

Primeros análisis químicos y espectroscópicos de la cerámica gris

José Ignacio PADILLA

Résumé. La céramique grise provenant des fouilles effectuées au monastère de Sant Pere de Grau d'Escales (Montmajor, province de Barcelone) a fait l'objet d'une recherche expérimentale en laboratoire, précédée d'un examen des caractéristiques visuelles des céramiques ayant permis de distinguer six principaux types de pâte. On a effectué sur quelques-unes de ces pâtes des analyses chimiques dont les résultats ont été recoupés par des mesures en spectrographie X. Les résultats de ces études font l'objet d'une discussion.

Las cerámicas grises medievales constituyen un fenómeno generalizado en todo el Occidente. En España, la mayor parte de las estaciones arqueológicas de los reinos cristianos ofrecen este tipo de materiales.

La continuidad y evolución de la cerámica gris desde el siglo IX al XIV ha sido constatada, al menos en el área catalana, a través de las numerosas prospecciones arqueológicas dirigidas por don Alberto del Castillo y don Manuel Riu (1).

Esta cerámica popular que en Cataluña vuelve a resurgir en los siglos XVII y XVIII para continuar hasta nuestros días, no ha sido objeto de estudio de forma sistemática. Carecemos, por consiguiente, de tablas precisas sobre sus formas, pastas, motivos decorativos, etc.

Sin embargo, la tipología de los productos grises, sus paralelismos y evolución son, en la actualidad, estudiados por parte de arqueólogos de distintos centros europeos.

Dentro de esta corriente, hemos dedicado dos años al estudio de los materiales grises procedentes de las excavaciones efectuadas en el monasterio de Sant Pere de Grau d'Escales (municipio de Montmajor, provincia de Barcelona) de 1962 a 1967, bajo la dirección del profesor Alberto del Castillo (†), creador de la escuela de arqueología medieval catalana (2).

(1) Debemos señalar, así mismo, que los diversos estudios del doctor Riu, dedicados a este tema, abogan en favor de esta continuidad. No exponemos dicha bibliografía debido a las limitaciones de espacio.

(2) En mayo del presente año hemos presentado la memoria de Licenciatura, bajo el título de: « Estudio e inventario de la cerámica gris del monasterio de Sant Pere de Grau d'Escales ».

Dicha labor, aún no completa en su totalidad, ha permitido obtener ciertos resultados provisionales, algunos de los cuales son expuestos a continuación.

I. El análisis de las cerámicas grises por métodos químicos y físicos.

Después de haber realizado el examen externo del producto de la excavación del citado monasterio (3), se procedió al análisis interno de algunas de las pastas-tipo.

Tras haber seleccionado cuidadosamente dos muestrarios, que componían un abanico de los principales tipos cerámicos, los proporcionamos a dos expertos químicos, para que analizaran por dos métodos diferentes la estructura de las pastas.

De este modo, don Eugenio Ugarte procedió a estudiar las muestras mediante un método químico. Mientras que el otro muestrario fue analizado cuantitativamente a través de métodos físicos, por don Luis Eguia, utilizando para ello un espectroscopio de rayos X.

Los tipos a los que pertenecían las muestras, que se analizaron, son los siguientes:

- a) Pasta gris-negra, poco fina, con mucho desgranante de cuarzo, y con engobes en ambas superficies (negro-mate). Las vasijas, que pertenecen a este tipo, presentan irregularidades en las caras

(3) Los materiales cerámico-grises de las cuatro primeras campañas de excavación del dicho monasterio constituyen un conjunto (64 % del total de elementos recuperados) de gran interés, tanto por su importancia, como por su número (más de dos millares de fragmentos), que han requerido un detenido estudio.

y retoques manuales. Cochura deficiente y reductora. El grosor oscila de 6 a 8 milímetros. Debe situarse cronológicamente a finales del siglo X o comienzos del XI, en el citado yacimiento.

