

17 de m^o 1497

Alzay Alazfyna

Porceder a todos alguazil mayores y segundros cavalleros jurados y
otros oficiales de la muy noble e muy leal cibdad de Toledo. Nos mandamos
dar e daros una carta para que estades e buelga deca ala quzda
q agora de m^o se concedio por nro muy sano yrdz como por ella
verey. Nos vos mandamos qe guardedes e copleys. Et hagays guar
dar de coplyz e y todo. Ibiendo en ella se contiene. Et no consintays ni
deys lojar. que se haga lo contrario. de madrid e de marzo de
1497

[Faded signatures and scribbles]

Sobre la union de las
Bula de la curia de

Cajon 19 - Reg 2 - m - 64 - k/

Por mandado de su Magestad
Bernardino

ANÁLISIS DE LOS DOCUMENTOS AUTÓGRAFOS DE LOS REYES CATÓLICOS DEL ARCHIVO MUNICIPAL DE TOLEDO

Carmen Martín de Hijas, Marián del Egido, Elena González
(Instituto del Patrimonio Cultural de España, IPCE)

David Juanes
(Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, IVCRBC)

INTRODUCCIÓN

De todos es sabido que el Archivo Municipal de Toledo es uno de los más valiosos de España. Cuenta, entre sus ricos fondos, con un grupo de documentos autógrafos de los Reyes Católicos objeto de intervención para su conservación en el I.P.C.E. en el año 2004. Parte de estos textos manuscritos por la propia Reina constituyen actualmente una base importante para los estudios paleográficos que de algunos de sus manuscritos se conservan.

Por parte del servicio de Laboratorios del I.P.C.E., el análisis de estos documentos se ha orientado a la caracterización de los materiales que los conforman: por una parte, el soporte, elemento básico y por otra, los materiales sustentados, como las tintas, que conforman la parte fundamental de cualquier expresión gráfica, aunque también pueden aparecer otros elementos añadidos, como sellos pendientes o en placa.

En el estudio se han utilizado diversas técnicas que nos han permitido obtener resultados complementarios sobre los materiales constituyentes de los documentos. Se ha realizado examen mediante microscopía óptica y mediante tests microquímicos para determinar el tipo de soporte. Se ha analizado mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (EDXRF) para la identificación elemental del soporte, las tintas y los sellos de placa. La unión de los resultados que ha proporcionado cada técnica nos ha permitido tener un conocimiento muy amplio de los materiales y las técnicas de elaboración de estos importantes fondos documentales.

En la tabla 1 se recogen los 16 documentos que se han estudiado especificándose las zonas de los mismos que han sido caracterizadas.

Tabla 1. Zonas de análisis de cada uno de los documentos.

REFERENCIA	ESTUDIOS REALIZADOS	OBSERVACIONES
DOCUMENTO N° 26.	<ul style="list-style-type: none">• TEXTO• FIRMA DE LA REINA• FIRMA DE NOTARIOS• SOPORTE DE PAPEL	DOCUMENTO RESTAURADO
DOCUMENTO N° 20.	<ul style="list-style-type: none">• TEXTO• FIRMA DE LA REINA• FIRMA DE NOTARIOS• SOPORTE DE PAPEL	DOCUMENTO RESTAURADO
DOCUMENTO N° 5.	<ul style="list-style-type: none">• TEXTO• FIRMA DE LA REINA• FIRMA DE NOTARIOS• SELLO DE PLACA• SOPORTE DE PAPEL	DOCUMENTO RESTAURADO
DOCUMENTO N° 181.	<ul style="list-style-type: none">• TEXTO• FIRMA DE LA REINA• FIRMA DE NOTARIOS• SOPORTE DE PAPEL	DOCUMENTO SIN RESTAURAR

REFERENCIA	ESTUDIOS REALIZADOS	OBSERVACIONES
DOCUMENTO N° 189.	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • FIRMA DE NOTARIOS • SELLO DE PLACA • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 194.	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • SELLO DE PLACA • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 168.	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 158.	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • FIRMA DEL REY • FIRMA DE NOTARIOS • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 162	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • FIRMA DEL REY • FIRMA DE NOTARIOS • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 167	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • FIRMA DE NOTARIOS • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 124	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE NOTARIOS • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 131	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 118	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO N° 122	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • FIRMA DEL REY • FIRMA DE NOTARIOS • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR

