



Las vidrieras góticas mediterráneas: composición química, técnica y estilo

El caso concreto de Barcelona y Siena en el siglo XIV

Flavia Bazzocchi

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Departament d'Història de l'Art
Facultat de Geografia i Història
Universitat de Barcelona



Tesis Doctoral

**Las vidrieras gòtiques mediterrànies: composició química, tècnica y estilò.
El caso concreto de Barcelona y Siena en el siglo XIV**

Memoria presentada por

Flavia Bazzocchi

Para optar al título de Doctora en Historia del Arte

Programa de Doctorado

*Història, teoria i crítica de les arts:
art català i connexions internacionals*

Los directores de tesis

Dra. María Rosa Terés Tomàs
Dr. Domingo Gimeno Torrente

Condiciones analíticas

En líneas generales, los métodos y protocolos analíticos empleados en este tipo de problemática son semejantes a los empleados en otros campos científicos (p.e. en el estudio de vidrios naturales de origen volcánico) pero con la limitación que los análisis efectuados deben ser no destructivos o, en todo caso, operar sobre una muestra de volumen muy reducido. Todos los análisis se han llevado a cabo en los Servicios Técnicos de la Universidad de Barcelona y el laboratorio LABGEOTOP del ICTJA-CSIC y para calibrar todos los instrumentos se han usado patrones de composición certificada y reconocida a nivel internacional, y como patrones internos los que nos proporcionó el Corning Museum of Glass (New York).¹

Los análisis se han repartido en dos macro grupos: el estudio de la materia prima empleada en la fabricación del vidrio mediante el análisis los componentes mayoritarios del vidrio (es decir arenas y cenizas vegetales en este caso expresados en forma de óxidos) y los elementos minoritarios o en traza (es decir aquellos componentes que en su mayoría son los principales responsables de la coloración del vidrio y pueden ser sales u óxidos), o que en algunos elementos no colorantes como las tierras raras, zirconio, niobio, etc., también ayudan ulteriormente a caracterizar la materia prima –arena- empleada en la fabricación del vidrio). Las técnicas empleadas han sido de tipo microdestructivo y el muestreo lo menos invasivo posible en las piezas.

1.5.1 El estudio de los elementos mayoritarios del vidrio

Por lo que se refiere al estudio de los elementos mayoritarios, como la disponibilidad analítica ha mejorado a lo largo de los años de desarrollo de este estudio se han empleado diversas técnicas: la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX), la microsonda electrónica de Castaing (EMPA) y el espectrómetro de masas de alta resolución con fuente de plasma acoplado inductivamente con muestreo mediante ablación por laser (HR-ICP-MS-LAM). La principal ventaja recogida.

¹ Gimeno, D., 2011, p. 89.

1.5.1.1 La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) requiere unos 6-7 g. de muestra para llevar a cabo el proceso completo; 1 g. para los elementos mayoritarios y lo que queda para los minoritarios. Una ventaja ulterior que conlleva el estudio consiste en la posibilidad de interpretar la tipología de impurezas presentes en las arenas de cuarzo. Desafortunadamente este método tan eficaz implica un sacrificio total de la muestra, que no se puede conservar. Por eso este método, muy útil en geología cuando se dispone de kilogramos de roca, fue rápidamente abandonado.

1.5.1.2 La microsonda electrónica de Castaing (EMPA).

Para suplir al problema de un consumo excesivo de muestras (se tenga en cuenta que, de todas maneras, estamos hablando de porciones milimétricas de vidrio) se ha procedido a estudiarlas con la microsonda electrónica de Castaing (EMPA).

Con esta técnica la muestra precedentemente cortada, se monta sobre una base de resina epoxy, se pule hasta obtener una superficie perfectamente lisa (especular) y queda disponible para ulteriores análisis o estudios. El corte es efectuado perpendicularmente a sus superficies exterior e interior, de modo que durante el proceso analítico sucesivo se pueden evitar, a conveniencia, los sectores más próximos a dichas superficies, que normalmente aparecen corroídos y con notables variaciones sobre la composición química original (incremento notable de la cantidad de silicio, hidratación, pérdida drástica de los elementos alcalinos -sodio (Na) y potasio (K)- y alcalinotérreos -calcio (Ca)- que constituyen principalmente la pasta base).

1.5.1.3 Protocolo analítico de la microsonda electrónica de Castaing (EMPA)

Se ha empleado una microsonda electrónica CAMECA SX50 con cuatro espectrómetros verticales, disponible en los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona SCT-UB. Las condiciones analíticas han sido: un potencial de 20 kilovoltios (kV) y una intensidad de corriente de 20 nanoamperios (nA); para evitar el pernicioso efecto de la

migración de los elementos alcalinos el haz ha sido desenfocado hasta 5 micras (μm): en estas condiciones la conductividad eléctrica es buena y la reproductibilidad analítica satisfactoria.

Cada uno de los vidrios analizados ha sido sondeado al menos en 20 puntos, distribuidos aleatoriamente a lo largo de la superficie de la lámina delgada, pero evitando las zonas inmediatamente asociadas a la superficie; esto se ha hecho tanto para evitar posibles zonas hidratadas y/o alteradas en ésta, que pueden ser analizadas mediante otros instrumentos, como para evitar valores analíticos espúreos por pérdida de continuidad eléctrica en la interfase vidrio-soporte u oquedades con la consiguiente pérdida de la superficie analítica especular en la muestra.

Los patrones empleados en la necesaria calibración de la MSE son silicatos, óxidos naturales y productos sintéticos de composición certificada (suministrados por las empresas P&H Developments y Agar Cientific en dos bloques para microanálisis de 27 y 16 patrones respectivamente) hablamos entonces de: ortosa (Si; Al; O en vidrios potásicos), albita (Na; O en vidrios sódicos), wollastonita (Ca), especularita (Fe), rodonita (Mn), apatito (P), calcopirita (Cu) y galena (Pb), mientras los patrones sintéticos empleados, ultrapuros y de alta homogeneidad, son periclasa (Mg), rutilo (Ti) y cloruro potásico (Cl).

Todos los métodos que pretenden la cuantificación de la composición química de un sólido requieren el empleo de patrones de composición certificada: en algunos métodos estos deben ser lo más próximos posible en su composición global al sólido, para evitar efectos de interferencia de matriz.

En el caso de los métodos basados en espectrometría de dispersión de longitud de onda, el problema de la interferencia de matriz se minimiza (véase más adelante) de modo que se evita el empleo de patrones vítreos en la estandarización de las condiciones analíticas (por los problemas inherentes a la migración de los elementos alcalinos), empleándose diferentes patrones cristalinos que aportan singularmente uno o varios elementos a la estandarización. De este modo el empleo de vidrios de composición conocida queda relegado a su análisis como patrones internos en el curso del experimento, que es tal como se ha procedido en este trabajo.

La microsonda electrónica de Castaing (MSE) permite explorar las muestras mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda (WDS en el acrónimo anglosajón) aprovechando de la ley de Braggs, para filtrar la respuesta espectral de una muestra sometida a bombardeo electrónico mediante el empleo de cristales monocromáticos sintéticos, que permiten únicamente que una estrecha franja de longitudes de onda emitidas por la muestra problema lleguen al detector. En términos prácticos se obtiene en éste un espectro constituido por picos mucho más estrechos, lo que permite mejor resolución y límites de detección mucho menores que los del otro popular método analítico basado en haz de electrones, la espectrometría de rayos X, mediante dispersión de energías (EDS en el acrónimo anglosajón).