- b) Pasta gris-parda, generalmente porosa, con mordiente abundante de cuarzo y en ocasiones algunas micas, de dimensiones medias a pequeñas. Se utiliza normalmente el engobe, en ambas caras, de tonalidad negro-humo. Retoques manuales y superficies poco finas. El grosor medio es de 6 a 7 milímetros. Siglos XI y XII.
- c) Pasta de tonos sepías (sienas naturales), con desgrasante de cuarzo blanco, de tamaño pequeño, y engobes parduzcos. De cochura algo mejor que las precedentes y superficies más afinadas. Debe corresponder a mediados del siglo XII.
- d) Bizcochados. Designamos con esta denominación a un tipo, que presenta una estructura a modo de bizcocho, de pasta gris-parda al interior y siena tostada, algo rojiza, por sus dos caras externa e interna. Poco fina y con bastante mordiente de cuarzo, de dimensiones pequeñas. Cochura regular. Grosor medio de 6 a 7 milímetros. Siglo XII.
- e) Pasta gris-pálida, con desgrasantes bien triturados y cochura compacta. Superficies afinadas y uniformes de fractura esquistosa. El grosor de la pasta oscila entre 4 y 6 milímetros, siendo el mordiente de cuarzo poco visible por hallarse muy molido. Siglo XIII y XIV.
- f) Pasta gris-plomo, con mordiente muy molido y cochura compacta. Puede presentar afinamiento de las superficies externas y huellas de escobillado interior. En ocasiones se observa diferencias en su cochura y en la composición de la pasta. El grosor medio se halla alrededor de 5 a 6 milímetros. Se inscribe claramente en los siglos XIII y XIV.

Estos tipos no constituyen la totalidad de la gama tipológica, que el estudio externo ha permitido discernir en el conjunto de materiales grises de la citada excavación; pero éstos son los más representativos.

No pretendemos una caracterización química definitiva de los tipos expuestos, ya que la misma requeriría muchos y más complejos análisis.

Sin embargo, presentamos estos resultados como un avance dentro del amplio campo que queda por desarrollar en la determinación de los distintos tipos de cerámica gris.

II. Resultado del análisis químico.

Muestra n° 1 :

Tipo B. Pasta Gris-parda.

SiO ₂	62,7 %
Al ₂ O ₃	17,5 %

Fe ₂ O ₃	4,9 %
CaO	1,52 %
MgO	0,8 %
N.D.	12,58 %

Muestra n° 2 :

Tipo C. Pasta Tonos sepías.

SiO ₂	65,2 %
Al ₂ O ₃	15,2 %
Fe ₂ O ₃	5,0 %
CaO	3,9 %
MgO	0,8 %
N.D.	9,9 %

Muestra n° 3 :

Tipo E. Pasta Gris-pálida.

SiO ₂	63,2 %
Al ₂ O ₃	20,8 %
Fe ₂ O ₃	6,2 %
CaO	1,2 %
MgO	0,8 %
N.D.	7,8 %

Muestra n° 4 :

Tipo E (bis). Pasta Gris-pálida.

SiO ₂	61,0 %
Al ₂ O ₃	18,2 %
Fe ₂ O ₃	5,5 %
CaO	3,5 %
MgO	1,4 %
N.D.	10,4 %

Muestra n° 5 :

Tipo F. Pasta Gris-plomo.