DOCUMENTO Nº 121	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • FIRMA DEL REY • FIRMA DE NOTARIOS • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR
DOCUMENTO Nº 144.	<ul style="list-style-type: none"> • TEXTO • FIRMA DE LA REINA • SOPORTE DE PAPEL 	DOCUMENTO SIN RESTAURAR

1. TÉCNICAS ANALÍTICAS

1.1. MICROSCOPIA ÓPTICA Y TESTS MICROQUÍMICOS

El estudio microscópico fue llevado a cabo utilizando un microscopio de luz transmitida, polarizador, luz ultravioleta y objetivos de 10x, 20x y 50x. Con esta técnica se realiza también el estudio morfológico de la sección longitudinal de las fibras de celulosa del soporte, para lo que es necesario la utilización de determinados reactivos: el Herzberg, que nos permite teñir las fibras vegetales, y de esta forma poner de manifiesto la estructura morfológica, y el Schweitzer, utilizado para diferenciar el lino del cáñamo. La acción de este reactivo sobre las fibras vegetales es la de disolver la pared celular de las mismas y poner de manifiesto el canal interno. El canal del lino es fino y serpenteante con tendencia a salir del interior de la pared celular, mientras que el del cáñamo es de mayor diámetro y tiende a contraerse sobre sí mismo. De este modo, se pueden diferenciar unos de otros.

1.2. ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (EDXRF)

INSTRUMENTACIÓN Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE ANÁLISIS

La espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energías EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) se realizó utilizando un equipo portátil que ha permitido un análisis rápido y sin toma de muestra. El equipo EDXRF está compuesto por un tubo de rayos X con ánodo de paladio, un detector Si-PIN y un sistema de adquisición.

El haz de rayos X generado por el tubo de rayos X, al incidir sobre la zona de análisis, excita los átomos que la componen. Estos átomos, al desexcitarse, emiten rayos X característicos de cada átomo que son recogidos y procesados por el detector y por el sistema de adquisición. Por tanto, esta técnica de análisis proporciona información de los elementos químicos presentes en la zona analizada, cuyo peso atómico sea mayor que el del silicio, lo que limita la técnica a un análisis inorgánico. En el caso concreto de los documentos estudiados, nos ha permitido determinar las cargas metálicas que llevan las tintas, los sellos de placa y los elementos que forman el soporte.

Como parámetros experimentales, se seleccionaron potencial de excitación de 25 kV, una intensidad de corriente de tubo de 100 μ A, un tiempo de medida de 300 segundos por punto y una distancia entre documento y detector de 1 cm.

El análisis mediante espectrometría de rayos X nos permite clasificar las tintas desde el punto de vista inorgánico diferenciando unas de otras por los elementos metálicos que las componen. Así, compararemos las tintas desde el punto de vista de las sales metálicas presentes en ellas. No obstante, pueden ser diferentes desde el punto de vista de los componentes orgánicos, como por ejemplo, los aglutinantes, aspecto éste que no puede resolverse mediante EDXRF.

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Los documentos se dispusieron en un soporte diseñado al efecto considerando prioritarios los principios de respeto a la obra y los criterios de conservación (figura 1). Los documentos se introdujeron entre dos marcos de paspartú, que a su vez se colocaron en un marco de aluminio