La mejor resolución se traduce en general en la desaparición de las interferencias de las respuestas espectrales entre los diferentes elementos que se exploran (claramente presentes en el EDS) y los límites de detección de trabajo en condiciones de rutina instrumental pasan del 1-2 % en peso a valores del orden del centenar de partes por millón (ppm). Otra diferencia práctica notable entre ambos métodos, normalmente relacionada con el diseño del instrumento al que sirven (en general un microscopio electrónico de barrido en el caso de la dispersión de energías) es la mayor estabilidad de la corriente de sonda durante la exploración de la muestra, lo que hace que la repetitividad de los análisis cuantitativos mediante espectrometría de dispersión de energías sea sensiblemente inferior a la obtenida mediante la microsonda electrónica, que a su vez explota la espectrometría de dispersión de onda.

Nuestra elección de la microsonda electrónica, por lo que se refiere al estudio de la química de sólidos cristalinos y vidrios, respecto a la espectrometría de dispersión de energías, asociada a un microscopio electrónico de barrido, ha sido determinada por todo este conjunto de propiedades intrínsecas del método, aunque las técnicas de espectrometría de dispersión de energías tengan algunas ventajas relativas, referidas a las de dispersión de longitudes de onda, como la rapidez en la obtención de un espectro cualitativo.

Por este motivo algunas MSE de configuración moderna incorporan un dispositivo de dispersión de energías que puede ser explotado ampliamente en la exploración

preliminar en modo cualitativo o semi-cuantitativo de la muestra a analizar, lo que permite escoger el conjunto de elementos que se requiere analizar y, en base a este conjunto, diseñar la secuencia de análisis elemental, el tipo de distribución de cristales monocromáticos y elementos en cada uno de los espectrómetros disponibles, con las consiguientes mejoras en rendimiento y velocidad en los análisis.

Los cristales analizadores empleados son los suministrados por la firma CAMECA con el instrumento, y concretamente se han empleado el LIF para Fe, Cu y Mn, TAP para Si, Al, Na y Mg, PET para Ca, K, Ti, Cl y Pb; además se ha determinado el O experimentalmente mediante el empleo de un cristal PCO^2 .

La determinación del oxígeno merece un comentario aparte: cuando se analiza una fase mineral con la microsonda electrónica normalmente el mineral se identifica previamente por vía petrográfica, y se determinan los diferentes elementos que lo forman, aplicando un programa corrector que normalmente proporciona el fabricante, obteniendo el O indirectamente, mediante el cálculo estequiométrico de los óxidos.

En algunos casos a partir de este cálculo el programa suministrado por el fabricante proporciona incluso una estimación del agua contenida en un mineral dado (p.e., en el caso de las micas); la determinación experimental del O permite obtener realmente los óxidos presentes (a partir de los diferentes elementos y el oxígeno determinados), contabilizar el O residual y, mediante estequiometría (calculando el H requerido) obtener el porcentaje en agua.

Esta técnica no es trivial, ya que se requiere una configuración instrumental especial que no todas las microsondas poseen y la medición del oxígeno en diferentes estándares según el material a analizar sea sódico o potásico, ya que en el caso del oxígeno sí que existen elementos de interferencia muy perniciosos en el resultado final del análisis si se escoge un patrón inadecuado³.

El principal problema relacionado con la determinación de la composición de los vidrios medievales reside en su elevado contenido en elementos alcalinos que han sido incorporados a la pasta base del vidrio, en tanto que fundentes. Los alcalinos, y en particular el sodio, presentan notables problemas en su determinación mediante los

² Cristal sintético.

³ Gimeno, D., Pugés, M., 2002, p. 228.

procedimientos analíticos físico-químicos más comúnmente disponibles, de tal manera que se suelen analizar separadamente por métodos que implican solubilización total de la muestra (p.e. espectroscopia de absorción atómica, EAA o ICP-MS).

En el caso específico de la MSE, la muestra analizada ha sido previamente metalizada con grafito, es decir que, mediante una nebulización en una cámara en la que una barrita de este componente es dispersada electrotérmicamente, se ha tratado la superficie de manera que este proceso garantizara una migración de electrones, una vez insertada la muestra en un cátodo (polo positivo) y sometida a una elevada diferencia de potencial dentro de la cámara de vacío de la MSE.

Desde el polo opuesto, la muestra ha sufrido por lo tanto un bombardeo de electrones que ha calentado puntualmente la muestra durante el período de incidencia, a temperaturas de hasta 700º grados centígrados (dependiendo de las condiciones instrumentales y de la máquina empleada), siendo igualmente sometida a un campo eléctrico; como resultado de todo este proceso, los elementos alcalinos -K y Na- han literalmente migrado a lo largo de la muestra tras un brevísimo periodo de irradiación (conocido como periodo de incubación), huyendo del punto irradiado durante el mismo proceso del análisis.

Todo esto resulta en que durante el mismo análisis se provoca un cambio en la composición superficial de vidrio, dando tanto subestimaciones sistemáticas de los elementos alcalinos como análisis que cierran en sumatorias de valores muy inferiores al 100 %; el mismo efecto se produce tanto en vidrios naturales o artificiales, como en minerales y compuestos, que presenten los elementos alcalinos implicados en enlaces cristalquímicos débiles.

En nuestro caso los elementos alcalinos son mayoritarios y esenciales en la caracterización del vidrio, por lo tanto se deben utilizar métodos alternativos para evitar la obtención de análisis espurios, que no reflejan la composición real original del vidrio; las soluciones propuestas son variadas, e incluyen variaciones notables de las condiciones instrumentales, como por ejemplo una reducción notable del tiempo de adquisición de los resultados, un desplazamiento programado de la lámina vítrea problema durante el periodo de irradiación, un congelamiento previo de la muestra, etc.

Las muestras analizadas han sido estudiadas mediante un protocolo que normalmente se aplica en el estudio de vidrios naturales volcánicos diferenciados (del rango de composición riolita, traquita, fonolita y dacita) que incluye un porcentaje notable de rocas peralcalinas⁴ es decir, dentro de los vidrios volcánicos naturales las que presentan un rango composicional más semejante a los vidrios medievales analizados: por lo tanto, los resultados obtenidos son correctos y comparables a los obtenidos con otras técnicas de análisis monoelemental (p.e. EAA) mucho más lentas y trabajosas.

Dado que la determinación de los elementos mayores también se ha realizado en todo el tramo final de la tesis mediante el método de HR-ICP-MS-LAM, omitimos aquí la explicación de este método que queda recogida más abajo cuando se habla de los elementos en traza.

1.6 El estudio de los elementos en traza

Para caracterizar de manera cuantitativa los elementos en traza (o minoritarios) presentes en reducidas cantidades se ha procedido a analizarlos a través de varias técnicas: la espectrometría de masa con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), y mediante la HR-ICP-MS-LAM. De manera indirecta, también se ha caracterizado cualitativa o semicuantitativamente esta presencia mediante la microscopia de rastreo con microanalizador de dispersión de energías (SEM-EDS).

1.6.1 El ICP-MS

Este análisis destructivo que requiere el “sacrificio” de una muestra de muy reducido volumen (en peso, unos pocos miligramos) tiene como ventaja el carácter multielemental, es decir, podemos obtener mediante el mismo protocolo y análisis un número elevado de componentes químicos del vidrio, hasta prácticamente cubrir la tabla periódica de los elementos.

