

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

A R T I C U L O



Caracterización química de la vidriera del rosetón del Duomo de Siena (Italia, 1288-1289)

D. GIMENO⁽¹⁾, M. AULINAS⁽¹⁾, F. BAZZOCCHI⁽¹⁾, J.L. FERNANDEZ-TURIEL⁽²⁾, M. GARCIA-VALLES⁽³⁾, D. NOVEMBRE⁽⁴⁾, E. BASSO⁽⁵⁾, B. MESSIGA⁽⁵⁾, M.P. RICCARDI⁽⁵⁾, C. TAROZZI⁽⁶⁾, M. MENDERA⁽⁷⁾

⁽¹⁾ Depart. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, 08028 – domingo.gimeno@ub.edu

⁽²⁾ Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”, CSIC, 08028 - Barcelona

⁽³⁾ Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, 08028 - Barcelona

⁽⁴⁾ Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi Gabriele d'Annunzio, Chieti, Italia

⁽⁵⁾ Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Pavia, Pavia, Italia

⁽⁶⁾ CAMStudio, Bologna, Italia

⁽⁷⁾ Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Università degli Studi di Siena, Italia

Se han caracterizado químicamente una colección de vidrios arquitectónicos coloreados originales del rosetón del Duomo (catedral) de Siena, Italia, realizados bajo diseño del artista Duccio di Buoninsegna en 1288-89. Esta comunicación expone los resultados obtenidos mediante el empleo de microsonda electrónica de Castaing (mayoritarios) y espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, elementos en traza) en vidrios de varios colores (incolores, verde oscuro, verde oliva, amarillo, violeta, rosa, azul oscuro, azul celeste, rojo plaqué). Se trata de vidrios sódico-cálcicos (valores en peso alrededor del 13-14 % de Na₂O, 56-64 % SiO₂, 4% MgO, 9-10 % CaO, 2,5-4 K₂O) de tradición por tanto mediterránea. Un resultado semejante se encontró precedentemente para vidrios realizados a lo largo del siglo XIV, cuanto menos unos 40 años después (vidriera de la iglesia del Monestir de Pedralbes, Barcelona). En general, el estado de conservación de estos vidrios es bueno, excepto por lo que se refiere a la adherencia de las grisallas al vidrio base.

El estudio desarrollado ha permitido identificar tres grupos de vidrios desarrollados a partir de formulaciones de diferentes composiciones: un primer grupo constituido por los vidrios de color verde claro, verde oscuro, azul celeste y amarillo; un segundo grupo constituido por los vidrios incolores, violeta, azul oscuro, y malva; y finalmente el vidrio rojo plaqué, de composición netamente diferente a todos los demás. Desde el punto de vista de la obtención de los colores, cabe destacar que los datos químicos permiten deducir que el malva y el amarillo han sido elaborados siguiendo la receta tradicional del monje Theophilus de inicios del siglo XII, utilizando un proceso de purificación especial de las materias primas, y controlando artesanalmente las condiciones redox del horno; en este sentido, estos vidrios se pueden calificar como tradicionales o tecnológicamente poco evolucionados. Los colores azul oscuro, violeta y azul celeste se han obtenido mediante la adición de una misma sal de cobalto en diferentes dosis, y los colores verde oliva y verde oscuro mediante la adición de cobre (junto con manganeso y hierro), previamente preparados en un colorante que tiene como excipiente un vidrio potásico. Este último hecho (el empleo de vidrio potásico no usual en los centros productores del área mediterránea) permite suponer que el color puede haber sido comprado directamente a un fabricante centroeuropeo o que se tratara de un subproducto de fundición de minerales de cobre. Por su parte, la fabricación del vidrio plaqué, tecnológicamente más complejo y comparable al vidrio rojo plaqué potásico centroeuropeo contemporáneo indicaría, si fuera original, la incorporación de este proceso tecnológico al taller local. En opinión de los autores se trata de un vidrio de producción local mucho más tardía, incorporado en la restauración documentada a finales del siglo XVII. Destaca también, como en Pedralbes, el empleo del plomo para aumentar la luminosidad y transparencia del vidrio, en dosis variables atendiendo al color del vidrio. Por otro lado hay que señalar que en Siena el manganeso es un elemento muy importante con el que el fabricante del vidrio jugó intensamente para obtener la paleta de colores. El análisis de los metales presentes como elementos traza, y de las tierras raras, permite establecer sólidas hipótesis sobre el tipo de sales minerales empleadas como colorantes y como fueron incorporados al vidrio incoloro original.

Palabras clave: vidrieras medievales, composición química, vidrios sódico-cálcicos coloreados, Catedral de Siena (Italia)

Chemical characterization of the stained glass window from the rose window, Siena Duomo (Italy, 1288-1289)

The chemical composition of nine medieval coloured stained glasses from Duomo (Catedral) of Siena, Italy, has been characterized. They come from the rose window elaborated under the drawing of Duccio di Buoninsegna masterwork (1288-89 AD). This note explains the results obtained by EMPA, representative of bulk chemistry of several coloured glasses (deep green, olive green, yellow, purple, pink, deep blue, light blue, red *plaqué* and also uncoloured), as well as the associated trace elements (obtained by Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry) that represent the chemical fingerprint of these glasses. The studied samples are sodium-calcium glass (chemical compositions in the range 13-14 wt% Na₂O, 56-64 wt% SiO₂, 4 wt% MgO, 9-10 wt% CaO, 2,5-4 wt% K₂O); thus of Mediterranean tradition. This fact has been found by our team in previous studies (stained glasses from the church of Monestir de Pedralbes, Barcelona) for XIV century glass made at least 40 years later. As a general rule, the conservation state of these sodium glasses is good, except for the cohesion of grisaille to glass mesostase.

This study allowed to identify three glass groups developed from different raw material formulations: a first group is constituted by deep green, olive green, light blue and yellow glass; a second one comprises by uncoloured, deep purple, deep blue and pink glass; and finally, the *plaqué* red glass that shows deeply different composition. Pink and yellow glass was produced following the traditional recipe compiled by Theophilus, a monk who lived at the beginning of XII century. This implies a separate process of raw material purification and a careful control of the redox kiln conditions; thus, these glasses can be considered as traditional or technologically not evolved. The deep blue, light blue and deep purple were obtained after the artisan dosed addition of a cobalt salt. Olive green and deep green glasses were produced with addition of copper (together with manganese and iron), previously prepared as a pigment that has as excipient a potassium glass. The use of potassium glass instead of the sodium glass locally produced strongly suggests that the pigment could be bought directly from Middle or Northern Europe markets and/or could be a sub-product of copper ore melting. On the other hand, the production of sodium red ruby *plaqué* glass, technologically more evolved and comparable to the coeval potassium glass coming from the Central Europe glass factories, would be outstanding in the XIV century; but we interpret (taking into account its chemical composition) that was produced later and introduced during the restoration conducted at the end of XVII century. We can also note the use of well-dosed lead additions in order to increase the lightness and transparency of coloured glass. Manganese has been a very important element in the Siena workshop glassmaker colour palette achievements. On the other hand, the trace-element chemical fingerprint of the glass allows arguing what kind of mineral salts were used as pigments, as well as the way to introduce it in the uncoloured original glass.