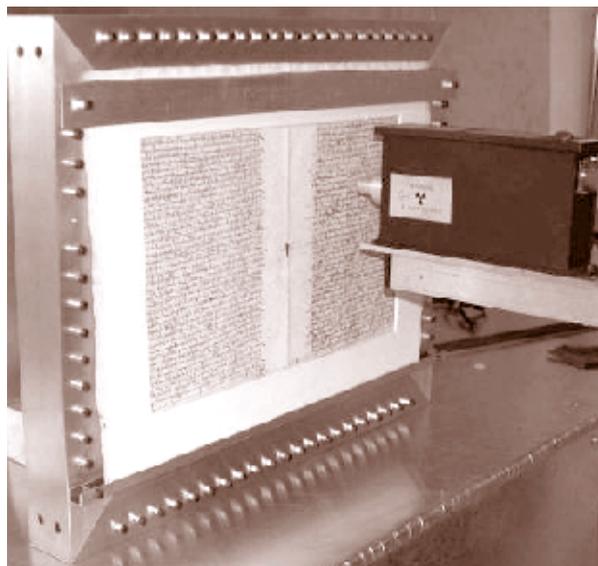
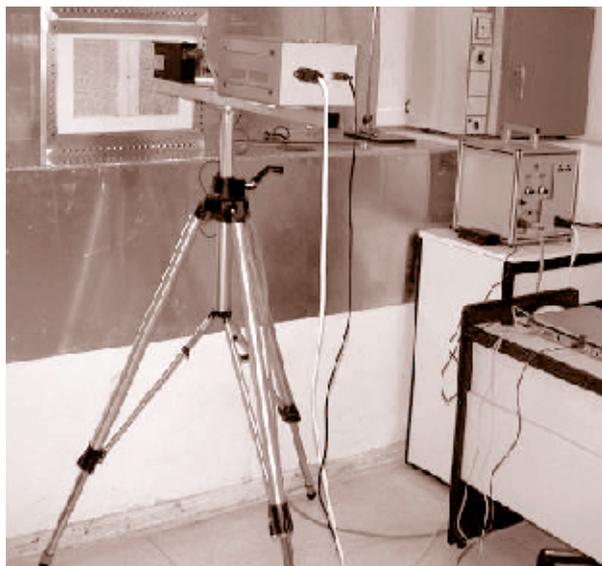


Figura 1: Disposición del documento durante el proceso de análisis con EDXRF

sujeto con láminas de aluminio forradas de fieltro. De este modo, el análisis se puede llevar cabo sin que los documentos sufran ningún tipo de daño ni tensión. El análisis se realizó sin toma de muestra y sin contacto alguno del dispositivo con el documento.

En el estudio de las tintas se ha tenido en cuenta la caligrafía del texto, las firmas y las figuras. Se han escogido varias zonas de análisis de cada una de las caligrafías que tiene cada documento, ya que se podía dar la posibilidad de que la tinta empleada en el texto dependiera del escribiente. Este muestreo ha permitido una visión amplia de la composición, desde el punto de vista inorgánico, de las tintas utilizadas en los textos, salvando de este modo, las posibles variaciones en la composición

que se puedan dar de unas zonas a otras debido a heterogeneidades, y con ello, corroborar datos y minimizar los posibles errores.

En cada uno de los documentos se ha repetido este proceso sistemáticamente. En la imagen de la (figura 2) se puede observar un ejemplo representativo de la metodología utilizada en cada documento, con selección de puntos de análisis en diferentes zonas para la toma de datos por fluorescencia de rayos X.

Por otro lado, el objeto de analizar las tintas que se utilizaron para rubricar los documentos es comprobar si, como se supone, se utilizaban tintas diferentes para el texto y para las firmas. Se ha prestado especial atención a

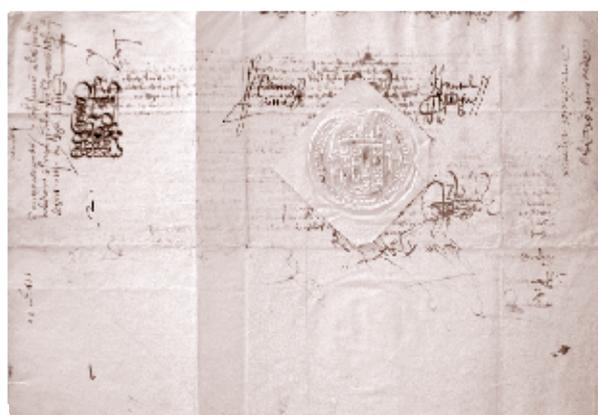
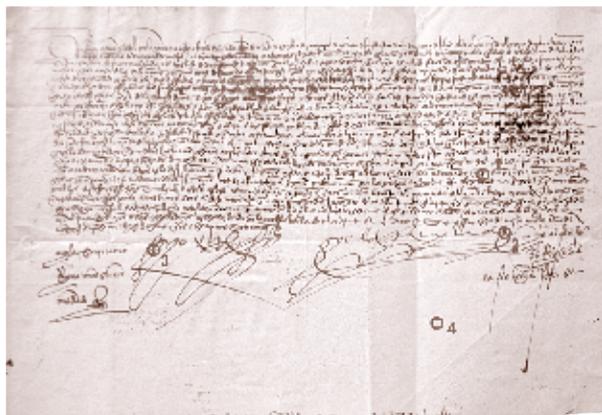