⁴ Díaz, N., García Veigas, J., Gimeno, D., 1998, pp.74-75.

Si lo comparamos con la microsonda, ésta por un lado ofrece óptimos resultados para los elementos que aparecen en cantidades muy elevadas en el vidrio (vitrificantes, fundentes y estabilizantes), incluyendo respecto a su elemento mayoritario, el óxido de sílice, aunque el nivel de detección con el que trabaja está limitado a aquellos elementos que aparecen en la muestra en estudio en cantidades relativamente elevadas, en general por encima del 0.5 % en peso total de la muestra (expresada siempre en forma de óxidos).

Si sólo utilizáramos la MSE tendríamos una buena información sobre la pasta base del vidrio, e incluso sobre algunos elementos cromóforos pero posiblemente se perderían informaciones referidas a algunos de los metales empleados en muy pequeñas cantidades, como también la mayor parte de las informaciones referidas a las sales minerales específicas, empleadas durante el proceso de fabricación del vidrio.

La ICP-MS es una técnica que ha revolucionado en los últimos años la química analítica inorgánica ya que ha permitido disminuir enormemente los umbrales de detección de casi todos los elementos químicos, y al mismo tiempo ha reducido enormemente los costos analíticos, ya que por su carácter multielemental permite analizar en un tiempo muy reducido (y con la misma preparación de muestra previa) la mayor parte de los elementos de la tabla periódica. Este proceso de preparación requiere la solubilización total de la muestra, para lo cual mediante un proceso de ataque sucesivo con ácidos se liberan todos los elementos químicos en un fluido acuoso que es el que se introduce para analizar en el instrumento, mediante una cánula. El conjunto de ácidos empleado incluye el ácido fluorhídrico, el único que ataca efectivamente la sílice, lo que hace que ésta se pierda en el proceso de preparación. Por lo tanto se ha de entender que esta técnica es un complemento ideal para la microsonda electrónica, cuando ya se dispone de los datos de ésta y por lo tanto conocemos ya el contenido en sílice.

Esta técnica se ha empleado esencialmente cuando se pretendía obtener una información exhaustiva sobre los componentes químicos existentes en un vidrio, y en particular, en aquellas muestras que aparecían en muy pequeñas cantidades respecto a su formulación.

El ICP-MS es un instrumento de análisis muy sofisticado que representa la evolución de otra técnica analítica denominada espectroscopia óptica (ICP-OES en el acrónimo inglés): para trabajar con estas técnicas es preciso solubilizar (o volatilizar directamente, p.e.

mediante el empleo de un láser de alta energía, como veremos más adelante) una parte de la muestra, y este proceso implica, para el caso de muestras muy ricas en sílice, el empleo de ácidos muy enérgicos que destruyen totalmente el sólido, previamente pulverizado, pesado e introducido en una bomba, o reactor, confeccionados con un material resistente a dichos ácidos. Esta destrucción implica la liberación de los diferentes elementos químicos que formaban el sólido en un líquido, que se diluye en solución acuosa, hasta un volumen conocido (aforado) y es inyectado (mediante un chorro de gas inerte, p.e. argón) en el instrumento, donde una antorcha a altísima temperatura lo disocia en forma iónica y genera nuevos compuestos. Todo el conjunto sigue recorrido dentro del instrumento dentro de un electroimán de altísima intensidad (formado por 4 o 6 elementos cilíndricos paralelos que rodean la trayectoria longitudinal del material en el interior del instrumento); la función de este electroimán es la separación finísima de los compuestos formados en la antorcha según su masa atómica, lo que permite separar muy eficientemente los elementos entre sí, e incluso los isótopos de un mismo elemento, en función de su peso.

Esta tipo de proceso sirve a la postre para que los elementos impacten separadamente en un detector, que permite cuantificar la presencia total y relativa de cada uno de ellos; para que el sistema analítico sea eficiente y correcto lógicamente se tiene que calibrar mediante el paso de muestras de composición conocida y certificada (patrones) que cubran el rango composicional de la muestra problema a estudiar.

1.6.2 Protocolo de actuación para el análisis por ICP-MS

Las bombas de teflón (reactores) dotadas de un tapón (se usan las de la marca Savillex) deben limpiarse un día antes del ataque total: se pondrán unos 3-5 ml de acido nítrico (HNO_3) concentrado en cada una de las bombas que, bien cerradas, se dejan en una estufa a 90°C durante aproximadamente 12 horas; pasado este tiempo y una vez enfriadas, se aclaran con agua destilada y con agua desionizada tipo milliQ Plus ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) o equivalente.

En las bombas ya secas se pesan aproximadamente 0.1 gramos de muestra en polvo, anotando los pesos exactos de cada una de las muestras y se elegirá una nomenclatura específica para identificarlas, usando siempre números consecutivos (por ejemplo MA-1, MA-2, MA-3 etc.). Una vez se tienen todas las muestras pesadas se añade 2.5 ml HNO₃ + 5 ml HF⁵ + 2.5 ml HClO₄ a las bombas, se cierran y se dejan en una estufa a 90°C durante 12 horas como mínimo.

Una vez las bombas se han enfriado, se abren y se dejan en el baño de arena hasta obtener humos de perclórico (se caracterizan por ser blancos y densos): si las muestras son ricas o mayoritarias en sílice (como es el caso) se añade 5 ml de HF, se cierran otra vez las bombas y se dejan unas 2 horas en la estufa a 90°C.

Pasado este tiempo se abren y se dejan otra vez en el baño hasta sequedad inicial; una vez llegados a este punto se añade 2 ml de HClO₄ en caliente y se deja llegar otra vez a sequedad incipiente. Finalmente se añade un poco de H₂O y 1 ml de HNO₃, y se dejan las bombas a reflujo un máximo de 10 minutos.

Las muestras se enrasan a 100 ml y se preparan dos tubos de 14 ml (normalmente uno para ICP-OES y el otro para ICP-MS); finalizado todo el proceso, las bombas se limpian con agua del grifo y se aclaran con agua destilada. Mediante este método de preparación de muestras, y utilizando el ICP-OES y ICP-MS, se pueden por lo tanto determinar todos los elementos menos el Si, que requiere una preparación especial (fusión alcalina). En nuestro caso se ha omitido el proceso para el ICP-OES ya que se disponía de la información de la microsonda para el resto de los elementos mayoritarios además de la sílice. En otros casos (como por ejemplo en el análisis de vidrios naturales volcánicos) el equipo de investigación PEGEFA en el que he trabajado realiza este paso ya que los vidrios naturales contienen además un porcentaje importante de minerales de composición diferente de la del vidrio, y por lo tanto la química mineral de elementos mayoritarios del vidrio obtenida mediante MSE en la mayoría de los casos no representa la química global de la roca en estudio.

Esta técnica desde un punto de vista metodológico nos ha permitido confirmar muchas de las recetas de colores, asimismo nos ha proporcionado criterios seguros sobre la

⁵HF es el ácido fluorhídrico y HClO₄ el ácido clorhídrico.

homogeneidad de los grupos de vidrio, pudiendo discriminar entre las piezas originales de las de importación y de las reposiciones sucesivas, ejecutadas con arenas diversas de las que se encuentran en las muestras originales.

