

Caracterización de un vidrio rojo medieval procedente de las vidrieras del Monasterio de las Huelgas de Burgos

M^a P. ALONSO¹, F. CAPEL², F. J. VALLE FUENTES², A. DE PABLOS², I. ORTEGA³,
B. GÓMEZ³, M. A. RESPALDIZA³,

¹.Universidad de Burgos, ².Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC),

³.Centro Nacional de Aceleradores. Universidad de Sevilla.

En el año 2007 se culminó el proceso de restauración integral de las vidrieras que cierran los ventanales de la Sala Capitular del Claustro de S. Fernando del Real Monasterio de Santa María la Real de las Huelgas de Burgos. Un vidrio rojo, de características peculiares, extraído durante el proceso de conservación-restauración de una de las vidrieras, se ha caracterizado mediante las técnicas de Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR), Microscopía electrónica de emisión de campo (MEEC), Fluorescencia de rayos X (FRX), Emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE) y Microscopía electrónica de transmisión (MET) para conocer su composición química y su estructura. Los análisis realizados por las técnicas de FRX y PIXE permiten comprobar la buena concordancia que existe entre los resultados. El vidrio analizado presenta una sección transversal muy original, formada por un vidrio soporte ligeramente verdoso y múltiples capas de color rojo, característico de los siglos XIII y XIV. El análisis mediante micro-PIXE en cámara de vacío ha permitido obtener información sobre la distribución en profundidad de los elementos que lo componen.

Palabras clave: Vidrieras medievales, Vidrios rojos multicapa.

Stained-glass windows of the Huelgas Monastery. Process of conservation-restoration. Characterization of the medieval red glass

In the year 2007 the process of conservation-restoration of the windows of the apostles that close the windows of the Chapter Hall of Cloister of S. Fernando del Real Monasterio de Santa María la Real de las Huelgas de Burgos was completed the process. A red glass obtained from the process of conservation and restoration has been characterized by Optical microscopy by light reflected (OMLR), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X ray fluorescence spectrometry (XRF), Particle induced X ray emission (PIXE), Transmission electron microscopy (TEM) to identify the chemical composition and structure. Chemical analysis by XRF and PIXE are in the good agreement. The studied glass has a very original cross section, consisting of a lightly greenish glass holder and multilayers of red glass, characteristic of the thirteenth and fourteenth centuries. An elemental mapping of the cross-section showing the distribution of elements in the glass has been obtained by micro PIXE analysis in a vacuum chamber.

Key words: Stained glasses windows, Red glass multilayers.

1. INTRODUCCIÓN

Desde su fundación, el Real Monasterio de Las Huelgas estuvo llamado a cumplir unas funciones específicas que confluían en unos intereses concretos: Panteón real de los monarcas castellanos, casa monástica para el retiro de las Infantas de Castilla y otras damas de la primera nobleza que deseaban abrazar la vida religiosa, y cabeza principal de los monasterios cistercienses de rama femenina. Tras un proceso de complejas gestiones llevadas a cabo por Alfonso VIII y su buen amigo y consejero Fray Martín de Finojosa, tercer Abad de Santa María de Huerta, se planeó la idea de construir una abadía que cumpliera los deseos del monarca castellano. Dicha abadía debía ser una institución real y religiosa vinculada a la Orden Cisterciense, al Sumo Pontífice y a la Corona Castellana; también se había previsto que la obra superara jerárquicamente al resto de monasterios cistercienses de rama femenina. Las Huelgas de Burgos fue una fundación excepcional por su carácter Real y religioso

entre los monasterios femeninos construidos entre finales del siglo XII y el siglo XIII en Castilla.

La donación a la Orden cisterciense se hizo efectiva en 1187 (1). Alfonso VIII y su mujer, Leonor de Plantagenet así la realizaron, concediendo espléndida y generosamente cuantiosas propiedades, rentas, privilegios, derechos, preeminencias, exenciones, libertades, etc., posteriormente confirmadas y, en ocasiones, ampliadas por sus sucesores.