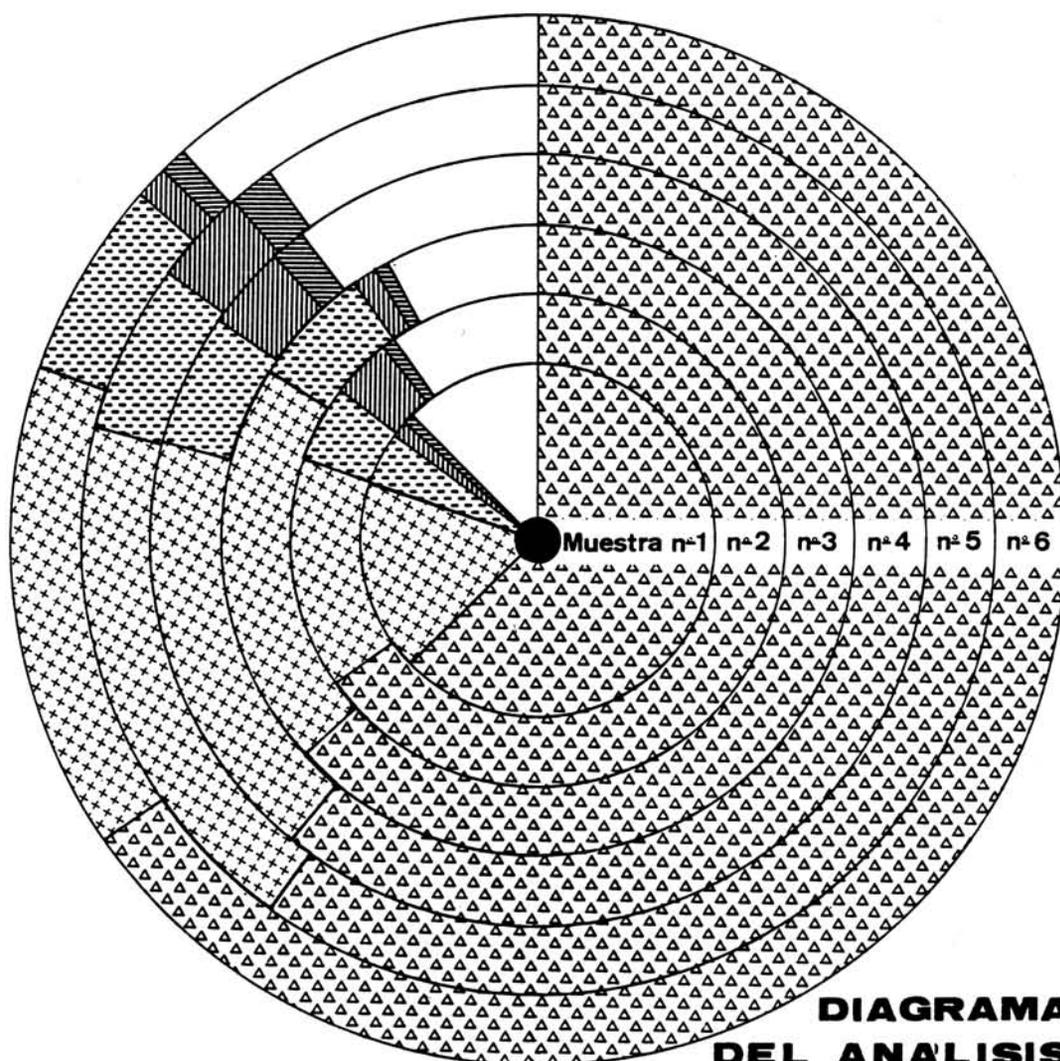
SiO ₂	60,0 %
Al ₂ O ₃	19,0 %
Fe ₂ O ₃	6,0 %
CaO	3,4 %
MgO	1,6 %
N.D.	10,0 %

Muestra n° 6 :

Fragmento de pasta siena natural, con mordiente de cuarzo blanco y engobe en ambas caras (negromate). La superficie interior presenta restos de un posible barnizado. Cochura regular y grosor de unos 6 milímetros. Puede tratarse de una pieza más moderna (s. XVII-XVIII).

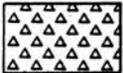
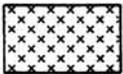
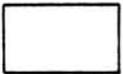
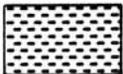
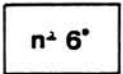
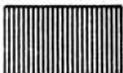
SiO ₂	65,4 %
Al ₂ O ₃	14,9 %
Fe ₂ O ₃	6,1 %
CaO	0,94 %
MgO	0,9 %
N.D.	12,76 %

Nota : Las siglas N.D. señalan el porcentaje no determinado. El diagrama del análisis químico presenta, por consiguiente, estos valores :



**DIAGRAMA
DEL ANALISIS
QUIMICO**

SIGNOS CONVENCIONALES

	= Si O ₂		= Mg O
	= Al ₂ O ₃		= N. D.*
	= Fe ₂ O ₃		= MUESTRA CON RESTOS DE UN POSIBLE BARNIZ INTERIOR.
	= Ca O		

* NO DETERMINADO

Muestra n° 1 :	Gris-Pardo.
" n° 2 :	Tonos Sepias.
" n° 3 :	Gris-Palido.
" n° 4 :	Gris-Palido.
" n° 5 :	Gris-Plomo.
" n° 6° :	Siena Natural.