1.6.3 La difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) y la espectrometría de infrarrojos (FTIR) han permitido identificar las fases minerales como productos de la alteración del vidrio. La DRX es más potente que la FTIR que de todas maneras ha sido útil para el estudio de las pátinas, que se encuentran en mínimas cantidades encima de la superficie vítrea recopilada.⁶

1.6.4 La microscopia de rastreo con microanalizador de dispersión de energías (SEM-EDS) También ha proporcionado información sobre las microestructuras de la corrosión y los depósitos minerales, como también microanálisis semicuantitativa de los vidrios y de los depósitos minerales.⁷

1.6.5 La espectrometría de masa de alta resolución con fuente de plasma acoplado inductivamente y microanálisis por ablación láser (HR-ICP-MS-LAM)

Desde enero de 2010 disponemos de una nueva maquinaria (laboratorio LABGEOTOP del ICTJA-CSIC) que nos ha permitido resumir una buena parte de los análisis que acabamos de detallar en un único proceso. Este instrumento analiza el vidrio sobre una sección fresca, es decir recién cortada, de reducidas dimensiones y sin destruirla, proporcionando informaciones sobre los elementos mayoritarios del vidrio y las trazas, con un umbral de detección aún más bajo que el ICP-MS.

Así como la principal evolución que ofreció en su día la ICP-MS fue el análisis simultáneo de la práctica totalidad de los elementos de la tabla periódica, al bajar sensiblemente los niveles de detección de los menos abundantes y permitir por lo tanto que la suma de

⁶Gimeno, D., 2011, p. 90

⁷Ibidem.

todos ellos debiera dar valores muy próximos al 100% de la roca, siendo además muy realistas en sus contenidos y relativamente económicos en términos materiales, su principal inconveniente es como ya quedó expresado el proceso de preparación de las muestras es largo, tedioso, delicado (se trabaja con ácidos cáusticos y sus humos tóxicos en un ambiente de laboratorio dotado de campanas extractoras de alta seguridad) y en el caso que nos ocupa nos hace perder el silicio, elemento principal por su contenido total en nuestros vidrios que debemos obtener por otro procedimiento alternativo, duplicando por tanto tiempos y multiplicando costos.

El HR-ICP-MS-LAM produce resultados con un límite de detección aún más bajo que el ICP-MS (lo que en el caso de nuestros vidrios de hecho no es necesario para su completa caracterización química), con el añadido que realiza el análisis mediante la volatilización directa de un pequeño volumen de muestra de la superficie del vidrio mediante el impacto de un láser de alta energía. El microcráter que deja en la muestra no se aprecia a simple vista, ni en muchas ocasiones con el empleo de una lupa cuentahílos de 10 o más aumentos, aun sabiendo el punto en el que se realizó el impacto del láser. Se trata por tanto de un proceso preparatorio de las muestras mucho más seguro, cómodo y rápido. Además, y esto en nuestro caso no es una ventaja menor, al no volatilizar el silicio podemos obtener este elemento tan importante los que une a todas las ventajas del ICP-MS el poder evitar analizar estos vidrios previamente por un procedimiento alternativo como la MSE. A continuación se recogen las condiciones instrumentales bajo las que se han desarrollado los análisis de esta tesis para la totalidad de los conjuntos vítreos estudiados con la excepción de Pedralbes Duomo de Siena.

El análisis en sí mismo comienza mediante un calentamiento del láser durante 450 segundos, con una energía prefijada de 5.0 mJ, una entrada energética real de 6.5 mJ bajo condiciones de 16.0 KV y una presión de gas de 6582 mbar. Después de este calentamiento se sintoniza o calibra el ICP-MS que es un modelo Element XR de sector magnético de la empresa ThermoScientific. Para esta calibración se emplea el material vítreo de referencia internacional NIST 612, trazando en él los isótopos ^{139}La , ^{232}Th y los óxidos de Th. La intensidad de señal escogida fue para el ^{139}La 800.000 impactos por

segundo, para el ^{232}Th 1000.000 impactos por segundo, estando los óxidos presentes en un 1.8288 %, la irradiancia 2.03 GW/cm^2 y el flujo de gas 10.13 J/cm^2 .

Para el muestreo para el análisis propiamente dicho se empleó un láser UP193FX de la empresa New Wave Research con 193 nm de longitud de onda y un pulso de impacto de 4 ns, empleando como gas cebador ArF y gas de flujo He a una tasa de 600 mL/min. El impacto de calcinación de la muestra se realizó a 10 Hz en modo continuo con un espaciado de barrido de 20 μm , realizando 3 pases de barrido a una velocidad de 10 $\mu\text{m/sec}$ y una profundidad estimada de pase de 5 μm . Todo esto conduce a un tamaño del punto analizado de 50 μm con unas dimensiones del área de impacto de X: 100 μm , e Y: 100 μm . La salida estimada del láser es del 100 % con una irradiación promedio de 2.01 GW/cm^2 y un flujo promedio de 9.81 J/cm^2 . Los patrones certificados empleados en el análisis fueron el vidrio NIST 612, y el vidrio B del Corning Museum of Glass de New York preparado por Brill.

Antes de realizar el muestreo para el análisis, la superficie se limpia por ablación con el laser eliminando 10 μm de la superficie de la muestra. Antes de la ablación se realizan 60 segundos de captura de datos en el detector para emplearlos como valor de fondo. El tiempo de adquisición es de 2 minutos para análisis. Cada análisis se realiza por triplicado y los valores de los patrones de referencia se analizan después de cada análisis.

Se han analizado los siguientes isótopos:

- Baja resolución: ^7Li , ^9Be , ^{11}B , ^{31}P , ^{35}Cl , ^{43}Ca , ^{85}Rb , ^{98}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{120}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{162}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{174}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{187}Re , ^{197}Au , ^{203}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th , ^{238}U
- Resolución media: ^{29}Si , ^{32}S , ^{43}Ca , ^{45}Sc , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{74}Ge , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb
- Alta resolución: ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{75}As

Las condiciones de análisis con el H-R-ICP-MS fueron: gas frío 16.42 (L/min), gas auxiliar 1.04 (L/min), gas de la muestra 0.932(L/min), y las condiciones de vacío 1.37e-003 mbar, alto vacío 2.94e-007 mbar.

La recopilación de las piezas vítreas

**Listado de las muestras recogidas en
la Iglesia del Real Monasterio de Santa María de
Pedralbes**

Listado de las muestras recogidas en el plafón O-II de la Iglesia del Real Monasterio de Santa María de Pedralbes:

VI 12, azul oscuro

VI 18, azul oscuro con grisalla

VI 8, rosado

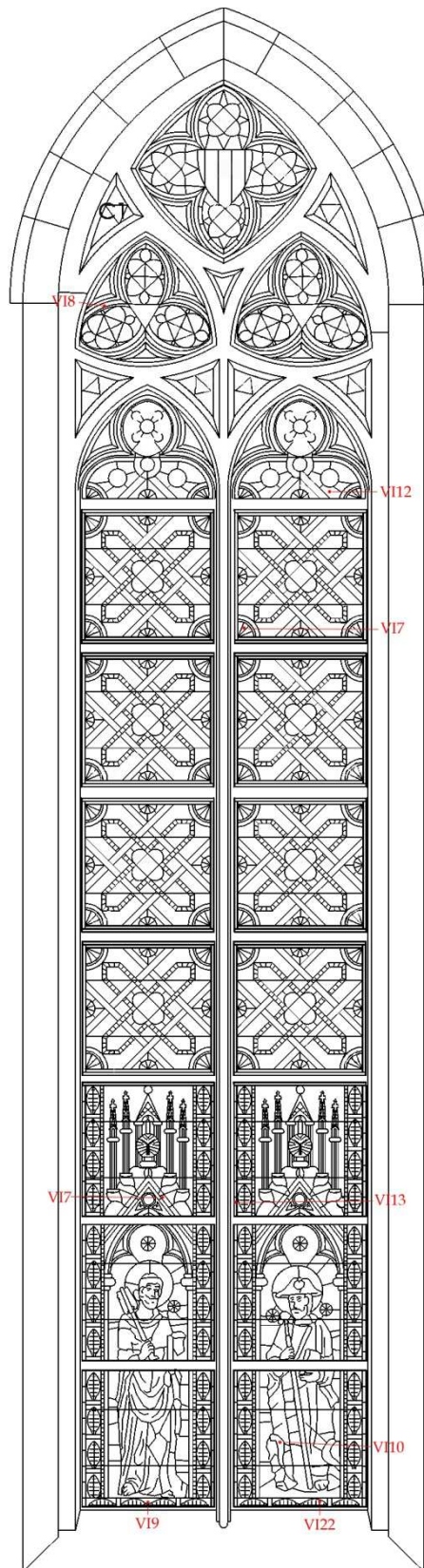
VI 13, incoloro

VI 10, amarillo

VI 7, verde oscuro con grisalla

VI 22, verde claro

VI 9, rojo plaqué



**Listado de las muestras recogidas en la Catedral de
Girona y procedentes de unos plafones del siglo XIV
actualmente descontextualizados**

Listado de las muestras recogidas

Fig. 1 Muestreo Guillem Letumgard, capilla St. Miguel, plafón suelto A, Catedral de Girona

GIR-4, rojo plaqué

GIR-6, azul oscuro con cuadros

GIR-3, azul claro

GIR-5, incoloro con amarillo de plata

Fig. 2 Muestreo Guillem Letumgard, capilla de San Miguel, plafón suelto A4, Catedral de Girona

GIR-2, miel con grisalla

GIR-1, azul con grisalla

Fig. 3 Muestreo Mestre de la Capçalera, sin ubicación, plafón GIR F-4, Catedral de Girona

GIR-15, incoloro

GIR-13, azul

GIR-14, verde+ grisalla

GIR-12, rojo plaqué

GIR-11, amarillo con grisalla

Fig. 4 Muestreo Guillem Letumgard, plafón suelto GIR F-18, Catedral de Girona

GIR-8, incoloro

GIR-7, azul

GIR-10, verde

GIR-9, rojo plaqué

GIR-16, azul violeta



Fig. 1 Muestreo Guillem Letumgard, capilla St. Miguel, plafón suelto A4, Catedral de Girona

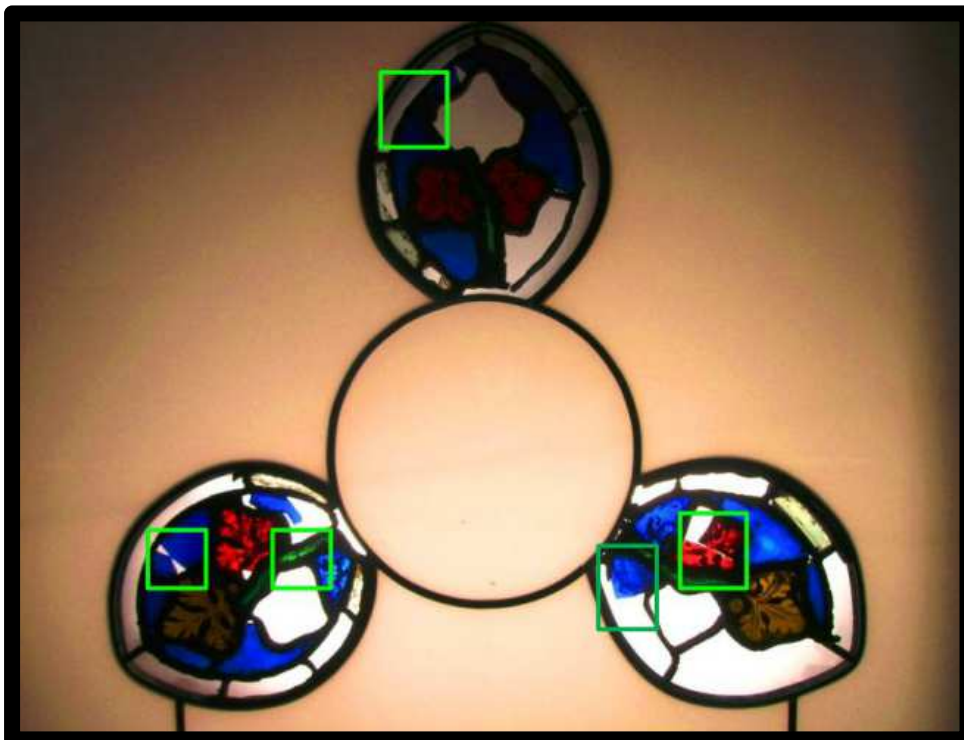


Fig. 2 Muestreo Guillem Letumgard, capilla de San Miguel, plafón suelto a, Catedral de Girona



Fig. 3 Muestreo Mestre de la Capçalera, sin ubicación, plafón GIR F-4, Catedral de Girona

Fig. 4 Muestreo Guillem Letungard, plafón suelto GIR F-18, Catedral de Girona



Listado de las muestras recogidas en la Capilla de Santa María de los Sastres de la Catedral de Tarragona

Listado de las muestras recogidas en Capilla de Santa María de los Sastres de la Catedral de Tarragona, obra de Guillem Letungard¹.

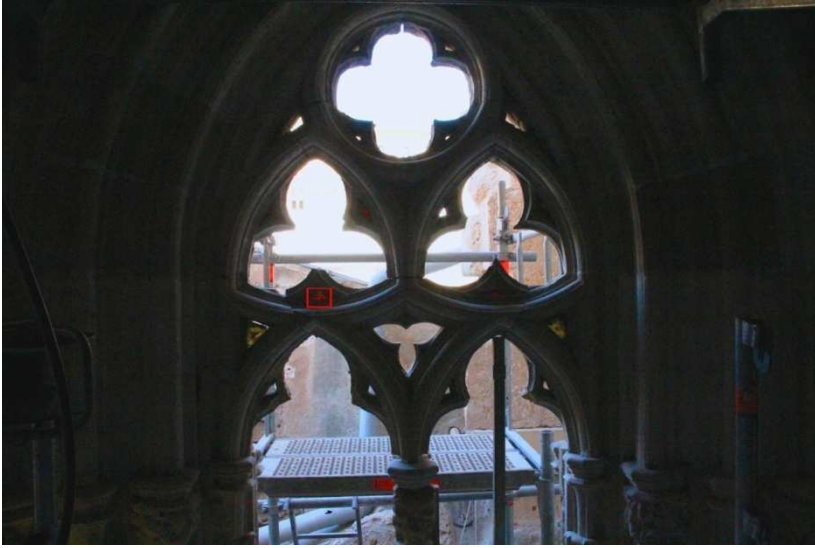
TA-44, verde (C.S. II)

TA-45, amarillo (C.S. H.I)

TA-46, azul (C.S. H.I)

TA-47, rojo plaqué (C.S. I)

¹ La mayoría de las piezas analizadas procedentes de esta misma Capilla nos fueron entregadas por el Sr. Pere Valldeperez, restaurador, después de haberse hallado en el alféizar de los ventanales durante las obras de desmontaje de los plafones vítreos para su conservación.