En las vidrieras cistercienses se buscó la simplicidad y la austeridad y se adoptó un modelo de *vidriera anicónica* y de reducida paleta cromática, basada principalmente en el incoloro o transparente, el amarillo y en el empleo de la grisalla, que ayudaba a crear un espacio espiritual adecuado al "oratorio" que debía ser el templo monástico. No obstante, hubo excepciones y algunos monasterios incorporaron vidrieras figurativas y cromáticas, como sucedió en la Abadía austriaca de Heiligenkreuz o en el Monasterio de Santes

Creus, cuyo vitral, además del prototipo cisterciense incluye vidrieras figurativas.

En el Monasterio de Las Huelgas, hábiles y diestros artesanos franceses plasmaron en las vidrieras el conjunto de los apóstoles para la iglesia monástica. Fabricadas en estilo 1200, son el testimonio más antiguo, de procedencia segura, de la presencia de este arte del fuego en España. De todas estas vidrieras de los apóstoles de la iglesia del monasterio, solamente se han conservado tres, las que representan a San Pedro, San Pablo y San Juan, que fueron retiradas en 1965 de su emplazamiento inicial para instalarlas en la Sala Capitular. Otra vidriera, representando a la Virgen Reina con el Niño acompañados de un ángel turiferario o portador de incensario, se ha colocado en la Hospedería del monasterio. No hay documentación alguna de las circunstancias que motivaron la retirada de las vidrieras de su ubicación original y de cómo se recogieron.

Las vidrieras del monasterio de Las Huelgas, con la decidida voluntad de los obispos y el patrocinio de los reyes, aparecieron en el panorama castellanoleonés como un fenómeno insólito configurador de una imagen diferenciada y de prestigio (2). Ellas respondían a la iniciativa real que impulsó la importación de este nuevo arte (3). La relevancia del encargo hace suponer que en él participaron profesionales cualificados, especializados en las distintas facetas de elaboración de la vidriera.

Las características de las vidrieras remiten a la tradición vidriera de finales del siglo XII y principios del XIII, especialmente francesa, como evidencian su composición, la coloración de los vidrios, la técnica y la decoración. Su fabricación se debió verificar en torno a 1220 (4,5,6), momento en que aquellos talleres vidrieros ya dominaban los secretos de este arte.

Las vidrieras monumentales que hoy conserva la Sala Capitular del Monasterio de las Huelgas son vestigios de un programa iconográfico dedicado al Colegio Apostólico de los Doce y constituyen un importante conjunto del patrimonio artístico.

Desde que el conjunto vidriero de los tres Apóstoles, San Pedro, San Pablo y San Juan, fuera instalado en 1965 en cada uno de los vanos del paramento de la Sala Capitular del Claustro de San Fernando, se han realizado diversas tareas de mantenimiento y conservación. A partir del año 2000 se han verificado tres intervenciones sobresalientes, la última de las cuales ha culminado en el año 2007 en el taller burgalés de Vidrieras Barrio S.L. La restauración de las vidrieras ha permitido conocer la calidad y la técnica con que fueron elaboradas por los artistas diestros en el lenguaje clásico del gótico.

Las vidrieras del Monasterio de las Huelgas guardan paralelismos formales y de composición con las de Saint-Remi de Reims, Chartres y Canterbury (7). En la composición intervienen diferentes elementos: narrativos (figuras), parlantes (epígrafes) y ornamentales (cenefas). Las figuras, estáticas, hieráticas, de canon estilizado obedecen a una transposición de formas, a escala mayor y monumental, presentes en la pintura y la miniatura de la época. Carentes de cualquier otra referencia espacial y de perspectiva, se disponen sobre fondos azules, de pie, ingrávidas, bajo doseletes coronados por arquitecturas y enmarcadas por una bordura u orla perimetral de tema vegetal, resuelta, en módulos repetitivos, con minuciosidad y detalle.

En su ejecución técnica, se utilizaron vidrios producidos por discos o "coronas", tal y como se practicaba en los talleres franceses desde finales del siglo XII hasta el siglo XIV. Asimismo, la restringida paleta de una intensa coloración utilizada, se fundamentó en los colores de base, de forma que su elenco de rojos, azules, verdes, púrpuras y amarillos respondió al usual en el clasicismo gótico. Sobre estos vidrios se aplicó diestramente una grisalla opaca que con trazos firmes y gruesos, delineó el dibujo acentuado por el emplomado.