Keywords: medieval stained glass, chemical composition, coloured soda-lime glass, Siena Cathedral (Italy)

1. INTRODUCCIÓN

Existen aún pocos datos químicos disponibles sobre vidrieras arquitectónicas medievales mediterráneas, si bien en los últimos años han ido apareciendo gradualmente nuevas informaciones referidas a la existencia de una tradición mediterránea de fabricación de vidrio plano para la arquitectura de composición sódico-cálcica, frente a la generalizada producción de vidrio de silicato potásico-cálcico en el ámbito centroeuropeo y sus áreas naturales de influencia (p.e., el Camino de Santiago). Este vidrio se caracteriza en líneas generales por una mayor durabilidad que el contemporáneo potásico centroeuropeo (1, 2). Este vidrio se habría producido a partir de la fusión de una mezcla de cenizas de plantas salicornáceas provenientes de zonas de marismas salobres mediterráneas y de arenas cuarcíferas, en la que las primeras aportan el elemento fundente que permite la obtención del vidrio en hornos que pueden alcanzar únicamente moderadas temperaturas como las descritas en el caso de los hornos medievales (3).

Esta producción correspondería al hecho de que en el ámbito mediterráneo se sigue produciendo un vidrio sódico-cálcico (más resistente a la corrosión) de tradición romana, independientemente de que puedan haber cambiado a lo largo del primer milenio de nuestra era las fuentes de aprovisionamiento de sus materias primas. Por otro lado, el ámbito mediterráneo aparece, si lo comparamos al centroeuropeo, como tecnológicamente menos evolucionado en el mismo período, p.e. en lo que se refiere a la producción de vidrio incoloro coloreado en estrato (*plaqué*).

Si atendemos a los datos (más bien dispersos) publicados sobre este vidrio mediterráneo, proceden tanto de edificios (normalmente de culto) sometidos a procesos de restauración, como de excavaciones, siendo en este último caso los vidrios generalmente más heterogéneos (rechazos de horno en centros de producción, fragmentos de vidrios acumulados tras incendios del edificio que los albergaba, etc.) tanto por su origen como por la tendencia general al reciclado del vidrio, como producto caro y valioso en la época. Se puede señalar igualmente que los vidrios procedentes de excavaciones han sufrido procesos de degradación más intensos por la directa y prolongada interacción sufrida con aguas vadosas, en general en ambientes ricos en bicarbonato libre en solución (4, 5, 6).

Esto implica lógicamente que los resultados obtenidos no siempre pueden ser considerados como representativos del vidrio original.

Este tipo de datos químicos se suelen analizar desde el punto de vista estadístico (véase por ejemplo (7), y referencias ahí), de cara a obtener correlaciones entre posibles centros de producción y sus ámbitos naturales de dispersión; lógicamente las conclusiones que se pueden deducir desde el punto de vista de la historia de la tecnología de fabricación de estos vidrios, y de la existencia de redes comerciales medievales son sólo relativamente fiables. Dicho de otra manera, en ocasiones ofrecen hipótesis que necesitan ser contrastadas mediante el estudio de documentación histórica, no siempre existente.

Una vía innovadora y alternativa a este enfoque del estudio es la que se centra en el estudio de conjuntos singulares de vidrio preservados en buena medida con sus características y componentes originales (p.e. con el emplomado medieval original), y en el caso ideal con fecha de ejecución bien datada (en el caso de la vidriera del Duccio que nos ocupa, 1288-89) (8). En este caso la estrategia de interpretación de los datos químicos obtenidos parte de la hipótesis (atendiendo a su homogeneidad) que la mayor parte de los vidrios se produjeran en un mismo taller situado en la obra o una región próxima a ella, y que el vidrio de color se produjera a partir de un vidrio inicial (o de unos pocos vidrios) incoloros, mediante la adición de sales minerales que, en forma de recetas propias del maestro vidriero, permitieran obtener la gama de vidrio coloreado presente en una vidriera.

El estudio que aquí presentamos se ocupa de uno de esos conjuntos preservados en buena medida con sus vidrios originales, correspondiente al rosetón del Duomo (catedral) de Siena (Italia) realizada por el maestro Duccio di Buoninsegna (fig. 1). Nuestro equipo ha expuesto con anterioridad diferentes resultados procedentes del estudio de estas vidrieras:

- Basándonos en la composición de elementos mayoritarios en el vidrio, sobre una reducida muestra de vidrios coloreados, se puso de manifiesto la afinidad composicional (sódico-cálcica) de los materiales procedentes de esta vidriera con otros vidrios italianos aproximadamente contemporáneos (venecianos,

- toscánicos, ligeros; así como los empleados en la vidriera del ábside de la catedral de Orvieto) (9).
- Partiendo del análisis químico (mediante microsonda electrónica) de los elementos mayores del vidrio base y algunos metales minoritarios de una colección de vidrios representativa de la gama cromática de la vidriera de Siena y la de la iglesia del monasterio de Pedralbes en Barcelona (1,2), se interpretó el origen local-regional (mediterráneo) de los vidrios sódico-cálcicos, el carácter tradicional de la vidriera por lo que se refiere a las recetas de color (en la línea de lo expuesto por el monje Theophilus a inicios del siglo XII, (3)), y la generación de al menos dos gamas de color (verdes y azules) a partir, respectivamente, de una misma sal, con diferentes dosificaciones (10).
- Igualmente se ha estudiado la procedencia del vidrio incoloro base del rosetón de la catedral de Siena analizando químicamente un elevado número de vidrios incoloros (llamados localmente "bighierini") procedentes de las porciones perimetrales de los paneles de la vidriera, comparándolos mediante un tratamiento estadístico con los datos disponibles procedentes de excavaciones centros de producción noritalianos, así como con los de algunas vidrieras medievales contemporáneas, se ha confirmado que el vidrio empleado en la vidriera del Duccio de la catedral de Siena es de producción local o regional, llegando a la conclusión que probablemente procedían de la misma Toscana, por su enorme semejanza con el vidrio producido en los hornos de Santa Maria de Gambassi (7). También este trabajo ha permitido distinguir químicamente la existencia de otras dos familias de vidrios minoritarias atribuibles a restauraciones antiguas de la vidriera.

