{-1} . Derecha: Curvas ATD-TG del bizcocho de la Muestra 21. Obsérvese que la pérdida de CO_2 procedente de carbonatos es apenas un 0,08% en peso.

Para corroborar los resultados anteriores y determinar los minerales concretos que forman los azulejos se analizaron mediante DRX, observándose presencia de cuarzo, y, en menor proporción, feldespato potásico, mica, hematita y algo de calcita.

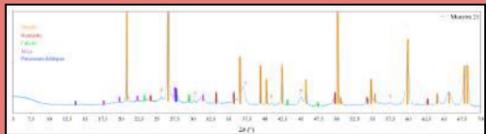


Figura 7. Difractograma del bizcocho de la Muestra 21 (izquierda).

El tono rojizo parece estar causado por la ausencia de calcita (blanquea) y materia orgánica (ennegrece), y por la presencia de hematita.

Caracterización elemental

Puesto que la mayoría de los datos preliminares no son suficientes para determinar la composición y procedencia de los azulejos, se han realizado análisis cuantitativos de elementos mayoritarios (mediante FRX) y elementos traza (mediante ICP-MS) que lo permitan.

Los resultados de FRX muestran que la Arcilla 15 es la más similar a los azulejos de todos los materiales analizados y que los elementos mayoritarios entran dentro del rango de concentraciones de los azulejos.

Azulejos de Tiebas					A-15		F-3	
	Media (n=18)	Des. Est.	Max.	Min.	Media (n=5)	Des. Est.	(n=1)	
SiO_2	70,5%	0,9%	72,4%	69,2%	71%	1%	72,2%	
Al_2O_3	14,6%	0,6%	15,8%	13,8%	14,7%	0,6%	13,9%	
Fe_2O_3	7,4%	0,4%	8,5%	6,8%	7,9%	0,4%	7,8%	
K_2O	2,7%	0,2%	3,1%	2,1%	2,84%	0,07%	1,7%	
CaO	1,5%	0,7%	3,4%	0,8%	1,5%	0,5%	1,0%	
MgO	1,1%	0,1%	1,2%	1,0%	1,0%	0,2%	0,9%	
TiO_2	0,72%	0,04%	0,78%	0,65%	0,69%	0,02%	0,9%	

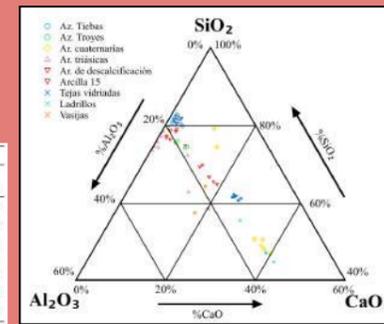


Figura 9. Izquierda: Comparativa de composición en elementos mayoritarios, en % de óxidos, entre los bizcochos de los azulejos de Tiebas, la arcilla 15 y el azulejo Champagnes más similar (F-3). Derecha: Diagrama ternario de todos los materiales analizados.

Los primeros datos de ICP-MS muestran cómo hay ratios elementales que son constantes en los azulejos y no en el resto de materiales. Queda pendiente el análisis de arcillas cocidas (la cocción afecta a la digestión de las muestras) y azulejos champañeses.

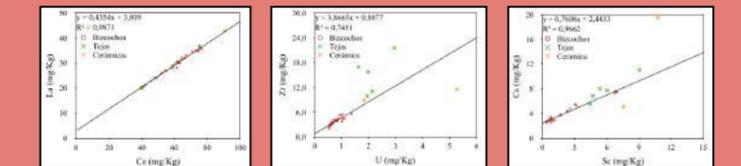


Figura 10. Representación de los ratios de concentración de algunos elementos minoritarios, obtenidos mediante ICP-MS tras digestión ácida. Algunos de ellos se han seleccionado como marcadores característicos de los azulejos de Tiebas. Obsérvese como el ratio Ce/La no discrimina entre materiales de distinto origen y sin embargo los de Zr/U y Cs/Sr sí.

Microscopía

Las técnicas de microscopía (MO, MP y MEB-EDX) permiten la obtención de información del vidriado y del engobe, cuyo análisis es más complejo mediante otras técnicas por su pequeño tamaño.