Capilla de Santa María de los Sastres, ventanal C.S. I, muestra de color rojo



Capilla de Santa María de los Sastres, ventanal C.S. H. I muestras de color amarillo y azul.



Capilla de Santa María de los Sastres, ventanal C.S. II muestra de color verde

**Listado de las muestras recogidas en la vidriera
absidal de la Catedral de Siena, obra de Duccio di
Buoninsegna**

Listado de las muestras recogidas en la vidriera absidal de la Catedral de Siena, obra de Duccio di Buoninsegna

DU-1 (Plafón 4 B) verde oscuro

DU-2 (Plafón 4 A) azul oscuro

DU-3 (Plafón 2 B) amarillo

DU-4 (Plafón 8 A) violeta

DU-5 (Plafón 4 B) rojo plaqué

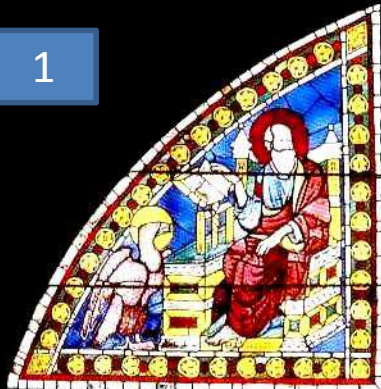
DU-6 (Plafón 8 A) rosado/malva

DU-7 (Plafón 9) azul claro

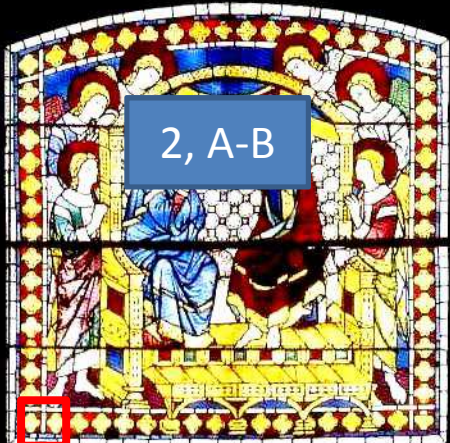
DU-8 (Plafón 6 B) verde claro

DU-9, (plafón 3) incoloro

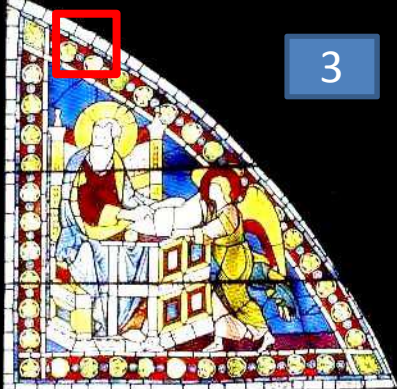
1



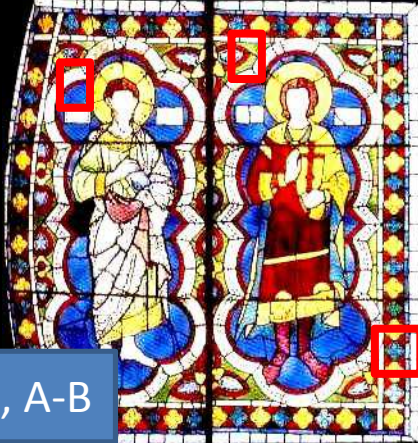
2, A-B



3



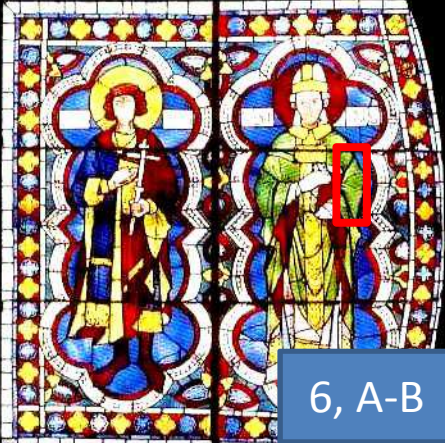
4, A-B



5, A-B



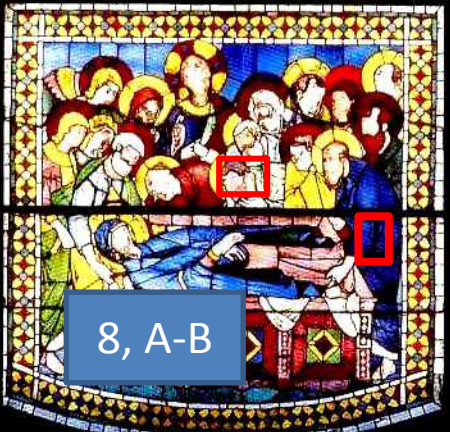
6, A-B



7



8, A-B



9



Catalogación de las muestras y resultados analíticos

***Se indican con las abreviaturas correspondientes:**

Catedral de Tarragona: TA

Catedral de Girona: GIR

Monasterio de Pedralbes: VI; VP

Catedral de Siena: DU

Chiesa di San Giacomo Maggiore: SG

Estudio previo de las piezas

muestra	color	foto	peso en g. d	base en cm	lado a ≤ cm	lado b ≥ cm	espesor cm	espesor (2)
TA1	azul+grisalla	si	5,68	2,7	1,6	2,5	0,22	
TA2	azul con etching	si	3,52	3,9	2,4	3	0,2	
TA3	azul con etching	si	4,19	4	0,1	1,5	0,27	
TA4	azul oscuro	si	4,51	3,8	1,5	1,5	0,34	
TA5	azul oscuro	si	3,07	3,3	1,3	3	0,19	
TA6	azul oscuro	si	5,35	5,6	1	1,5	0,26	
TA7	rojo plaqué light	si	9,34	6,5	0,8	5,2	0,22	
TA8	rojo plaqué+grisalla	si	4,44	2,7	1,2	1,3	0,3	
TA9	azul oscuro+grisalla	si	1,82	1,7	0,7	0,8	0,16	
TA10	rojo plaqué	si	4,65	4,3	1,5	1,6	0,31	
TA11	rojo plaqué	si	3,68	5,2	2,5	3,6	0,31	
TA12	incoloro+grisalla	si	2,71	3	1,5	2,2	0,24	
TA13	incoloro+grisalla	si	4,6	2,7	1	3,2	0,22	
TA14	incoloro+grisalla	si	5,82	4,7	4	5	0,26	
TA15	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	3,17	3,7	0,3	2,9	0,29	
TA16	incoloro	si	13,43	8,2	3,3	4,4	0,38	
TA17	incoloro+grisalla	si	10,7	7,6	3,9	6,3	0,24	
TA18	incoloro	si	4,75	5,4	1,6	5	0,12	
TA19	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	10,9	5	2,1	4,1	0,22	
TA20	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	7,04	3,3	0,9	1,5	0,31	
TA21	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	2,7	3,9	0,2	3,4	0,26	
TA22	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	4,68	2,4	1,2	1,5	0,31	
TA23	incoloro+grisalla	si	3,76	3,9	1,7	2,3	0,33	
TA24	incoloro+grisalla	si	16,25	5,7	2,3	2,6	0,34	
TA25	amarillo oscuro+grisalla	si	7,05	5	2,1	3,7	0,26	
TA26	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	8,33	4,5	2,6	3,7	0,26	
TA27	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	6,98	4,8	4,1	4,3	0,32	
TA28	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	2,93	3	1,3	1,9	0,22	
TA29	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	4,77	4,2	0,5	2,5	0,23	
TA30	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	2,83	3,2	2,6	3,2	0,26	
TA31	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	4,34	4,4	2,6	3,6	0,22	0,34
TA32	amarillo+grisalla	si	1,48	3,2	0,7	0,7	0,24	
TA33	incoloro+grisalla	si	3,25	3,9	1,3	1,8	0,28	
TA34	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	0,97	2,2	0,4	0,9	0,28	
TA35	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	1,33	2	1,5	1,8	0,2	
TA36	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	1,41	3,2	0,2	1,3	0,26	
TA37	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	0,77	2,2	1,6	1,9	0,2	
TA38	incoloro+grisalla+amarillo de plata	si	1,51	3,5	1,7	2,6	0,18	
TA39	incoloro+grisalla	si	1,18	3	0,5	1,2	0,21	
TA40	amarillo+grisalla	si	1,69	3,8	0,3	1,1	0,24	0,32
TA41	incoloro+grisalla	si	1,82	1,9	1	1,5	0,22	