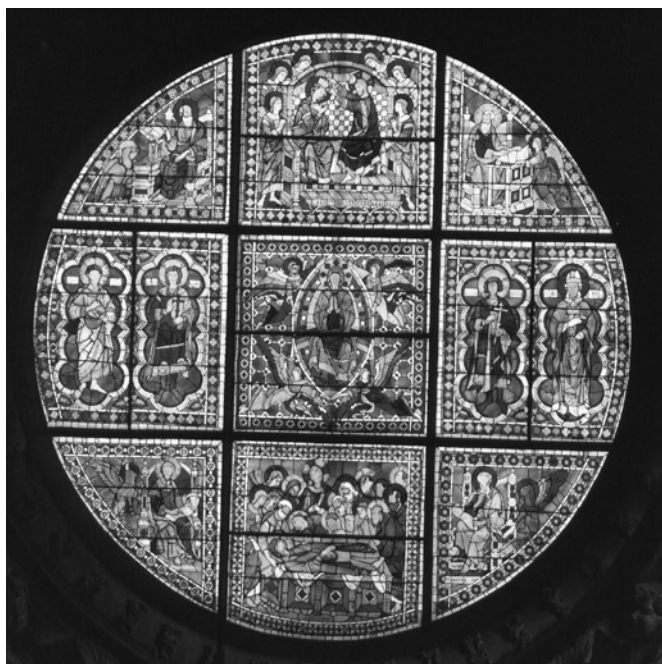


Fig. 1. Visión de conjunto de la vidriera historiada de los Hechos de la Virgen de Duccio de Buoninsegna del Duomo (catedral) de Siena. (Imagen por gentileza de la Opera della Metropolitana del Duomo di Siena).

La vidriera que cierra el rosetón del ábside del Duomo (Catedral) de Siena presenta una serie de singularidades artísticas y tecnológicas que merecen ser destacadas. Su realización está razonablemente bien documentada en 1288-89 bajo dibujos del gran pintor Duccio di Buoninsegna, siendo evidente la mano del maestro en la traza de las grisallas, no sólo por la elegancia y perfección en el trazo sino porque realiza en la vidriera motivos iconográficos anterior o posteriormente desarrollados en su obra pictórica sobre tabla. Por ejemplo, la cara de Jesús es la misma que aparece representada en la crucifixión de la Collezione Salini (11); algunas figuras de ángeles reclinados lateralmente sobre el trono de la Virgen reproducen fielmente los presentes en la misma disposición sobre el trono de la Maestà del Museo dell'Opera del Duomo de Siena; etc. Dado que en la mayor parte de la obra sobre tabla de Duccio está documentada su fecha de ejecución, este hecho (unido al análisis estilístico) permite confirmar la época de ejecución de la vidriera (8).

Esta vidriera fue originariamente instalada como cierre de la apertura circular de la capilla situada al oeste del "supra altare Sancte Marie", pero posteriormente en 1365 fue trasferida a la actual fachada norte. Está constituida por catorce paneles de grandes dimensiones, de casi dos metros cuadrados cada uno. Tales dimensiones no se encuentran jamás en el Medievo, y raramente en el Renacimiento. Su diámetro es de seis metros, sin maineles de piedra intercalados, y está emplazada en un muro de piedra que a ese nivel presenta un espesor de más de un metro. Un armazón de madera de nogal en buena medida original constituye un telar de sustentación que es aún hoy fuerte y elástico. Con el objeto de asegurar su verticalidad había sido reforzado contra el riesgo de abombamientos y oscilaciones con una *ferramenta* externa no conservada, que estaba inserida en el muro; se trata de un modelo de sustentación que en aquella época ya se había difundido en el norte de Europa, como por ejemplo en una vidriera del lado sur de la Catedral de Canterbury. Con todo, cabe señalar que el cerramiento con vidrieras policromas de un espacio luminoso circular de tan grandes dimensiones sin presentar radios o subdivisiones estructurales en piedra no tiene parangón en todo el siglo XIII.

Esta vidriera se ha conservado en muy buenas condiciones, a pesar de que originariamente no se diseñó para el espacio que hoy ocupa (debido a problemas constructivos del Duomo), y que ha sido sometida a diferentes restauraciones y desmontajes, siendo los más significativos la restauración del final del siglo XVII (realizado en 1697 por el maestro Giuglio Francesco Agazzini di Armeno, quien dejó escrita una detallada relación de su intervención en el interior de la carcasa de madera de la vidriera), y el desmontaje de 1943, para su protección durante la segunda Guerra Mundial (12).

La vidriera se restauró de nuevo en el periodo 1996-2003. Se ha aprovechado esta ocasión, que ha incluido el desmontaje, limpieza y restauración (incluyendo reforzamiento de los elementos sustentantes), para obtener muestras de buena parte de la paleta de colores de los vidrios presentes, tomando fragmentos de pequeñas dimensiones no restituibles a la vidriera. Esta metodología es especialmente eficaz de cara a la comprensión de las características del taller local productor de vidrio siempre que se conserve la homogeneidad original de los vidrios sin excesivas intervenciones (1). En líneas generales el estado de conservación de los vidrios es excelente, con la excepción de algunos fragmentos de vidrio rojo plaqué de

silicato potásico-cálcico, de procedencia centroeuropea. No se puede decir lo mismo de la adherencia de las grisallas al vidrio. En este trabajo no se realiza ninguna consideración sobre la naturaleza de las grisallas empleadas en la pintura de los vidrios. Desde el punto de vista artístico, un aspecto remarcable de los trabajos asociados a la restauración es la confirmación de la autoría de Duccio, no sólo del diseño de los dibujos sino de la decoración de la vidriera con la pintura de las grisallas (11) realizada de su propia mano (fig. 2).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Protocolo analítico.

Para la caracterización química del vidrio se ha utilizado la metodología analítica desarrollada sobre vidrio natural, en sección delgada cortada perpendicularmente a la superficie externa del vidrio. Para ello se ha procedido a la inclusión de las muestras estudiadas en resina epoxy previa a la preparación de la lámina delgada. Para los análisis se utilizó una microsonda electrónica (MSE) CAMECA SX50 con cuatro espectrómetros verticales, disponible en los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona. Las condiciones analíticas han sido las expuestas en (1) y (2). Los valores de óxidos se han determinado, por lo que se refiere al oxígeno, por estequiometría, en lugar de experimentalmente. Con el fin de obtener resultados repetitivos y analíticamente válidos, se ha evitado analizar la parte más externa de los vidrios, comúnmente sometida a fenómenos de lixiviación de la práctica totalidad de los elementos (13) con excepción del silicio y el aluminio, es decir los vitrificantes. Igualmente, se ha procedido a una analítica repetitiva del mismo vidrio (donde el número de análisis fue $n \geq 20$), en orden a garantizar la homogeneidad composicional de éste. La rutina analítica desarrollada incluye detección previa cualitativa del carácter sódico o potásico del vidrio, dado que el protocolo analítico es distinto para el estudio de vidrios predominantemente sódicos o potásicos, respectivamente.



Fig. 2. Detalle de la figura 1, cabeza de ángel (Imagen por gentileza de la Opera della Metropolitana del Duomo di Siena).