Arquitectónicamente los ventanales de la Sala Capitular son mayores que los de la Iglesia Monástica en anchura y altura. Esto condicionó el asentamiento de las tres vidrieras en las que se procedió a ampliar su superficie en la restauración de 1965, incorporando en el registro inferior de cada vitral dos nuevos paneles. En ellos se dispuso un único motivo iconográfico representando los emblemas heráldicos de Castilla y León.

1.1. Vidrios rojos laminados

Los vidrios rojos laminados medievales presentan una estructura particular y muy diferente a la de otros vidrios de color. No están coloreados en toda la masa, sino que están constituidos, por distintas capas rojas separadas, o no, con otras incoloras (8,9). Su aspecto, por transmisión luminosa son rojos con mayor o menor intensidad dependiendo del espesor del mismo y del número de capas de color.

Spitzer-Aronson (10), estableció una primera clasificación de los vidrios rojos en función de las técnicas secretas de fabricación de cada época.

Vidrio formado por capas rojas (comienzo de la edad media hasta el Siglo XIII).

Vidrio formado por capas paralelas rojas sobre un soporte de vidrio incoloro (Siglos XIII-XIV)

Vidrio plaqué con una capa única roja entre vidrio incoloro (Siglo XV)

Vidrio plaqué (Siglos XV-XVI)

La fabricación del vidrio "a capas" se realizaba introduciendo varias veces el cilindro soplado de vidrio incoloro en el vidrio fundido coloreado hasta obtener el número de capas deseado, o sea el color final de la vidriera. Este vidrio se diferencia del vidrio plaqué en que en este último el cilindro incoloro solo se introduce una sola vez en el vidrio de color (11).

Sobre el origen de la coloración roja en el vidrio por el cobre existen dos teorías: la primera, más aceptada, es que la coloración rubí del cobre está producida por una dispersión coloidal de cobre elemental. La segunda considera que el agente cromóforo está constituido por partículas coloidales de Cu_2O (12).

Según J.M. Fernández Navarro (13), la coloración rubí se debe a la formación de partículas coloidales cuyo diámetro varía entre 20 y 50 nm. El cobre con independencia de su estado inicial de ionización se disuelve en el fundido estableciéndose un equilibrio entre los tres estados de oxidación Cu^{2+} , Cu^+ y Cu^0 , de cuya proporción relativa depende el desarrollo del color. Dicho equilibrio está influenciado a su vez de la presión parcial de oxígeno, por la temperatura y por la composición del vidrio. En fin, el color depende fundamentalmente del tamaño de los agregados coloidales.

2. OBJETIVO

Durante el último proceso de restauración de las vidrieras se han separado fragmentos de vidrio originales que poseen formas irregulares. Estos fragmentos que es imposible reintegrarlos en las vidrieras por su pequeño tamaño resultan útiles por la información histórica que pueden suministrar si se les caracteriza convenientemente. De entre los restos del vitral del apóstol San Pedro, se ha elegido un vidrio rojo del que se ha hecho un estudio fisicoquímico completo.

Vidrios de estas características fueron utilizados en la fabricación de vidrieras a partir del siglo XIII como se ha indicado en apartado 1.1. En la Figura 1, se muestra la vidriera de San Pedro y un detalle de la misma donde se indica la zona de donde fue extraído el vidrio objeto de este trabajo.