Figura 2: Imagen del documento 158 anverso y reverso con los puntos de análisis con EDXRF señalados

las rúbricas de la reina Isabel la Católica, el rey don Fernando y de los notarios. Además, la presencia de la firma de la Reina, el Rey y de alguno de los notarios en varios documentos, nos ha permitido comparar las tintas en diferentes momentos y determinar posibles variaciones en el tipo de tinta utilizada en cada caso.

2. RESULTADOS

2.1. ESTUDIO DEL SOPORTE

El análisis del soporte de los 16 documentos indica que en todos los casos se empleó un papel de trapos. El estudio de la sección longitudinal de las fibras mediante microscopía óptica muestra las características morfológicas correspondientes al lino y/o cáñamo. A modo de ejemplo, se presentan las imágenes obtenidas del documento 26 y del documento 167 (figura 3). En ellas se puede observar los nudos (las crucetas) que caracterizan a estas dos fibras.

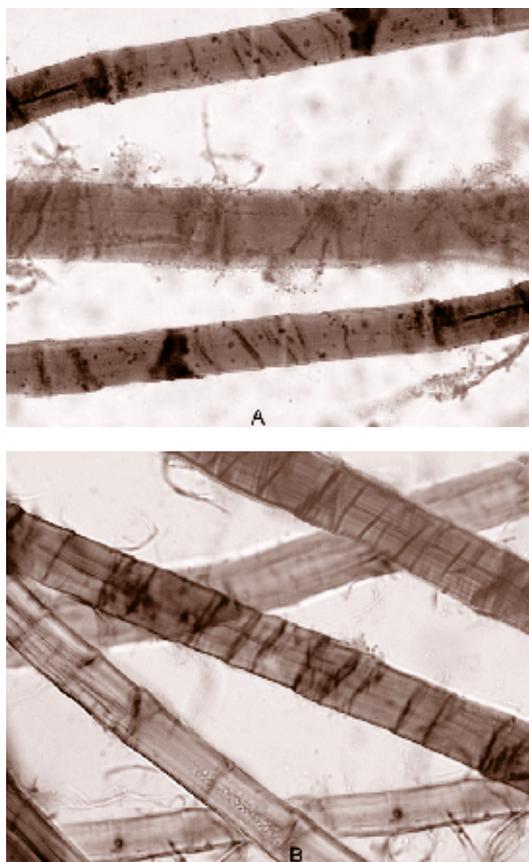


Figura 3: Imagen de las fibras del soporte obtenidas mediante microscopía óptica del documento 26 (A) y del documento 167 (B)

Mediante EDXRF se ha analizado también el papel, señal de fondo que aparecerá en todos los espectros de tintas y sellos. Este análisis ha detectado calcio, hierro y minoritarios de otros elementos como cloro. Estos elementos son comunes en la composición del papel y tienen su origen en su proceso de elaboración. Así, con toda probabilidad, la presencia del calcio se debe al agua utilizada en su manufactura y el hierro y el cloro se deban a los componentes de las materias primas o de los utensilios empleados en su fabricación.

2.2. ESTUDIO DE LAS TINTAS

El estudio de las tintas lo hemos dividido en tres partes que forman tres aspectos importantes dentro de este análisis. En primer lugar se han analizado las tintas empleadas en el texto del documento, prestando atención a las posibles variaciones de caligrafía. También se ha prestado atención a las tintas empleadas en las firmas de los Reyes Católicos, con el fin de comprobar si la carga metálica que contenían era similar o no a la utilizada en el texto. Por último, se han analizado las tintas empleadas por los notarios.