Este estudio se ha combinado con el análisis semicuantitativo mediante un microscopio electrónico de barrido dotado de microanalizador LINK de tipo EDS (MEB-EDS) para la caracterización preliminar (semicuantitativa) de algunos de los elementos colorantes presentes en los vidrios, e igualmente las muestras han sido sometidas a solución total y análisis mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), para la determinación de la "impronta dactilar química" de los elementos en traza del vidrio que caracteriza tanto al vidrio base como al colorante.

El procedimiento para realizar los análisis mediante ICP-MS ha sido el de ataque total de la muestra, que permite la determinación de la práctica totalidad de los elementos de nuestro interés (incluyendo aquellos que como las tierras raras aparecen en los vidrios en cantidades muy pequeñas) excepto el silicio, que requiere una preparación especial independiente (mediante fusión alcalina de la muestra), y que en nuestro caso no era necesario ya que se obtuvo previamente por microsonda electrónica.

Las muestras se deben pesar y preparar en bombas de teflón, siendo éstas previamente limpiadas con 3-5 ml de HNO₃ concentrado, cerrándolas y poniéndolas 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 MΩ cm⁻¹) o equivalente. Una vez se tienen todas las muestras pesadas en una batería de bombas se añade 2.5 ml HNO₃ + 5 ml HF + 2.5 ml HClO₄ a las bombas, se cierran y se dejan en una estufa a 90°C durante 12 horas como mínimo, y posteriormente se retiran y dejan enfriar. Una vez frías, se abren y se dejan en una placa calefactora en baño de arena hasta obtener humos de perclórico (se caracterizan por ser blancos y densos). Posteriormente se añade a cada bomba 5 ml de HF, se cierran 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 de arena hasta sequedad incipiente. 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 desionizada y 1 ml de HNO₃, y se dejan las bombas a reflujo un máximo de 10 minutos, y se enrasan a volumen determinado. Al tratarse las muestras a analizar de vidrios y por lo tanto no contener fases minerales resistentes a este ataque idóneo para silicatos, en el producto solubilizado y llevado a volumen se pueden analizar sin mayores problemas todos los elementos, excepto algunos volátiles como el F. Las muestras fueron analizadas en los Serveis Científico-Tècnics de la UB con un instrumento Perkin Elmer Elan 6000, calibrado con un preparado comercial. Para el análisis se ha empleado la rutina descrita en (14), adaptada al análisis de sólidos silicatados.

2.2. Características químicas de los vidrios

Los resultados analíticos que exponemos quedan resumidos en la tabla 1. La primera característica que cabe resaltar es que se trata de vidrios sódicos (o mejor, sódico-cálcicos) de tradición mediterránea, con valores en peso de alrededor del 13-14 % de Na₂O, 56-64 % de SiO₂, 4% de MgO, 9-10 % de CaO y 2,5-4 de K₂O; se confirma por tanto en este juego de muestras los resultados obtenidos independientemente sobre otras muestras mediante SEM+EDS (9), y mediante microsonda electrónica en el caso de los vidrios incoloros perimetrales

TABLA 1. RESULTADOS ANALÍTICOS OBTENIDOS POR MSE Y ICP-MS (*, EN µG G-1) EN LOS VIDRIOS DE DUCCIO

Muestra	Du-2	Du-4	Du-7	Du-6	Du-9	Du-3	Du-1	Du-8	Du-5
Color	azul oscuro	violeta	azul claro	malva	incoloro	amarillo	verde oscuro	verde claro	rojo plaqué
	GRUPO A	GRUPO A	GRUPO B	GRUPO A	GRUPO A	GRUPO B	GRUPO B	GRUPO B	
<i>% en peso</i>									
Na ₂ O	13,99	14,46	14,12	14,14	12,76	13,56	13,10	13,04	13,52
SiO ₂	61,11	61,37	60,44	65,11	64,27	62,87	58,06	55,58	73,42
MgO	3,73	3,99	4,11	3,85	3,83	4,24	3,95	4,07	0,06
Al ₂ O ₃	1,19	1,04	2,99	1,15	1,17	3,04	3,08	3,39	0,35
P ₂ O ₅	0,33	0,32	0,35	0,33	0,31	0,37	0,89	1,19	0,02
K ₂ O	2,79	2,69	2,58	2,76	2,73	2,48	3,90	5,09	0,18
CaO	10,14	10,38	9,02	10,31	10,55	8,55	9,17	8,75	12,23
TiO ₂	0,11	0,10	0,10	0,11	0,11	0,10	0,12	0,12	0,06
MnO	0,68	1,13	1,21	0,88	0,71	0,90	1,80	1,52	0,02
Fe ₂ O ₃	1,05	0,86	0,90	0,63	0,58	4,39	0,97	2,02	0,22
Cl	0,82	0,76	0,70	0,75	0,84	0,79	0,66	0,69	0,00
CuO ₂	0,20	0,53	0,13	0,04	0,03	0,02	1,54	1,65	0,00
<i>sum</i>	96,14	97,63	96,65	100,06	97,89	101,31	97,24	97,11	100,08
Pb*	2503	1400	1648	741	881	1558	2267	1360	2925
Rb*	18	19	19	18	18	25	32	37	2,2
Sn*	78	38	25	30	14	17	33	42	501
Sb*	46	30	21	4,8	3,2	5,9	43	40	1,1
Zr*	66	29	33	53	64	53	62	54	54
Co*	973	590	194	33	17	26	34	25	96
Ni*	26	24	19	18	15	17	29	35	9
In*	112	66	36	4	0,6	2	0,4	0,5	0,2
Ce*	10	9	10	9,3	10	13	16	17	2,8
Li*	14	19	17	14	11	24	23	21	6,0
Th*	1,1	0,9	1,5	0,9	0,9	2,2	1,8	2,1	0,7
La*	5,8	5,5	5,8	5,8	6,0	7,6	13	14	1,7
Y*	4,5	5,2	5,4	5,0	4,6	7,3	8,6	7,6	1,6
Nd*	4,9	5,4	5,1	4,9	5,4	6,9	10	10	1,2
U*	0,4	0,3	0,7	0,4	0,4	1,2	1,1	1,1	0,6
Pr*	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,7	2,5	2,6	0,4
Ag*	3,6	3,0	3,2	5,2	4,3	3,2	8,2	10	3,2

(7). La única excepción consiste en el vidrio rojo plaqué, de naturaleza potásico-cálcica que en el contexto mediterráneo de los siglos XIII y XIV hay que atribuir a importación desde centroeuropa (1); como se verá, además probablemente éste no es un vidrio original (10). El estudio estadístico multielemental de los componentes químicos de estos vidrios demuestra que no es posible analizar conjuntamente los vidrios incoloros y la mayoría de los coloreados (7) y obtener resultados interpretables. Igualmente, este estudio estadístico demostró la homogeneidad en el conjunto de vidrio original y la ausencia de reciclaje de vidrio en la confección de la vidriera (7). Los vidrios analizados incluyen la paleta de color siguiente: incoloro, verde oscuro, verde oliva, amarillo, violeta, rosa, azul oscuro, azul celeste, rojo plaqué. Los elevados contenidos en sílice, típicos de los vidrios mediterráneos, son coherentes con la en general buena conservación de éstos; el carácter sódico ha permitido igualmente una mayor resistencia frente a la acción de los microorganismos (2).