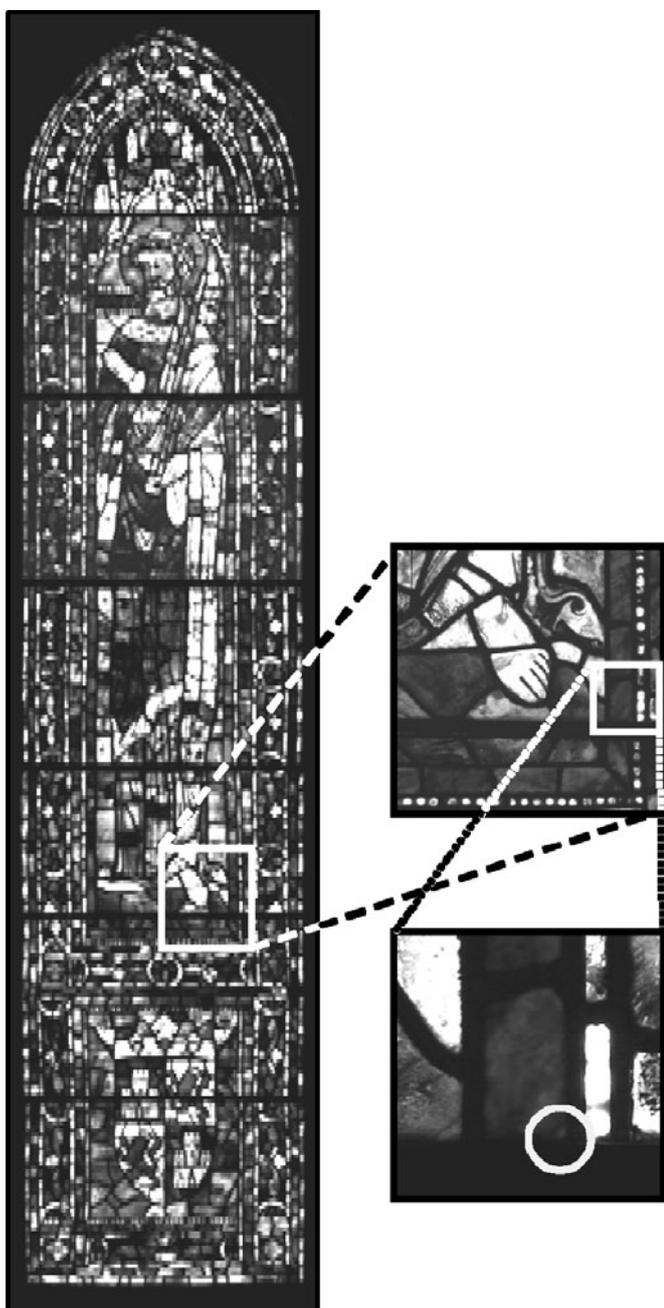


Figura 1. Vidriera de San Pedro junto al detalle de la zona de extracción del vidrio estudiado (O)

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de la muestra

Del vidrio extraído de la vidriera se cortó un trozo de la parte más estrecha perpendicular a la superficie (figura 2).

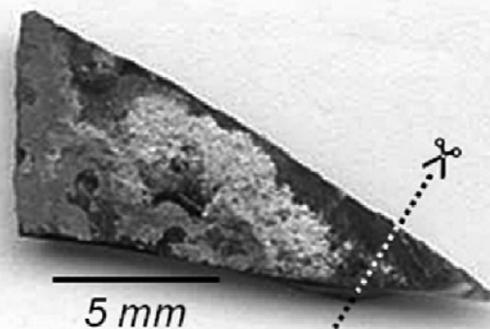


Figura 2. Trozo de vidrio caracterizado en este trabajo.

Dicho trozo de unos 3 x 4 mm y se embutió en resina epoxi, de tal forma que se pueda ver la parte transversal del mismo. Una vez pulida convenientemente la muestra, se observó mediante MOLR. Posteriormente se procedió a su estudio y análisis en MEEC para lo cual hubo que metalizar con oro la muestra. Y por último, para el análisis mediante PIXE, se eliminó la capa de oro y se pulió de nuevo.

El resto de vidrio se ha utilizado para el análisis por FRX, para lo cual se sometió a una limpieza superficial en un baño de ultrasonidos con agua destilada hasta eliminación de la capa de corrosión. Posteriormente y utilizando una cortadora computerizada de sobremesa *Accutom-50*, equipada con un disco de diamante de 0.15 mm de espesor que aumenta la precisión y disminuye las pérdidas de material, se han separado la zona roja de la ligeramente verdosa. El vidrio se ha dispuesto en el soporte de la cortadora de tal forma que la interfase de los dos colores quede paralela a la dirección de corte del disco. Las dos muestras salidas de la cortadora se han designado con zona roja y zona verdosa. Finalmente, han sido molidas en mortero de ágata hasta un tamaño de partícula menor de 100 μm .

4. TÉCNICAS Y EQUIPOS

4.1. Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR).