	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	N. D.
Muestra n° 1	62,7	17,5	4,9	1,52	0,8	12,58
Muestra n° 2	65,2	15,2	5,0	3,9	0,8	9,9
Muestra n° 3	63,2	20,8	6,2	1,2	0,8	7,8
Muestra n° 4	61,0	18,2	5,5	3,5	1,4	10,4
Muestra n° 5	60,0	19,0	6,0	3,4	1,6	10,0
Muestra n° 6	65,4	14,9	6,1	0,94	0,9	12,76

III. Resultado del análisis por espectrometría de rayos X.

Muestra n° 1 :

Tipo A. Pasta Gris-negra.

SiO ₂	64,44 %
Al ₂ O ₃	18,00 %
Fe ₂ O ₃	5,66 %
CaO	1,35 %
K ₂ O	2,01 %
MgO	1,27 %
N.D.	2,63 %
P.F.	4,64 %

Muestra n° 2 :

Tipo B. Pasta Gris-parda.

SiO ₂	65,94 %
Al ₂ O ₃	17,21 %
Fe ₂ O ₃	5,38 %
CaO	2,08 %
K ₂ O	1,70 %
MgO	1,45 %
N.D.	1,64 %
P.F.	4,60 %

Muestra n° 3 :

Tipo C. Pasta Tonos sepías.

SiO ₂	66,90 %
Al ₂ O ₃	17,11 %
Fe ₂ O ₃	6,04 %
CaO	0,99 %
K ₂ O	1,70 %
MgO	1,28 %
N.D.	1,57 %
P.F.	4,41 %

Muestra n° 4 :

Tipo D. Bizcochados.

SiO ₂	66,60 %
Al ₂ O ₃	16,99 %
Fe ₂ O ₃	5,96 %
CaO	1,90 %
K ₂ O	1,79 %
MgO	1,51 %
N.D.	1,98 %
P.F.	3,27 %

Muestra n° 5 :

Tipo E. Pasta Gris-pálida.

SiO ₂	65,76 %
Al ₂ O ₃	18,57 %
Fe ₂ O ₃	5,72 %
CaO	2,55 %
K ₂ O	2,02 %
MgO	2,39 %
N.D.	1,39 %
P.F.	1,60 %

Muestra n° 6 :

Tipo F. Pasta Gris-plomo.