TINTAS EMPLEADAS EN LOS TEXTOS

Del estudio de los 16 documentos se desprende que se utilizan tres tipos de tintas para escribir el texto el cuerpo el documento. En la mayoría de los documentos, el análisis EDXRF indica la presencia de hierro, además de azufre, lo que es compatible con el uso de una tinta metalogálica compuesta por sulfato de hierro como sal metálica principal (figura 4).

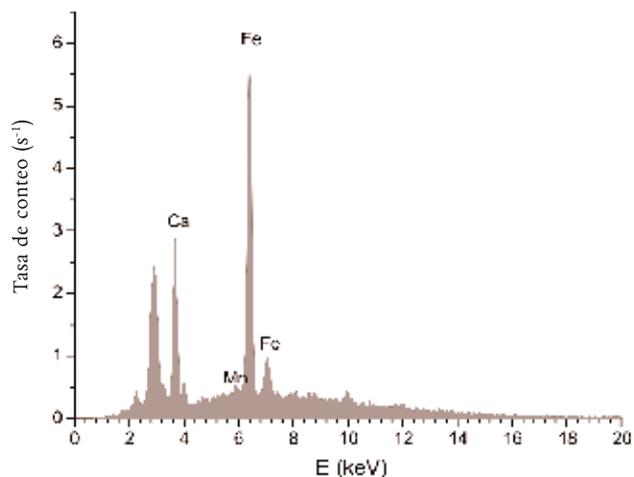


Figura 4: Espectro EDXRF del texto correspondiente al punto 1 del documento 20

El segundo tipo de tinta identificada se halla, por ejemplo en el documento 181 y 189, la tinta empleada en el texto se caracteriza por la presencia de hierro, cobre y zinc, además de azufre, que indica, en este caso, una combinación de sulfato de hierro, sulfato de cobre y sulfato de zinc en esta tinta (figura 5).

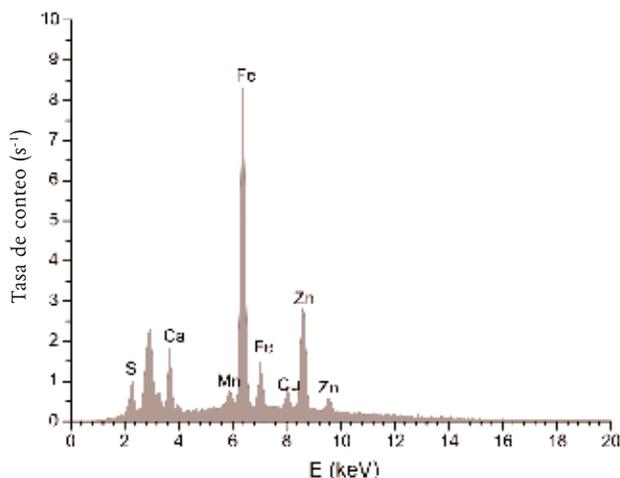


Figura 5: Espectro EDXRF del texto correspondiente al punto 1 del documento 181

Por último, en el documento 167 y en el documento 124 se identificó una tinta con presencia de hierro y zinc lo que sugiere que se empleó en su fabricación sulfato de hierro y sulfato de cinc (Fig. 6).