Microscopio binocular de la casa *Nikon*, modelo *SMZ 1000* con cámara fotográfica digital incorporada. El vidrio en su conjunto se ha observado tanto superficialmente como transversalmente, para ello una sección de la muestra fijado en una resina y posteriormente pulido hasta brillo espejo.

4.2. Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (MEEC)

Se ha empleado un microscopio electrónico de la casa *Hitachi*, modelo *S4700*. El microscopio tiene una resolución de

1.5 nm a 15 kV, puede trabajar entre 0.5 a 30 kV. El voltaje en este trabajo ha sido de 20 a 25 kV. El equipo incorpora una microsonda *EDS Noran* para microanálisis por dispersión de energías de rayos-X provista de software de adquisición de datos *System Six*, que permite el análisis químico elemental de zonas cuyo tamaño sea del orden de los micrómetros. Esta circunstancia es muy importante cuando se pretenden analizar inclusiones y perfiles de difusión de determinados elementos como suele suceder en el estudio de materiales del patrimonio.

4.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Microscópico electrónico de transmisión, *Hitachi-7100* con una tensión de aceleración de electrones de 125 KV. En este estudio, la muestra para su observación fue preparada mediante réplica de carbón de la superficie de fractura fresca que previamente fue atacada con FH al 5% en volumen durante un tiempo de 5 segundos. Se analizó la sección transversal del vidrio rojo con objeto de visualizar la dispersión coloidal de cobre en la muestra.

4.4. Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX).

Espectrómetro *Magi-X* de PANalytical, con tubo de rayos X de ánodo de rodio y una potencia de 2.4 kW. Este tubo posee una ventana ultrafina de berilio que absorbe muy poca radiación X. El equipo incorpora siete cristales analizadores, dos detectores de flujo y centelleo y tres colimadores de 150, 300 y 700 μm para alta resolución, análisis cuantitativo y análisis de elementos ligeros respectivamente. El espectrómetro dispone de un software con un programa Super Q con corrección de los efectos interelementales por factores α y un programa IQ⁺ que corrige parcialmente dichos efectos por el procedimiento de parámetros fundamentales. Este último programa se emplea para análisis cualitativo y análisis semicuantitativo de aquellos elementos que no han podido ser identificados y analizados con curvas de calibrado en el programa Super Q.

Perladora automática *Perl X 3 de Philips* programada, que permite fijar parámetros como son: tiempos de precalcinaión y fusión; velocidad y ángulo de agitación y ángulo de vaciado y tiempo de colada con lo que se consigue una gran precisión en la preparación de perlas.

En el presente trabajo las perlas se han preparado fundiendo 0.3000 g con 5.5 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ anhidro en crisol de

Pt-Au (95-5) de 40 mm de diámetro y 50 ml de capacidad. Se ha utilizado un molde de Pt-Au de la misma composición que el crisol para recoger el resultado de la colada. La temperatura de fusión ha sido de 1100 °C controlada por un pirómetro durante un tiempo de 2 minutos.

El análisis por FRX se ha realizado sobre perla y una curva de calibrado que comprende 23 patrones naturales (rocas y silicatos) y sintéticos (vidrios) de composición certificada y cuyos intervalos de concentración se muestran en la Tabla I.

Los elementos que no están presentes en este calibrado han sido analizados en el programa IQ⁺ (S, Cu, Zn, Sn, Pb y Cl).

4.5. Emisión de Rayos X inducidos por Partículas (PIXE)

Los átomos excitados por el haz incidente emiten rayos X característicos cuya detección permite la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la muestra de una forma totalmente no destructiva, es decir, se lleva a cabo el análisis focalizando el haz de partículas de unos 2 mm de diámetro directamente sobre la superficie del vidrio que se quiere analizar, sin ningún tipo de preparación previa.

Para determinar la composición del vidrio bicolor tanto en la zona roja como en la verdosa se ha utilizado un haz de protones con una energía de 3,5 MeV e intensidad de 0,5 nA, aproximadamente. La dosis de protones fue de 0,2 μC . Los análisis se realizaron en la cámara de vacío "universal" del acelerador Pelleton de 3 MV del Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla. Se utilizó un detector de Si(Li), de 30 mm² de área activa y ventana de 8 μm de espesor de Be, colocado a un ángulo de 45° respecto a la normal a la muestra. Los resultados se cuantificaron mediante el programa GUPIX WIN y se contrastaron con patrones.