Analizando los datos químicos de componentes mayoritarios desde el punto de vista de la composición de un posible vidrio incoloro "base" o inicial, se puede proceder a su ordenamiento en la forma expuesta en la tabla 1, que permite una lectura interpretativa de estos datos de cara a la deducción de las recetas de color empleadas por el fabricante de los vidrios. En este sentido, se destacan inmediatamente por su composición (valores sensiblemente inferiores en sílice, y superiores en potasio y manganeso respecto al resto) los dos vidrios correspondientes a los colores verde claro y verde oscuro, respectivamente DU-8 y DU-1; y por otro lado el vidrio rojo DU-5. Este último vidrio queda diferenciado química y tecnológicamente del resto, ya que se trata de un vidrio plaqué coloreado de color rojo mediante la generación de una delgada capa de un vidrio opaco rojizo entre dos estratos principales de vidrio transparente. Siendo sódico, presenta un contenido de sílice (y calcio) marcadamente superior al resto del conjunto y hace pensar, por lo tanto, en una procedencia diferente (concretamente, a su fabricación por un horno que trabajara en un rango de temperatura superior). Este rasgo, junto con otras características químicas que serán expuestas más adelante hace pensar que se trata de un vidrio postmedieval pero antiguo (tal como se dedujo de sus características macroscópicas en la fase de muestreo) pero de reposición posterior, motivo por el que será estudiado independientemente del resto del conjunto.

Las variaciones en el contenido de sílice en todos estos vidrios han de ser interpretadas sencillamente como variaciones en la cantidad de sílice introducida (en general en forma de arenas cuarcíferas) en el vidrio base, o como el producto de una dilución posterior durante el añadido a dicha vidrio base del elemento colorante. En este sentido, se observa que la sílice aparece en cantidades inferiores a las presentes en los vidrios incoloro y malva (DU-9 y DU-6, respectivamente), en la práctica totalidad de todos los vidrios. La disminución en sílice, elemento vitrificante, es sustituida en valores del 2% en peso por alúmina tanto en los dos vidrios verdes como en el amarillo (DU-3) y el azul celeste (DU-7). El aluminio también es un elemento con función estructural o vitrificante en la formulación del vidrio base; que puede haber sido incorporado en las materias primas (arenas cuarcíferas) en forma de pequeños contenidos en arcillas; o alternativamente haber sido introducido con el elemento cromóforo.

Llegados a este punto en la lectura de los resultados, puede ser útil distinguir dos grupos diferentes de los anteriormente indicados en los vidrios coloreados en masa: por un lado un grupo "A" (vidrios DU-2,4,6,9); y por otro lado el grupo "B" (vidrios DU-1,3,7,8) (tabla 1). El grupo A contiene los dos vidrios que podemos considerar como punto de partida para la paleta de colores (incoloro y malva), así como los vidrios de la gama del azul con un color más intenso (azul oscuro y violeta), que claramente deben este color a la incorporación de un colorante a base de cobalto, algo por otra parte bien conocido desde antiguo en todos los vidrios medievales, y mucho antes en general en la mayor parte del vidrio histórico.

Aparte de las diferencias ya indicadas, los vidrios del grupo B tienen del orden de un 1% en peso menos de óxido de calcio y contenidos más variables que el grupo A por lo que se refiere al óxido de potasio, en los vidrios claros (amarillo, azul celeste) comparables pero algo menores a la pasta base de los vidrios del grupo A, y de cerca del doble en el caso de los dos vidrios verdes. Se puede deducir por lo tanto que en el caso de los vidrios verdes la entrada de los elementos colorantes en el vidrio está acompañada de un ligero incremento en fundente potásico.

La mayor parte de los vidrios del grupo "B" (excepto el de color amarillo) presenta valores más elevados en óxido de manganeso, hecho que demuestra que este elemento ha jugado un papel importante en la elaboración de la paleta de color del taller de la vidriera de Siena. Los contenidos en cloro son relativamente comparables en ambos grupos, si bien se puede destacar valores del orden de un 10 % superior en el caso del grupo "A". Finalmente, dentro de las características generales de estos vidrios hay que señalar el empleo de plomo en su formulación para aumentar la luminosidad y transparencia del vidrio, tal como ya se vió en Pedralbes (1) y ha sido contrastado experimentalmente por otros autores (15); en este sentido es evidente la menor cantidad de plomo presente en los vidrios incoloro y malva, mientras que en el caso de los colores más intensos (azul oscuro y verde oscuro) se encuentra efectivamente que la cantidad de plomo presente es mayor.

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS

Las posibles recetas de color en el taller que produjo el vidrio para el rosetón de Duccio de la catedral de Siena han sido en parte interpretadas en un trabajo precedente (10) a partir de los datos de elementos mayoritarios del vidrio obtenidos por MSE, principalmente poniéndolas en comparación con los de los vidrios de las lancetas absidales de la iglesia del Monestir de Santa Maria de Pedralbes en Barcelona. Sin embargo, la ingente masa de datos químicos obtenidos a partir del análisis de elementos traza mediante ICP-MS nos permite matizar mucho más el origen de las sales minerales y metales empleados en la obtención de color, así como su posible forma de adición a la pasta base del vidrio incoloro previamente obtenida. Se procede a continuación a analizar las variaciones composicionales detectables a partir de su comparación con los valores obtenidos para los vidrios incoloros primarios o en todo caso menos afectados por adición de sales cromóforas.

3.1. Vidrio incoloro

En este sentido, cabe decir que del análisis de los elementos mayoritarios que componen el vidrio incoloro destaca la presencia los contenidos relativamente más elevados en CaO que el resto, y prácticamente los menores en Fe y Mn de todo el conjunto. Al analizar el contenido en elementos traza destaca que este vidrio incoloro que podemos considerar parental del resto presenta (junto con el malva) aproximadamente la mitad del contenido en PbO que el siguiente, así como los contenidos más inferiores de entre todos los elementos en traza analizados. Podemos resumir que, aparentemente, se trata de un vidrio realizado a partir de arenas cuarcíferas (o cantos de cuarzo molido) sobre las que se ha realizado un detallado trabajo de limpieza de fragmentos de minerales comunes en dichas arenas cuarcíferas que pudieran contener elementos de potencial cromóforo (o bien cantos de cuarzo particularmente puros). La mayor presencia de calcio podría ser interpretada como la adición de este elemento, por ejemplo en forma de fragmentos de conchas. Cabe destacar que un obstáculo a esta interpretación es la escasa significación de elementos litófilos (como por ej. el Rb en los vidrios incoloro y malva) que normalmente aparecen asociados al calcio, cuanto menos en las conchas de microorganismos.