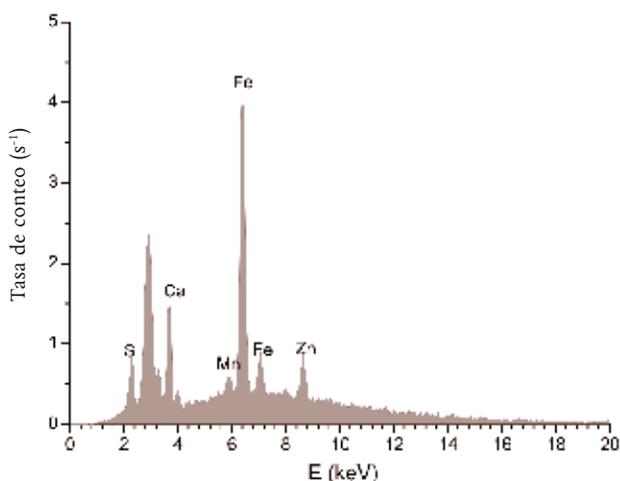


Figura 6: Espectro EDXRF del texto correspondiente al punto 1 del documento 167

Un caso particular es el documento 131 en el que se han identificado dos tipos de tintas diferentes empleadas en el texto. Por un lado se utilizó una tinta en el que se ha detectado únicamente la presencia de hierro y una segunda tinta en el que además aparece el zinc.

TINTA EMPLEADA POR LOS REYES

Se han identificado tres tipos de tintas distintas, desde el punto de vista de las sales metálicas que contienen, empleadas por los Reyes para firmar los documentos. El primer tipo de tinta lo encontramos por ejemplo en los documentos números 26 y 167. La tinta utilizada de los Reyes es una tinta metalogálica caracterizada por la presencia de hierro y zinc, además de azufre, lo que indica que posiblemente fue elaborada utilizando, como sales metálicas, sulfato de hierro y sulfato de zinc.

El segundo tipo de tinta se caracteriza por la presencia únicamente de hierro y azufre en el espectro adquirido, por lo que se trató una tinta metalogálica con presencia únicamente de sulfato de hierro como sal metálica. Ese tipo de tinta por ejemplo se encontró el documento número 20.

El tercer tipo de tinta nos lo encontramos por ejemplo en el documento 181. En este caso la tinta empleada en la firma de la reina contiene hierro, cobre y zinc lo que indica que se emplea una tinta con presencia sulfato de hierro, sulfato de cobre y sulfato de cinc.

En la mayoría de los casos los reyes firman con una tinta similar desde el punto de vista metálico a la empleada en la escritura del texto. Sin embargo, hay ejemplos en los que se emplean tintas diferentes. Así, por ejemplo, en el documento 194, 144 o 118 se emplea la misma tinta en el texto que la firma de los Reyes, una tinta compuesta principalmente por sulfato de hierro o compuesta de sulfato de hierro, sulfato de cobre y sulfato de cinc en el caso del documento 181. Por el contrario, en el documento 5 o el documento 189 las tintas empleadas para signar el documento y para escribirlo son distintas.

TINTA EMPLEADA POR LOS NOTARIOS

El estudio de la firma de los notarios pone de manifiesto diferencias en su composición dependiendo de la firma del notario, incluso dentro del mismo documento. Así por ejemplo del documento 5 existen tres firmas de

notario realizadas con tres tipos de tintas distintas. El primero utilizó una tinta metalogámica y compuesta con sulfato de hierro. El segundo notario emplea una tinta metalogámica con presencia de sulfato de hierro y sulfato de cinc, y por último, un tercer notario emplea una tinta metalogámica con presencia de sulfato de hierro, sulfato de cobre y sulfato de cinc.

SELLOS DE PLACA

El análisis mediante EDXRF de los sellos de placa muestra en todos los casos que la cera fue pigmentada con bermellón. Este estudio se hizo directamente sobre la cera en el caso de que la cera estuviera a la vista o directamente sobre el sello de placa sin que se levantara en soporte que lo cubría.

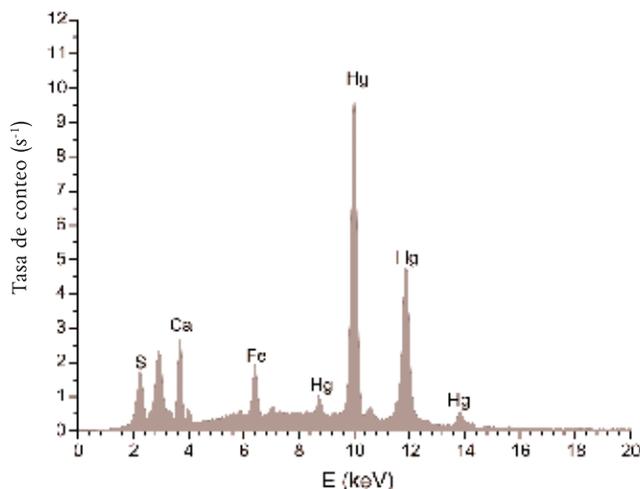


Figura 7: Espectro EDXRF del texto correspondiente a la cera del sello de placa del documento 189