Además, a través de la técnica de micro-PIXE en otra cámara de vacío irradiando la muestra con protones de 3 MeV de energía y con un tamaño de haz de 4,5 μm^2 se adquirieron mapas de composición de los principales elementos presentes en el vidrio en estudio.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La observación transversal del vidrio rojo medieval mediante MOLR, nos muestra las distintas capas de las que está compuesto. El espesor del soporte es de ~2.5 mm y el del vidrio coloreado es de ~1.5 mm, y los espesores de las capas coloreadas están comprendidos entre 10-20 μm . Tal y

TABLA I: INTERVALO DE CONCENTRACIÓN DE LOS PATRONES UTILIZADOS EN EL ANÁLISIS POR FRX.

Óxido	Intervalo concentración (% en peso)	Óxido	Intervalo concentración (% en peso)
Al_2O_3	0,16 – 88,8	MgO	0,0075 – 43,51
CaO	0,050 – 11,50	SiO_2	4,98 – 99,6
Fe_2O_3	0,025 – 16,96	TiO_2	0,020 – 3,11
K_2O	0.020 – 15,35	Na_2O	0,0076 – 15,65
MnO	0.005 – 0,77	P_2O_5	0,01 – 2,4

como se observa en la Figura 3, dichas capas son paralelas a la superficie del vidrio. También, se observan las capas de corrosión superficial a ambos lados de la muestra (~20 μm).

Por la configuración expuesta de capas paralelas rojas sobre un soporte, este vidrio pertenece al grupo B de la clasificación Spitzer-Aronson (10).

La MEEC, ha permitido observar las distintas capas que constituyen la parte roja. Cuando se utiliza una tensión de 25 KV para el lanzamiento de los electrones de la sonda, se ha identificado el cobre en dicha zona. Se ha hecho un perfil de difusión de este elemento barriendo toda la sección transversal. En la figura 4 se presenta dicho perfil observándose una concentración prácticamente constante, del elemento a lo largo de toda la zona coloreada.

Los resultados obtenidos FRX y PIXE (tabla II) presentan una gran concordancia; si bien los de FRX poseen una mayor fiabilidad por tres motivos:

Haber sido obtenidos en perla que contiene 0,300 g de muestra y 5,5 g de tetraborato de litio.

Haberse eliminado prácticamente los efectos de matriz por la dilución.

Haberse obtenido frente a una curva de calibrado preparada con patrones de composición certificada como se ha indicado en el apartado 4.4.

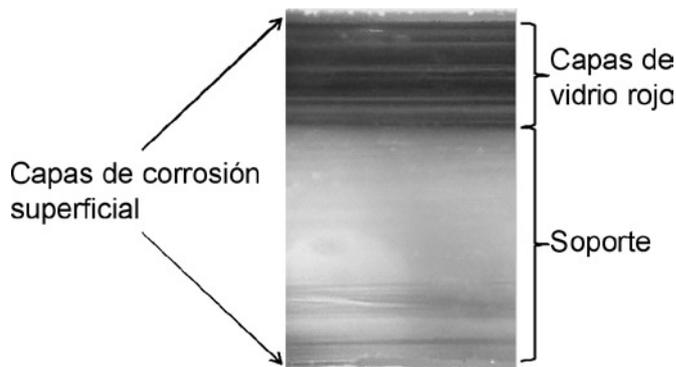


Figura 3. Sección transversal de la muestra observada mediante MOLR.

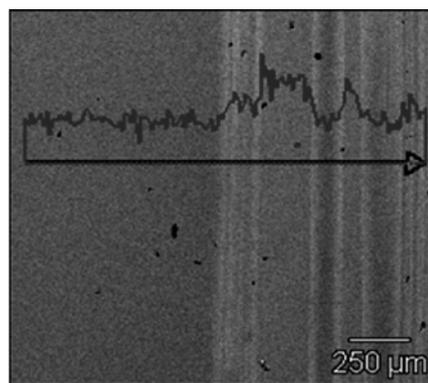


Figura 4. Micrografía de la muestra mediante MEB junto con el perfil de difusión del cobre.