La presencia de plomo cabe interpretarla como el fruto de una adición especialmente buscada para incrementar la luminosidad de la vidriera (15); este plomo debía ser particularmente puro, ya que por lo que se refiere al contenido en traza de otros metales en el vidrio incoloro no se puede detectar su presencia.

3.2. Receta del vidrio malva

Se trata esencialmente de un vidrio muy semejante composicionalmente al incoloro, de modo que podemos interpretar que también fue obtenido a partir de la misma pasta base "limpia" (purificada). Este factor se comprueba plenamente al estudiar los elementos en traza, mediante la presencia (sin ser necesaria a priori su adición) de pequeñas cantidades de Fe y Mn, es decir se obtendría el color de la manera tradicional ya descrita en el tratado de Theophilus a principios del siglo XII (horno mantenido en ambiente oxidante durante la fusión). Por su parte, la presencia de valores de estaño y cobalto que sin ser muy importantes prácticamente doblan los del vidrio incoloro, podría indicar una asociación con alguna sal mineral de hierro y manganeso específicamente introducida en la mezcla del vidrio. El plomo presente es del mismo orden del hallado en el vidrio transparente y se interpreta en el mismo sentido (muy puro y añadido para aumentar la luminosidad). Los contenidos en tierras raras son casi idénticos a los presentes en el vidrio incoloro, lo que indica que se trata del mismo vidrio base, con la misma fuente cuarcífera.

3.3. Receta del vidrio amarillo

Se trata de un vidrio obtenido también a partir de un vidrio base incoloro, mediante la adición de un 4 % en peso de óxido de hierro, es decir se obtendría el color de la manera tradicional ya descrita en el tratado de Theophilus (atmósfera reductora durante la fusión). Esto indica que el aluminio presente en este vidrio en exceso respecto a los valores vistos para los vidrios

transparente y malva debe proceder de la misma sal que aporta el hierro, probablemente una laterita o un ocre mineral. Sin ser excesivamente alto, este vidrio presenta el contenido en magnesio mayor de todos los estudiados. Es significativo el incremento en los contenidos de tierras raras no acompañado por variaciones sensibles en los elementos fundentes (el aparente descenso de Na está relacionado con la dilución del vidrio sódico-cálcico al introducir el hierro), que debe ser interpretado como relacionado a la incorporación de la citada fuente de hierro; y el ligero incremento en el contenido de Co (que de todos modos se mantiene en unos niveles muy bajos respecto al de la actuación de este último elemento como cromóforo). A destacar que la presencia de pequeñas cantidades de Co ligadas a un incremento importante en el Fe parece compatible con una sal obtenida mediante tostación de piritas.

La coloración de vidrio amarillo ha sido descrita por muchos autores como el fruto de la difusión de sales de plata en un vidrio base de ambiente termoreductor idóneo (16, 17), de cara a obtener plata en estado elemental en el vidrio. Podríamos por tanto plantearnos si este color tuviera este origen; sin embargo, de hecho el empleo del amarillo de plata corresponde a una revolución tecnológica que se fue desarrollando a lo largo del siglo XIV (es decir, con posterioridad a la fabricación de la vidriera que nos ocupa, y que en el sur de Europa no suele llegar hasta finales del siglo XIV (18). Algunos autores han producido vidrios de composición análoga a la medieval y los han coloreado con tecnologías semejantes, si no idénticas, a las empleadas entonces, pero los contenidos requeridos en plata elemental oscilan entre el 1 y el 2 % en el tramo de vidrio coloreado (19); aunque evidentemente los contenidos promedio de plata en el vidrio resultan algo menores a estos valores, son siempre lo suficientemente elevados como para que se permita sin margen de dudas su identificación mediante métodos cuantitativos como los empleados. Por lo tanto, se puede excluir tanto por motivos cronológicos como químicos que este vidrio amarillo corresponda a un vidrio de plata.

3.4. Receta del vidrio verde

El vidrio verde oscuro se obtuvo mediante la adición de cobre y hierro. Por lo tanto, con una receta semejante a la de Pedralbes (10), pero de la que se diferencia por el añadido de manganeso. El vidrio de color verde oscuro (aceituna) se obtuvo mediante la introducción de una cantidad semejante de cobre (un 10 % menos), pero con la mitad de hierro y un 10 % más de manganeso, respecto a la del vidrio verde claro. Los vidrios verdes presentan también respecto al incoloro un incremento perceptible de fósforo. Cuando se analiza el espectro de elementos traza presente en ambos vidrios, comparándolos con el del vidrio incoloro, se destaca que la adición de cobre y hierro va acompañada de trazas de otros metales: estaño, antimonio, níquel y plata (también se puede detectar un ligero incremento del cobalto). Por lo que se refiere a elementos litófilos, es remarcable el incremento en rubidio, uranio, y todas las tierras raras analizadas, que hay que relacionar como se ha visto con la introducción de los metales cromóforos (Cu y Fe) en el vidrio incoloro a través de una frita potásica. Igualmente es digna de mención la relativa estabilidad de los contenidos de Zr respecto a los vidrios incoloro y malva, tenida cuenta que la no variación de este

elemento puede indicar la ausencia de arcillas en la materia prima fuente de la frita, hecho contradictorio con la presencia por lo que se refiere a los elementos mayoritarios de un claro incremento de aluminio en el vidrio.

3.5. Recetas de la gama de vidrios azulados

Podemos incluir en esta gama el vidrio azul oscuro, el violeta y el azul celeste. Todos ellos se caracterizan por presentar su color azul debido a la presencia de una sal de cobalto que aparece acompañada de trazas de indio, y en menor medida de antimonio, sin que a diferencia de lo visto para los colores verdes antes expuestos se manifieste una variación notable de los contenidos en tierras raras y elementos litófilos respecto a los del vidrio incoloro. Hay que destacar que los tres vidrios de la gama azul muestran un contenido decreciente y proporcional entre sí de Co, In y As, hecho que indica el empleo del mismo colorante en dosis gradualmente menores para obtener los colores de la paleta menos intensos. El hierro es un elemento que acompaña a este color, pero aparece en proporciones variables (en mayor contenido por ejemplo en el vidrio azul celeste) que no guardan correlación con los contenidos de cobalto, indio y arsénico, hecho que permite concluir que su introducción en la formulación del vidrio se produce por una vía independiente a la del colorante azul de cobalto.