3. CONCLUSIONES

Del estudio de los soportes podemos resumir los resultados obtenidos en los siguientes puntos:

- Los soportes utilizados son papeles de trapo manufacturados a partir de fibras de cáñamo y/o lino, como corresponde al papel fabricado en la época a la que pertenecen estos documentos.
- El análisis del papel soporte mediante XRF indica la presencia de calcio y hierro como elementos principales junto con trazas, según los casos, de cloro, potasio, manganeso y azufre. Con toda pro-

babilidad, el calcio es un componente que queda en el soporte procedente del proceso de manufactura del papel. La presencia del hierro se explica por los utensilios utilizados en su fabricación, y también por la detección de trazas de tintas metalogámicas debidas al desprendimiento de partículas producidas por el contacto y roce de una hoja con otra.

- Se han utilizado tintas metalogámicas en las que el principal ingrediente es un compuesto de hierro. En algunos casos, la tinta también incluía un compuesto de cobre y/o un compuesto de zinc.
- Por último, la cera de los sellos de placa ha sido analizada desde el punto de vista inorgánico mediante espectrometría de rayos X sin levantar el soporte que la cubría dando como resultado que la cera está pigmentada con bermellón.

BIBLIOGRAFÍA

- BOURANT J. (1994), "An Investigation Toward the Identification of Traditional Drawing Inks" *The Book and Paper Group*, vol. 13. The American Institute of Conservation.
- T.A. CAHILL, B. H. KUSKO, R.A. ELRED. (1984) "Gutenberg's inks and papers: non-destructive compositional analyses by proton milliprobe", *Archaeometry*, 26, pp. 3-14.
- CATLING D.; GRAYSON J. (1982) *Identification of vegetable fibres*. Chapman and Hall, Londres.
- J.L. FERRERO, J. SÁNCHEZ, C. ROLDÁN, C. MORERA, D. JUANES (2001), "Análisis de la composición elemental del papel de las Actas Municipales del Archivo Histórico de Tarragona. Estudio preliminar", *IV Congreso Nacional de Historia del Papel en España*, pp. 35-43.
- GALENDE DIAZ, J.C. (2004), "La escritura de la reina Isabel la Católica: análisis paleográfico", *Archivo Secreto: Revista cultural de Toledo*, nº 2, pp 44-51.
- D. JUANES (200) *Diseño de Equipos EDXRF para el Estudio del Patrimonio Histórico-Artístico*. Tesis Doctoral. Universitat de Valencia.
- KLOCKENKÄMPER R., VON BOHLEN A., MOENS L. (2000), "Analysis of Pigments and Inks on Oil Panitings and Historical Manuscripts using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy", *X-Ray Spectrometry*, 29, pp. 119-129.

F. LUCARELLI, P.A. MANDO (1996), "Further Results From PIXE Analysis of Inks in Galileo's Notes on Motion", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 113, pp. 354-358.

MARTÍN DE HIJAS C., JUANES D., GARCÍA M.A. (2004), "Análisis de los documentos autógrafos de Isabel I pertenecientes al fondo documental del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe", *Bienes Culturales*, 4.

MAURSBERGER, H. R. (edit.) (1947), *Matthews' Textile Fibers*. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York.

H. MOMMSEN, T.H. BEIER, H.DITTMANN, D. HEIMERMANN, A. HEIN, A. ROSENBERG, M. BOGHARDT, E.M. HAUN-BUTT-BENZ, H. HALBEY (1996), "X-Ray Fluorescence with Synchrotron Radiation on the Inks and Papers of Incunabula", *Archeometry* 32, 2, pp. 374-357.



[1908, enero,

1928. Toledo.- Vista del río Tajo durante la construcción del nuevo Puente de Alcántara. >