Estudio previo de las piezas

TA42	incoloro+grisalla	si	2,89	3,7	0,3	0,7	0,39	
TA43	blanco con grisalla	si	2,29	4,3	1,1	3,8	0,16	
TA44	verde	si	4,24	5,2	3,3	3,3	0,32	
TA45	amarillo	si	11,16	10,6	5,7	7	0,22	
TA46	azul oscuro	si	6,7	5,5	3,6	3,7	0,42	
TA47	rojo plaqué	si	7,65	5,4	3,7	4,2	0,28	
SG1	rojo plaqué+grisalla	si	3,82	4	1	1,7	0,26	
SG2	miel+grisalla	si	2,41	3,6	0,5	2,2	0,24	
SG3	aguamarina+grisalla	si	2,63	4,3	0,2	2,2	0,34	
SG4	violeta+grisalla	si	1,38	3,3	0,1	1,1	0,24	
SG5	incoloro+grisalla	si	2,5	2,7	2	2,2	0,3	
SG6	aguamarina+grisalla	si	1,4	2,8	0,1	1,7	0,22	
SG7	miel+grisalla	si	2,67	3,5	2,4	2,7	0,28	
SG8	violeta+grisalla	si	1,26	3,9	0,1	1,1	0,26	
GIR1	azul oscuro+grisalla	si	0,08	0,7	0,01	0,5	0,22	A4
GIR2	amarillo+grisalla	si	0,47	1,5	0,01	0,5	0,24	A4
GIR3	azul oscuro plaqué	si	0,34	1,7	0,1	0,1	0,24	A
GIR4	rojo plaqué	si	1,12	1,8	0,7	1,4	0,32	A
GIR5	incoloro+amarillo de plata	si	0,27	0,9	0,2	0,3	0,29	A
GIR6	azul oscuro+cuadros	si	0,38	0,6	0,2	0,5	0,38	A
GIR7	azul oscuro	si	0,34	0,6	0,2	0,4	0,29	GIR F18
GIR8	incoloro	si	1	2,7	0,3	1,3	0,22	GIR F18
GIR9	rojo+grisalla	si	0,42	2	0,1	0,3	0,24	GIR F18
GIR10	verde	si	0,23	1,1	0,2	0,3	0,16	GIR F18
GIR11	ambar+grisalla	no	no	no	no	no	0,3	GIR F4
GIR12	rojo plaqué	no	no	no	no	no	0,3	GIRF4
GIR13	azul	no	no	no	no	no	0,19	GIRF4
GIR14	verde+grisalla	no	no	no	no	no	0,23	GIRF4
GIR15	incoloro	no	no	no	no	no	0,22	GIRF4
GIR16	azul-violeta	no	no	no	no	no	0,28	Capilla St.Jordi i St. Damià

Duccio, elementos mayoritarios, muestras sódicas

	Du-1	Du-2	Du-3	Du-4	Du-5	Du-6	Du-7	Du-8	Du-9
	verde	azul	amarillo	violeta	rojo	malva	aguamarina	verde	incoloro
Na ₂ O	13,1	13,99	13,56	14,46	13,52	14,14	14,12	13,04	12,76
SiO ₂	58,06	61,11	62,87	61,37	73,42	65,11	60,44	55,58	64,27
MgO	3,95	3,73	4,24	3,99	0,06	3,85	4,11	4,07	3,83
Al ₂ O ₃	3,08	1,19	3,04	1,04	0,35	1,15	2,99	3,39	1,17
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅	0,89	0,33	0,37	0,32	0,02	0,33	0,35	1,19	0,31
K ₂ O	3,9	2,79	2,48	2,69	0,18	2,76	2,58	5,09	2,73
CaO	9,17	10,14	8,55	10,38	12,23	10,31	9,02	8,75	10,55
TiO ₂	0,12	0,11	0,1	0,1	0,06	0,11	0,1	0,12	0,11
MnO	1,8	0,68	0,9	1,13	0,02	0,88	1,21	1,52	0,71
Fe ₂ O ₃	0,97	1,05	4,39	0,86	0,22	0,63	0,9	2,02	0,58
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0
total	95,04	95,13	100,5	96,33	100,08	99,27	95,82	94,77	97,04