El vidrio celeste se obtuvo mediante la adición de una cantidad comparable de hierro a la del vidrio verde oscuro, pero sólo con 2/3 del manganeso presente en éste y sin cobre. Con todo, la presencia de manganeso es muy superior a la que encontramos en los vidrios azul oscuro y violeta; los contenidos en hierro son comparables en los tres vidrios azules, por lo que a falta de más datos analíticos sobre vidrios de este color de la vidriera se hace difícil pensar que el manganeso del color azul celeste haya sido introducido conjuntamente con el hierro en la formulación del color. Por lo tanto, parece que el maestro vidriero obtenía buena parte de la gama de color (verdes, azul celeste) mediante un calculado empleo del manganeso, cosa que no hemos visto en el vidrio de Pedralbes (1, 10).

3.6 Receta del vidrio rojo plaqué

El vidrio rojo DU-5 presenta una composición diferente y por lo tanto hay que pensar que procede de otro taller o que fue fabricado a partir de una receta específica, probablemente en un momento posterior. Entre sus componentes hay que señalar un contenido mucho más elevado en sílice (materia prima cuarzo), contenidos en sodio comparables al resto de los colores de la vidriera, del orden de 1/3 adicional de contenido de calcio (que substituye al magnesio, desaparecido totalmente de la formulación), y eliminación del Fe y Mn presente en la pasta base de las otras dos familias. El color rojo no parece venir de Cu, sino del estaño que aparece en elevadas cantidades, acompañado de arsénico. El hecho de que se trate a pesar de su apariencia macroscópica de vidrio antiguo (medieval) de un vidrio sódico (es decir, mediterráneo) y plaqué (que en producción italiana no está documentado hasta muy posteriormente a la fecha de ejecución de la vidriera), el empleo de estaño en la obtención del color (en lugar del Cu característico de época medieval), y el elevado contenido en sílice (que a igual contenido de fundentes requiere un horno trabajando a temperaturas mucho más

elevadas) hace pensar que se trata de un vidrio de reposición probablemente introducido de manera generalizada durante la restauración de finales del siglo XVII, debido precisamente al rápido deterioro típico de los vidrios rojo plaqué potásico-cálcicos originales (2).

4. CONCLUSIONES

En un trabajo precedente (10) se había postulado que la formación de la paleta de color estudiada en la vidriera del Duccio de Buoninsegna del Duomo de Siena (1288-1289) se habría formado a partir de la combinación de una determinada serie de sales minerales, previamente tratadas, con dos familias de vidrios incoloros sódico-cálcicos de composición muy semejante. Esta hipótesis partía del estudio analítico de los elementos mayoritarios en la formulación de los vidrios. La combinación de esos datos con la "huella dactilar química" obtenida a partir del estudio de los elementos traza presentes en los mismos vidrios mediante el empleo de ICP-MS modifica las primeras hipótesis, y permite conocer, con un cierto detalle, el tipo de sales cromóforas empleadas y la forma de su preparación y dosificación. La modificación más substancial es que las hipotéticas dos familias de vidrios incoloros en realidad no son necesarias para explicar la variedad química de los vidrios presentes, ya que el análisis comparado secuencial de las recetas de colores demuestra que basta una familia de vidrios incoloros (el vidrio incoloro 2 de (10), que además es el único que hemos detectado como tal en la vidriera) para dar lugar a la paleta de color.

Tanto el vidrio incoloro como el malva y el amarillo son vidrios tradicionales, en el sentido de semejantes a las recetas de fabricación de vidrios "básicos" presentes en el tratado de Teophilus de inicios del siglo XII, donde por otra parte es bien conocido que las verdaderas recetas de color fueron abstraídas del manuscrito y no se han conservado en ninguna de las copias conocidas hasta hoy en día (3). El vidrio rojo plaqué original era de carácter potásico-cálcico y aunque persisten en la vidriera algunos ejemplos a los que no hemos tenido acceso, en general no se ha preservado satisfactoriamente, de modo que fue substituido de un modo generalizado por vidrio plaqué sódico-cálcico en una restauración antigua, probablemente por el maestro Giuglio Francesco Agazzini di Armeno en 1697.

La gama de colores del vidrio verde se obtuvo mediante el empleo de una sal de cobre con hierro diluida en una frita vítrea potásica. Este tipo de colorante se siguió utilizando en el ámbito mediterráneo en el siglo XIV, tal como se ha detectado en la iglesia del Monestir de Pedralbes en Barcelona (2, 10), pero aún disponemos de datos de elementos en traza de pocas vidrieras de los siglos XII al XV como para poder determinar cuando y dónde aparece efectivamente esta receta, y cuando se extingue su uso. En un primer momento interpretamos esta frita como un posible colorante importado de origen centroeuropeo, pero en la actualidad podemos postular igualmente su origen en un subproducto de la fundición o tostación de menas de cobre, probablemente piritas cupríferas.

La gama de colores del vidrio azul se obtuvo mediante el tradicional empleo de mineral de cobalto, sin previa dilución en frita. Este empleo fue cuidadosamente dosificado para obtener los diferentes tipos de colores, y se caracteriza por

ir acompañado de trazas de indio y antimonio, hecho que puede permitir su encuadre dentro de los suministros de este colorante en la Edad Media (20), probablemente a partir del centro minero de Freiberg, ya activo en los siglos XII y XIII.

Finalmente, el empleo de plomo (probablemente en forma de litargirio) muy puro (ya que no se detecta traza química común a los vidrios de diferente color que lo contienen) fue utilizado extensa y dosificadamente en toda la gama de color de la vidriera, para añadir luminosidad a ésta, y con mayores dosis en los vidrios cuanto más oscuros son éstos.

AGRADECIMIENTOS

El acceso a las muestras que ha permitido llevar a cabo este estudio se obtuvo gracias a la autorización emitida por la Sovraintendenza Archeologica della Provincia di Siena a uno de nosotros (DG) en noviembre de 2000, y a la total disponibilidad de la Opera della Metropolitana del Duomo di Siena. Las fotografías de los vitrales pertenecen a la citada Opera Metropolitana y se reproducen en este trabajo gracias a la autorización nº 172/2010. Este trabajo se ha podido realizar en el marco de diferentes proyectos financiados (proyecto 3338 de la Fundació Bosch i Gimpera, UB; acción integrada hispano-italiana HI2006-0190: La producción y el comercio del vidrio plano en Europa y en el Mediterráneo Occidental, entre los siglos XI y XV: un estudio arqueométrico). La caracterización geoquímica de los vidrios mediante MSE e ICP-MS se ha llevado a cabo en los Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB); los autores agradecen especialmente la asistencia técnica de X.Llobet y T.Padró. La preparación de las muestras se ha llevado a cabo en los laboratorios del Dept. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica, en el Servei de Làmina Prima de la Universitat de Barcelona, y en el laboratorio químico de los SCT-UB. R.H. Brill del Corning Museum of Glass (Corning, NY, USA) y el Geological Survey of Japan amablemente proporcionaron muestras de patrones de vidrio y roca, respectivamente, de composición certificada a uno de nosotros (DG), muestras que han sido empleadas como patrones internos en este estudio.