El vidriado se compone por un fundido de arena o arcilla y óxido de plomo, mientras que la abundancia de Si y Al en el engobe indicaría que está compuesto por caolinita.

En el bizcocho se aprecia una alta proporción de Si y Fe, además de otros elementos como Al, K o Mg. El potasio se concentra en algunas áreas concretas, por lo que probablemente se trate de cristales de feldespato potásico.

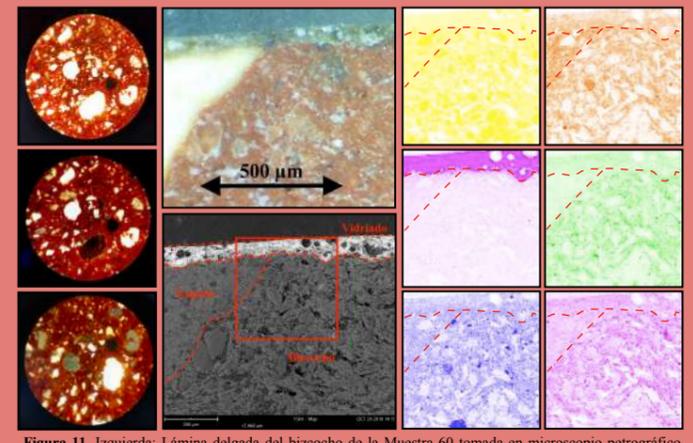


Figura 11. Izquierda: Lámina delgada del bizcocho de la Muestra 60 tomada en microscopio petrográfico (100x), con nicóles paralelos (arriba) y con nicóles cruzados (centro y abajo) con rotación de 0° y 45° . Obsérvese la abundancia de cristales de cuarzo rodeado de una matriz de hematita. Centro: imagen de la estratigrafía de la Muestra 21 (tomada con microscopio óptico (arriba) y con microscopio electrónico de barrido (abajo)). Derecha: distribución de algunos elementos en la región señalada en la imagen de MEB obtenida mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía. Obsérvese la distinta composición de vidriado, engobe y bizcocho.

Arqueología experimental

Durante los análisis se observó que, al atacar con ácido los bizcochos de los azulejos, quedaba un residuo rojizo. Sin embargo, con las arcillas sin cocer, el residuo era blanco. Para estudiar las causas de esta diferencia se han realizado cocciones de pequeños ladrillos de Arcilla 15 a distintos tiempos y temperaturas. Seguidamente, se ha analizado la evolución del color en la cerámica resultante antes y después de una digestión ácida, así como la composición del residuo de digestión resultante.

Los resultados permiten determinar las temperaturas y tiempos de cocción requeridos para la fabricación de los azulejos. Esta información, además de aportar datos sobre la forma de producción en el siglo XIII, podría resultar de utilidad en posibles restauraciones o en la fabricación de réplicas.

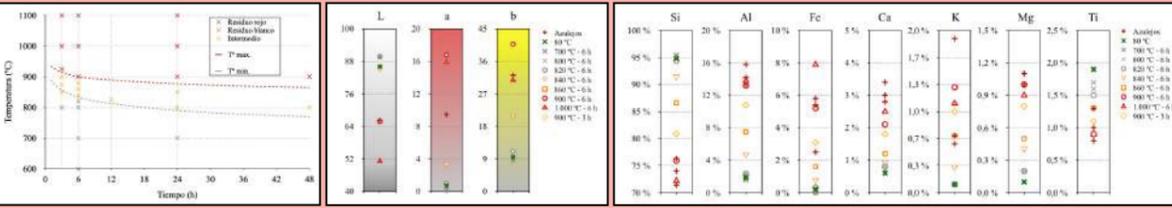


Figura 12. Izquierda: Cocciones de la Arcilla 15 a distintas temperaturas y tiempos. Tras una digestión ácida algunas mantenían el color rojizo (rojo) otras lo iban perdiendo (naranja) y otras lo perdían completamente (gris). En rojo discontinuo temperatura mínima a la que mantienen el color rojizo, en gris discontinuo, temperatura máxima a la que pierden toda la coloración. Centro: evolución del color tras la cocción según temperatura y tiempo, después de la digestión ácida. Derecha: proporción de los elementos mayoritarios tras la digestión ácida de los azulejos y de las cocciones de Arcilla 15.