TABLA II. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS EXPRESADOS EN % EN PESO DE ÓXIDOS OBTENIDOS MEDIANTE FRX Y PIXE.

Componente	Análisis por FRX		Análisis por PIXE	
	zonaraja	zonaverdosa	zonaraja	zonaverdosa
SiO ₂	55,2	56,1	55,6	53,2
K ₂ O	12,0	12,3	11,5	11,0
Na ₂ O	2,58	2,58	2,73	2,69
CaO	15,1	15,4	12,1	11,4
MgO	6,60	6,85	6,59	6,27
Al ₂ O ₃	1,80	1,70	1,51	1,63
P ₂ O ₅	2,43	2,30	2,00	1,81
SO ₃	0,11	0,13	0,12	0,12
TiO ₂	0,10	0,12	0,17	0,097
Cr ₂ O ₃	-----	-----	<0,016	0,047
MnO	0,73	0,80	0,63	0,62
Fe ₂ O ₃	0,75	0,72	0,65	0,61
CuO	1,40	0,11	1,07	0,066
ZnO	0,17	0,06	0,12	0,038
SrO	0,07	0,08	0,10	0,083
PbO	0,16	0,06	0,090	<0,05
ZrO ₂	0,020	0,02	-----	-----
Rb ₂ O	-----	-----	<0,018	<0,018
Cl ⁻	0,56	0,65	0,40	0,41

TABLA III: CLASIFICACIÓN ATENDIENDO A SU COMPOSICIÓN QUÍMICA DE VIDRIOS MEDIEVALES EXPRESADOS EN % EN PESO DE ÓXIDO SEGÚN R.H. BRILL (16).

	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Siglos
Grupo I	12-20	10-15	5-10	2-3	<50	XIII-XIV
Grupo II	12-20	10-15	5-10	4-5	<50	XIII-XIV
Grupo III	20-27	19-24	4	1	>50	XVI

También cabe destacar la similitud en lo referente a los óxidos mayoritarios entre las zonas roja y verdosa. Se trata de vidrios con alto contenido de potasio. Vidrios de estas características fueron dominantes en el centro de Europa (área de influencia del camino de Santiago), Sólo recientemente se ha señalado en el área mediterránea la presencia de una tradición en paralelo de vidrio sódico (14, 15)

La suma de los óxidos de los elementos vitrificantes (SiO₂ + Al₂O₃ + P₂O₅) es cercana al 60 %, lo que indica una buena estabilidad química, pero el elevado contenido de K₂O (~12%) indica una potencial tendencia a la corrosión.

Los contenidos de MgO son relativamente altos 5-7 % aproximadamente y el contenido de MnO es inferior, en todos los casos, al 1 %.

Atendiendo a su composición química, existen varias clasificaciones de vidrios medievales. R.H. Brill (16) ha clasificado dichos vidrios en tres grupos diferentes, como se muestra en la tabla III.

Por lo tanto, el vidrio analizado en este trabajo se encontraría clasificado dentro del grupo I, con bajo contenido de P₂O₅ (2,43 %) y altos contenidos de K₂O (12,0 %), CaO (15,1 %) y MgO (6,60 %).

Aunque el análisis químico del vidrio estudiado no es representativo de toda la vidriera, sin embargo, la muestra analizada indica que es posible que se trate de un vidrio

potásico-cálcico predominante en el centro y norte de Europa entre los siglos XIII y XIV.

En el diagrama ternario de la figura 5, se señala la posición de este vidrio utilizando el modelo de Liffie-Newton (17). Junto a esta composición se muestran otros ejemplos de vidrios rojos medievales y renacentistas. Esta posición confirma que se trata de un vidrio potásico-cálcico similar a los utilizados en las vidrieras de la catedral de León, la iglesia de Sta. Catalina en Oppenheim (Alemania), la catedral de Colonia (Alemania) y la catedral de Erfurt (Alemania).

En el análisis micro-PIXE se realizaron mapas de composición de los principales elementos en la sección transversal de la muestra, observándose que existe una gran uniformidad en la distribución de los elementos presentes en el vidrio.