BIBLIOGRAFIA

- Gimeno D. & Pugès, M. Caracterización química de la vidriera histórica de Sant Pere i Sant Jaume (Monestir de Pedralbes, Barcelona). *Boletín de la Sociedad Española de la Cerámica y el Vidrio*, 41 (2): 13-20, 2002.
- García-Vallés, M.; Gimeno, D.; Martínez-Manent, S. & Fernández-Turiel, J.L. Medieval stained glass under a mediterranean climate: typology, weathering and glass decay and associated biomineralization processes and products. *American Mineralogist*, 88: 1996-2006, 2003.
- Hawthorne, J.G. & Smith, C.S. "Theophilus: On Divers Arts. The foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork", (traducción del latín con introducción y notas técnicas de los autores), 216 pp, New York: Dover Publications Inc., 1979.
- G.A. Cox and B.A. Ford "The long-term, corrosion of glass by ground-water" *Journal of Materials Science*. 28, 5637-5647 (1993).
- A. Silvestri, G. Molin and G. Salviulo. "Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization". *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 1338-1349 (2005).
- M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina and M.C. Saurí-Peris. "A study of corrosion processes of archaeological glass from the Valencian region and its consolidation treatment". *Microchim. Acta* 154, 123-142 (2006)
- E. Basso, M.P. Riccardi, B. Messiga, M. Mendera, D. Gimeno, M. Garcia-Valles, J.L. Fernandez-Turiel, F. Bazzocchi, M. Aulinas, C. Tarozzi. Composition of the base glass used to realize the stained glass windows by Duccio di Buoninsegna (Siena's Cathedral, 1288-1289 AD): a geochemical approach. *Materials Characterization*, 60: 1545-1554, 2009.
- Bellosi, L., "La vetrata di Duccio", p.15-26, In A. Bagnoli and C. Tarozzi (Eds): *La vetrata del duomo di Siena e il suo restauro*. Silvana Editoriale, Cisinello Balsamo, Milano, 2003.
- F. Fenzi, M. Mendera, B. Messiga, M.P. Riccardi, P.A. Vigato, "La provenienza del vetro usato per la vetrata di Duccio: un approccio interdisciplinare", p. 79-90, In M. Caciorgna, R. Guerrini and M. Lorenzoni (Eds): *Oculus Cordis. La vetrata di Duccio. Stile, iconografia, indagini tecniche, restauro. Atti del Convegno internazionale di studi (Siena, Spedale di Santa Maria della Scala, Sala "Santa Caterina", 29, Settembre 2005, Pacini Editori, Ospedaletto, Pisa, 2007.*
- D. Gimeno, M. Garcia-Valles, J.L. Fernández-Turiel, F. Bazzocchi, M. Aulinas, M. Pugès, C. Tarozzi, M.P. Riccardi, E. Basso, C. Fortina, M. Mendera, B. Messiga. From Siena to Barcelona: deciphering colour recipes of Na-rich Mediterranean stained glass windows at the XIII-XIV Century transition. *Journal of Cultural Heritage*, 9, e10-e-15, 2008.
- A. Bagnoli. "Duccio pittore sul vetro", p. 27-33, In A. Bagnoli and C. Tarozzi (Eds): *La vetrata del duomo di Siena e il suo restauro*. Silvana Editoriale, Cisinello Balsamo, Milano, 2003.
- A. Giorgi, S. Moscadelli, "Fonti documentarie e storia dell'arte: la vetrata duccesca nel Duomo di Siena", p. 29-77, In M. Caciorgna, R. Guerrini and M. Lorenzoni (Eds): *Oculus Cordis. La vetrata di Duccio. Stile, iconografia, indagini tecniche, restauro. Atti del Convegno internazionale di studi (Siena, Spedale di Santa Maria della Scala, Sala "Santa Caterina", 29, Settembre 2005, Pacini Editori, Ospedaletto, Pisa, 2007.*
- S. Libourel, J. Sterpenich, P. Barbey, M. Chaussidon, «Caractérisation microstructurale, minéralogique et chimique de l'altération des vitraux», p. 75-89 In R. Lefèvre and I. Pallot-Frossard (Eds): *Le matériau vitreux : verre et vitraux. Actes du Cours Intensif Européen, Ravello, 20-30 avril 1995*, Edipuglia, Bari, 1998.
- Fernandez-Turiel, J.L.; Llorens, J.F.; Lopez-Vera, F.; Gomez-Artola; Morell, I., Gimeno, D. Strategy for water analysis using ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368 (6): 601-606, 2000.
- S. La Delfa, E. Ciliberto and L. Pirri. « Behaviour of copper and lead as chromophore elements in sodium silicate glasses ». *Journal of Cultural Heritage* 9, e-111-e122 (2008).
- C. Gil, M.A. Villegas and J.M. Fernández Navarro. « TEM monitoring of silver nanoparticles formation on the surface of lead crystal glass. *Applied Surface Science* 253, 1882-1888 (2006).
- S. Pérez-Villar, J. Rubio and J.L. Oteo. « Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses » *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 1833-1844 (2008).
- Nieto Alcalde, V. *La Vidriera española*. Ed. Nerea, Madrid, 1998.
- D. Jembrih-Simbürger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredickx, M. Schreiner, K. De Vis, M. Mäder, D. Schryvers and J. Caen. « The colour of silver stained glass. Analytical investigations carried out with XRF, SED/EDS, TEM and IBA. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 321-328 (2002).
- Gratuze, B., Soulier, I., Blet, M., Vallauri, L. De l'origine du cobalt: du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie*, 20: 77-94, 1996.

Recibido: 15/12/2009

Aceptado: 11/05/2010



El presente libro aparece por la necesidad actual de fomentar y difundir el conocimiento de los Biomateriales, debido a su gran importancia económica y sanitaria, así como por su gran repercusión social.

Su contenido está basado en los cursos internacionales impartidos por la Red CYTED VIII.J, para estudiantes de Ciencia de Materiales, Ingeniería, Biología, Odontología, Medicina, etc., así como para profesionales de dichas disciplinas.

El libro cubre, de una manera condensada y didáctica y con amplia bibliografía, las principales familias de los materiales actualmente empleados como Biomateriales así como aquellas aplicaciones más representativas de los mismos.

El carácter multidisciplinar de los Biomateriales justifica que en su elaboración hayan participado destacados especialistas: (físicos, químicos, biólogos, ingenieros, traumatólogos, odontólogos, patólogos, etc.), lo que contribuye a una visión amplia y actual de la problemática de dichos materiales.

PROMOCIÓN ESPECIAL

P.V.P. 47€

SOLICITELO ENVIANDO UN FAX A:

964 24 10 10

E-mail: elena@faenza.es



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO



faenza editrice ibérica s.l.u.