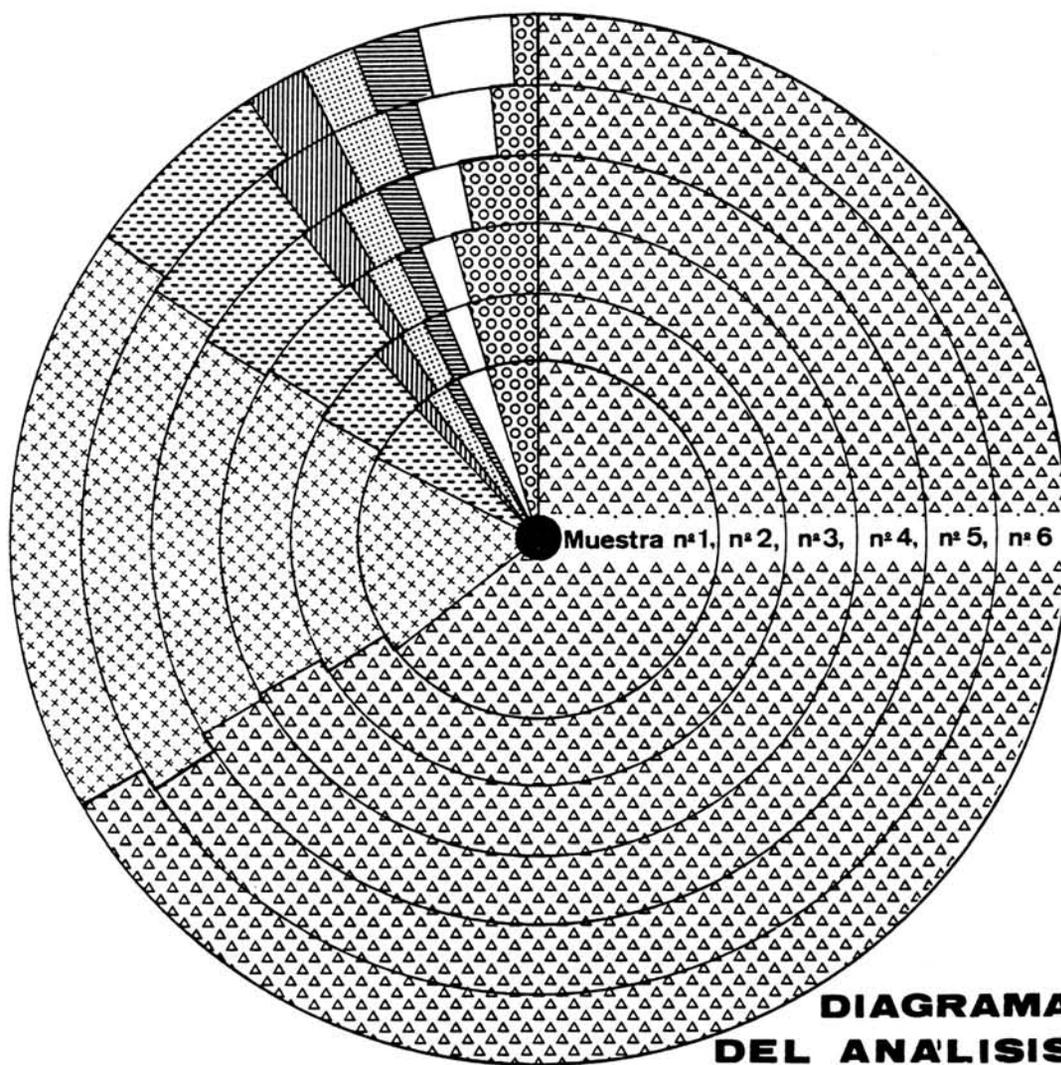
SiO ₂	66,66 %
Al ₂ O ₃	18,26 %
Fe ₂ O ₃	5,97 %
CaO	1,71 %
K ₂ O	1,82 %
MgO	1,96 %
N.D.	2,83 %
P.F.	0,79 %

Nota: Las siglas N.D. señalan el porcentaje no determinado. Las de P.F., la pérdida por calcinación a 1.000°.

Los contenidos en Na en las seis muestras son muy bajos, pueden considerarse trazas. Los contenidos en Ti van de mayor a menor en el siguiente orden : Gris-pálido, Gris-pardo, Bizcochados, Gris-plomo, Gris-negro y Tonos sepías.

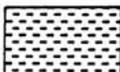
Los cálculos proporcionados por el espectroscopio de rayos X son los siguientes, no siendo estos valores comparativos de unos elementos a otros, pero si indicando la mayor o menor concentración del elemento :

	Ca	Si	Al	Fe	K	S	Mg	Na	Ti	Mn
M. n° 1	1450	32803	6184	39153	40385	190	3359	80	13250	330
M. n° 2	2240	33940	5872	38018	25101	128	4168	88	13925	362
M. n° 3	1101	34665	6052	41148	35539	129	3240	84	13392	350
M. n° 4	1949	34436	5909	40591	37166	129	4282	84	13620	369
M. n° 5	2396	32924	6376	39302	40510	140	6101	90	14016	370
M. n° 6	1772	34482	6258	40606	37177	189	4947	82	13600	365



**DIAGRAMA
DEL ANALISIS
ESPECTROSCOPICO**

SIGNOS CONVENCIONALES

	= Si O ₂		= K ₂ O
	= Al ₂ O ₃		= Mg O
	= Fe ₂ O ₃		= N. D.*
	= Ca O		= P. F.*

* NO DETERMINADO

* PERDIDA POR CALCINACION A 1000°

Muestra n° 1 : Gris-Negro (N)

" n° 2 : Gris-Pardo (P)

" n° 3 : Tonos Sepias (S)

" n° 4 : Bizcochados (B)

" n° 5 : Gris-Palido (PA)

" n° 6 : Gris-Plomo (PL)