Primeras conclusiones

- * Se han encontrado un total de 40 yacimientos con elementos decorativos comunes a los azulejos de Tiebas. Estos se encuentran en el entorno de las ciudades de Troyes, Reims y París.
- * No hay diferencias físico-químicas entre los azulejos hallados en la ermita de Santa Catalina, los de la sala norte y los hallados en superficie (sin un contexto arqueológico).
- * De todos los materiales arqueológicos y arcillas analizados, la más similar a los azulejos del Castillo de Tiebas es la Arcilla 15, procedente de un depósito de arcilla hallado en la Sierra de Alaiz a pocos metros del castillo.
- * Los ladrillos estructurales se realizaron probablemente con arcilla de los alrededores del castillo (Arcilla 21).
- * El bizcocho está formado por una arcilla muy rojiza, rica en cuarzo y silicoaluminatos, y con bajo contenido en carbonatos.
- * El vidriado está compuesto principalmente por cuarzo y óxidos de plomo. No aparecen otros fundentes comunes como óxidos de estaño, sodio o potasio.
- * El engobe parece estar compuesto por una arcilla tipo caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).
- * La temperatura que se alcanzó durante la cocción estaría alrededor de 850°C (para 24 h) o 825°C (para 48 h).

Bibliografía

1. Norton C. Carreaux De Pavement Du Moyen Age Et De La Renaissance: Collections Du Musée Carnavalet. 1992.
2. Mayer J, Garrigou P. Pavement. Carreaux de sol en Champagne au Moyen-Age et à la renaissance. Editions du Patrimoine. 2000; Vol. 4; n° 158; pp. 393-394.
3. Ben Amara A, Gourdon-Platel N, Bechtel F, Schvoerer M, Bon P. Carreaux glaçurés provenant d'un château du Duc de Berry (Mehun-sur-Yèvre, fin XIV siècle): recherche d'indices techniques. ArcheoSciences. 2005; n° 29; pp. 21-34.
4. Cicuttini B, Merat A, Ben Amara A, Bechtel F. Etude stylistique et technologique des carreaux de pavement du château de Lormont (Gironde, XIII - XIV siècles). Actes du 4ème Congrès international d'Archéologie Médiévale et Moderne. 2007; n° 3.
5. Ramos M. Descubrimiento de un pavimento de baldosas decoradas en el castillo-palacio de Tiebas. Trabajos de Arqueología de Navarra. 2009; n° 21; pp. 317-324.
6. Martínez D, Ruiz FJ, Vallejo JM. Algunas consideraciones en torno a unas baldosas góticas decoradas y vidriadas aparecidas en la ermita de Santa Catalina en Tiebas (Navarra). Trabajos de Arqueología Navarra. 2011; n° 23; pp. 141-160.
7. Garofano I, Robador MD, Pérez-Rodríguez JL, Castaing J, Pacheco C, Durán A. Ceramics from the Alcazar Palace in Seville (Spain) dated between the 11th and 15th centuries: Compositions, technological features and degradation processes. Journal of the European Ceramic Society. 2015; Vol. 35; pp. 4307-4319.
8. Miras A, Galán E, González I, Romero A, Martín D. Mineralogical evolution of ceramic clays during heating. An ex/situ X-ray diffraction method comparison study. Applied Clay Science. 2018; n° 161; pp. 176-183.

Agradecimientos

La investigación cuenta con el respaldo del Departamento de Química de la Universidad de Navarra, el Ayuntamiento de Tiebas - Muruarte de Reta, la Fundación Sierra de Alaiz, el Musée des Beaux-Arts et d'Archéologie de Troyes y la Sección de Registro, Bienes Muebles y Arqueología del Gobierno de Navarra.

Los autores agradecen los trabajos realizados por Cristina Luzuriaga, Ayudante de Investigación del Departamento de Química de la Universidad de Navarra.