muestras potàsicas

Serie	Tarragona	FB Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona
Oxides (% m/m)							
SiO2	42,77	48,59	57,01	50,32	50,66	51,56	56,35
TiO2	0,14	0,17	0,22	0,14	0,16	0,14	0,08
Al2O3	3,60	1,80	6,12	2,32	3,18	2,47	2,36
Fe2O3	0,35	0,48	0,33	0,31	0,30	0,35	0,32
MnO	2,53	1,61	1,04	1,55	1,54	1,71	0,89
MgO	4,46	3,59	3,30	3,73	3,74	3,72	4,69
CaO	20,53	24,21	21,27	24,32	21,87	19,14	17,51
Na2O	0,34	0,31	0,23	0,19	0,17	0,22	2,20
K2O	21,50	15,65	8,03	13,39	15,03	17,13	11,82
P2O5	2,40	2,40	1,52	1,33	1,20	2,25	3,28
Elements (ug/g)							
Li	12,92	13,05	11,10	1,27	1,32	1,18	6,23
Be	2,99	2,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	125,70	145,71	108,91	21,19	23,06	25,45	84,02
Sc	2,10	1,75	1,86	0,16	0,17	0,15	0,64
V	15,68	19,91	20,66	12,20	12,62	15,05	10,48
Cr	30,44	48,53	16,58	2,06	2,34	2,70	14,21
Co	15,25	11,76	6,41	6,29	5,55	13,09	40,31
Ni	38,23	38,84	37,77	54,96	59,70	38,54	56,85
Cu	896,33	487,36	81,06	436,26	381,19	568,91	154,32
Zn	163,10	167,17	121,32	154,67	177,15	143,36	193,57
Ga	6,51	22,54	1,69	3,19	4,89	1,59	2,63
Ge	1,16	0,68	0,09	0,01	0,05	0,01	0,17
As	8,49	8,43	4,65	0,40	0,68	0,65	2,66
Rb	239,94	208,83	85,08	29,51	28,52	34,35	133,32
Sr	1105,74	1327,96	697,35	1038,81	1510,13	1474,01	646,68
Y	6,12	6,65	9,31	0,59	0,79	0,77	3,79
Zr	78,75	77,40	126,30	8,06	9,27	9,66	38,65
Nb	4,07	3,47	4,59	0,36	0,35	0,47	1,71
Mo	1,65	1,42	0,35	0,03	0,03	0,23	2,14
Ag	0,43	0,87	0,26	0,03	0,05	0,05	0,06
Cd	0,49	0,23	0,14	0,02	0,03	0,02	0,12
In	0,40	0,45	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Sn	22,90	22,95	7,95	5,18	4,52	17,58	7,07
Sb	2,05	5,61	0,85	1,13	0,80	1,36	0,58
Cs	3,11	3,29	3,70	0,32	0,29	0,38	9,70
Ba	9006,76	7163,14	6652,56	19405,37	16863,86	8993,97	2830,06
La	13,60	18,93	14,32	1,62	1,38	1,77	9,33
Ce	29,87	32,89	31,42	2,88	2,59	3,06	14,72
Pr	2,98	3,51	3,33	0,35	0,31	0,35	1,85
Nd	10,50	11,66	12,28	1,29	1,15	1,32	6,59
Sm	1,86	1,99	2,08	0,25	0,22	0,23	1,06
Eu	0,36	0,36	0,37	0,05	0,04	0,04	0,19
Gd	1,28	1,37	1,70	0,17	0,17	0,18	0,83
Tb	0,18	0,22	0,27	0,02	0,02	0,02	0,13
Dy	1,01	1,26	1,76	0,13	0,11	0,13	0,70
Ho	0,20	0,23	0,39	0,02	0,02	0,02	0,15
Er	0,62	0,78	1,18	0,07	0,07	0,07	0,43
Tm	0,09	0,10	0,17	0,01	0,01	0,01	0,06
Yb	0,58	0,78	1,08	0,08	0,07	0,08	0,36
Lu	0,09	0,11	0,15	0,01	0,01	0,01	0,05
Hf	1,67	2,10	3,61	0,26	0,25	0,29	0,92
Ta	0,21	0,26	0,43	0,03	0,03	0,03	0,12
W	0,61	0,67	1,54	0,08	0,09	0,09	0,31
Au	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tl	0,05	0,04	0,10	0,01	0,01	0,00	0,09
Pb	67,03	110,93	29,59	14,94	17,43	72,67	29,88
Bi	0,05	0,14	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01
Th	2,32	3,40	3,81	0,38	0,38	0,34	1,23
U	0,84	0,87	0,99	0,09	0,10	0,11	0,35

muestras potásicas

Sample Id	SMP_11_000	SMP_11_001	SMP_11_000	SMP_11_000	SMP_11_000	SMP_11_000	SMP_11_00031_1_TAR_19_20120210
Sample	TA_07	TA_47	TA_18	TA_11	TA_08	TA_10	TA_19
Serie	roj_plaq light	rojo plaqué	incoloro	rojo plaqué	rojo plaqué+g	rojo plaqué	inc+gri+grocAg
Oxides (% m/m)	Tarragona	FB Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona	Tarragona
SiO2	42,77	48,59	57,01	50,32	50,66	51,56	56,35
TiO2	0,14	0,17	0,22	0,14	0,16	0,14	0,08
Al2O3	3,60	1,80	6,12	2,32	3,18	2,47	2,36
Fe2O3	0,35	0,48	0,33	0,31	0,30	0,35	0,32
MnO	2,53	1,61	1,04	1,55	1,54	1,71	0,89
MgO	4,46	3,59	3,30	3,73	3,74	3,72	4,69
CaO	20,53	24,21	21,27	24,32	21,87	19,14	17,51
Na2O	0,34	0,31	0,23	0,19	0,17	0,22	2,20
K2O	21,50	15,65	8,03	13,39	15,03	17,13	11,82
P2O5	2,40	2,40	1,52	1,33	1,20	2,25	3,28
Elements (ug/g)							
Li	12,92	13,05	11,10	1,27	1,32	1,18	6,23
Be	2,99	2,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	125,70	145,71	108,91	21,19	23,06	25,45	84,02
Sc	2,10	1,75	1,86	0,16	0,17	0,15	0,64
V	15,68	19,91	20,66	12,20	12,62	15,05	10,48
Cr	30,44	48,53	16,58	2,06	2,34	2,70	14,21
Co	15,25	11,76	6,41	6,29	5,55	13,09	40,31
Ni	38,23	38,84	37,77	54,96	59,70	38,54	56,85
Cu	896,33	487,36	81,06	436,26	381,19	568,91	154,32
Zn	163,10	167,17	121,32	154,67	177,15	143,36	193,57
Ga	6,51	22,54	1,69	3,19	4,89	1,59	2,63
Ge	1,16	0,68	0,09	0,01	0,05	0,01	0,17
As	8,49	8,43	4,65	0,40	0,68	0,65	2,66
Rb	239,94	208,83	85,08	29,51	28,52	34,35	133,32
Sr	1105,74	1327,96	697,35	1038,81	1510,13	1474,01	646,68
Y	6,12	6,65	9,31	0,59	0,79	0,77	3,79
Zr	78,75	77,40	126,30	8,06	9,27	9,66	38,65
Nb	4,07	3,47	4,59	0,36	0,35	0,47	1,71
Mo	1,65	1,42	0,35	0,03	0,03	0,23	2,14
Ag	0,43	0,87	0,26	0,03	0,05	0,05	0,06
Cd	0,49	0,23	0,14	0,02	0,03	0,02	0,12
In	0,40	0,45	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Sn	22,90	22,95	7,95	5,18	4,52	17,58	7,07
Sb	2,05	5,61	0,85	1,13	0,80	1,36	0,58
Cs	3,11	3,29	3,70	0,32	0,29	0,38	9,70
Ba	9006,76	7163,14	6652,56	19405,37	16863,86	8993,97	2830,06
La	13,60	18,93	14,32	1,62	1,38	1,77	9,33
Ce	29,87	32,89	31,42	2,88	2,59	3,06	14,72
Pr	2,98	3,51	3,33	0,35	0,31	0,35	1,85
Nd	10,50	11,66	12,28	1,29	1,15	1,32	6,59
Sm	1,86	1,99	2,08	0,25	0,22	0,23	1,06
Eu	0,36	0,36	0,37	0,05	0,04	0,04	0,19
Gd	1,28	1,37	1,70	0,17	0,17	0,18	0,83
Tb	0,18	0,22	0,27	0,02	0,02	0,02	0,13
Dy	1,01	1,26	1,76	0,13	0,11	0,13	0,70
Ho	0,20	0,23	0,39	0,02	0,02	0,02	0,15
Er	0,62	0,78	1,18	0,07	0,07	0,07	0,43
Tm	0,09	0,10	0,17	0,01	0,01	0,01	0,06
Yb	0,58	0,78	1,08	0,08	0,07	0,08	0,36
Lu	0,09	0,11	0,15	0,01	0,01	0,01	0,05
Hf	1,67	2,10	3,61	0,26	0,25	0,29	0,92
Ta	0,21	0,26	0,43	0,03	0,03	0,03	0,12
W	0,61	0,67	1,54	0,08	0,09	0,09	0,31
Au	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tl	0,05	0,04	0,10	0,01	0,01	0,00	0,09
Pb	67,03	110,93	29,59	14,94	17,43	72,67	29,88
Bi	0,05	0,14	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01
Th	2,32	3,40	3,81	0,38	0,38	0,34	1,23
U	0,84	0,87	0,99	0,09	0,10	0,11	0,35