La representación gráfica del análisis espectroscópico está basado, en consecuencia, en estos porcentajes :

	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	K ₂ O	Mg O	N.D.	P.F.
Muestra n° 1	64,44	18,00	5,66	1,35	2,01	1,27	2,63	4,64
Muestra n° 2	65,94	17,21	5,38	2,08	1,70	1,45	1,64	4,60
Muestra n° 3	66,90	17,11	6,04	0,99	1,70	1,28	1,57	4,41
Muestra n° 4	66,60	16,99	5,96	1,90	1,79	1,51	1,98	3,27
Muestra n° 5	65,76	18,57	5,72	2,55	2,02	2,39	1,39	1,60
Muestra n° 6	66,60	18,26	5,97	1,71	1,82	1,96	2,83	0,79

A partir del análisis empírico proporcionado por el espectroscopio podemos obtener otros resultados que pueden dar una idea aproximada sobre la proporción que hay entre la sustancia arcillosa y las sustancias magras.

El método, denominado análisis racional, determina esencialmente los tres principales componentes de la cerámica : sustancia arcillosa, feldespato y cuarzo (eventualmente también micas). Es ya sabido que la aplicación de este método a arcillas rojas y grises es bastante insegura; ya que el contenido en hierro y cal es considerable, lo que provoca inexactitudes, no pudiéndose indicar los tres componentes principales sino aproximadamente.

Por consiguiente, calculamos el análisis racional

Muestras	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6
Substancia arcillosa	54,33	52,48	53,90	53,14	55,90	56,30
Cuarzo	31,49	35,03	35,33	35,04	32,03	33,52
Feldespato	11,88	10,05	10,05	10,58	11,94	10,76
resto	9,89	9,77	8,25	8,66	7,93	7,29
Total	107,59	107,33	107,53	107,42	107,80	107,87

IV. Conclusiones provisionales.

Los resultados de las distintas muestras analizadas no presentan grandes altibajos. La especie arcillosa, que fue utilizada para la confección de las piezas, debe definirse como una arcilla terciaria, pobre en tierra arcillosa y rica en hierro (usualmente las arcillas terciarias presentan un contenido de 5 a 8 % de óxido de hierro, a veces más, y en la proporción de, 1 : 3 ó superior = Fe₂O₃ : Al₂O₃; dicha proporción está implícita en todas las muestras).

La composición aproximada de la masa de que se componen las distintas muestras se cifra en :

- Substancia arcillosa : 50-60 %
- Cuarzo : 30-35 %
- Feldespato : 10-12 %
- Otros elementos : 7-10 %

Por último, destacaremos el porcentaje de pérdida por calcinación a 1000°, ya que es muy significativo.

a base del empírico, tomando para ello tres elementos indispensables : el SiO₂; el Al₂O₃ (+ Fe₂O₃) y el K₂O.

- 1) Por la cantidad de potasa podemos determinar la cantidad de feldespato, y de ella los componentes Al₂O₃ y SiO₂.
- 2) El resto del óxido de aluminio, que no forme parte del feldespato, servirá para determinar la proporción de caolín o sustancia arcillosa.
- 3) La cantidad de cuarzo se obtiene reduciendo del total de SiO₂, el anhídrido silíceo que contiene el feldespato y el caolín.

De este modo, obtenemos los resultados siguientes :

Dicha pérdida parece ser indicativa de una mayor o menor cocción. A mayor porcentaje de pérdida inversamente menor cocción y, al contrario, una cochura elevada supondría una pérdida menor.

De esta manera, observamos que el citado porcentaje no varía en las tres primeras muestras (entorno al 4 %), mientras que en las siguientes disminuye gradualmente (3,27, 1,60 y 0,79) (4).

Esta disminución debe interpretarse como un mejoramiento progresivo en las técnicas de cocción de la cerámica gris, que comienza a vislumbrarse a finales del siglo XII y comienzos del siglo XIII.

Estas mejoras darán como consecuencia la obtención de pastas grises de cochura compacta, a las cuales pertenecen los dos últimos tipos, que hemos presentado y que se enmarcan claramente dentro del siglo XIII y XIV.

(4) Véase el diagrama del análisis espectroscópico.