A excepción del cobre y zinc que se concentran en las franjas de color rojo, como se puede observar en la figura 6 y cuya presencia conjunta puede deberse al empleo de latón rojo (90% de Cu y 10% de Zn) como materia prima. También se observa que existe una franja en la superficie del vidrio en la que hay plomo y silicio (figura 7), pero no los demás componentes, como el potasio y el calcio. Esto puede ser una capa de corrosión superficial contaminada por el emplomado. Esta toma de muestra no había sido

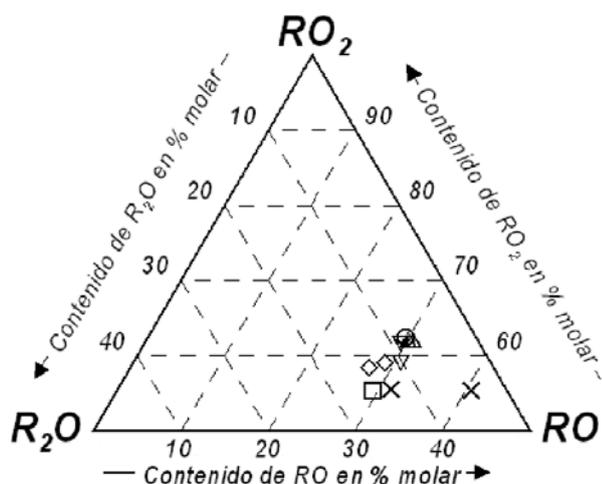


Figura 5. Diagrama de Liffie-Newton de distintos vidrios rojos medievales y renacentistas. \triangle Catedral de León (18), \diamond Catedral de León (19), \times Iglesia de Sta. Catalina de Oppenheim (20), \blacktriangledown Catedral de Colonia (19), \square Catedral de Erfurt (19), \circ Monasterio de Sta. María de las Huelgas.

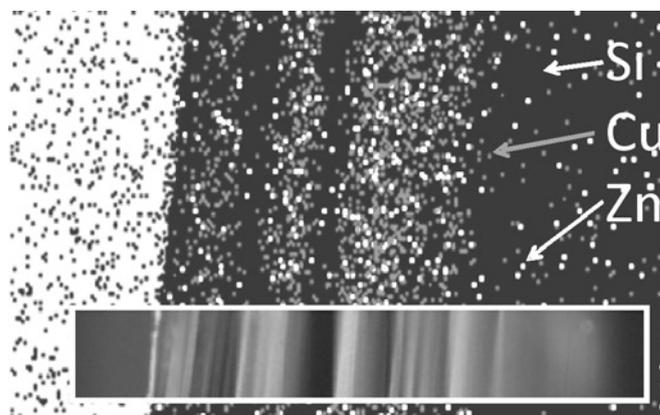


Figura 6. Análisis micro-PIXE de Si, Cu y Zn de la sección transversal de la muestra estudiada.

sometida al lavado con microondas. La presencia cercana del emplomado al vidrio (ver el detalle en la figura 2) indica que el plomo superficial debe tener su origen en la corrosión del emplomado por el SO_3 atmosférico, ejemplos de este tipo de ataque con formación de *Lanarkita* (Pb_2SO_4) y *Laurionita* ($\text{PbCl}(\text{OH})$) procedente del emplomado se han estudiado en las vidrieras de la catedral de Burgos por microdifracción de rayos x en cristal de silicio. La posible procedencia de una grisalla adherida con fundente a base de plomo es poco probable por la ausencia de imágenes en las proximidades del vidrio analizado.

La presencia de cobre (1.4 % de CuO) en las capas rojas es el responsable del color y, seguramente, el pequeño contenido de cobre del vidrio soporte ligeramente verdoso (0,11 % de CuO) sea debido a un proceso de difusión entre ambas capas o a impurezas en su composición.

La observación por MET de la muestra ha permitido detectar la presencia de agregados coloidales de cobre que son los responsables de la coloración rubí como indicaba J. M. Fernández Navarro (12). En la figura 8, se puede observar la morfología que presentan dichos agregados coloidales así como la presencia de microcristales de forma cúbica.

6. CONCLUSIONES

Se presenta una introducción histórica de las vidrieras de El Real Monasterio de Sta. María la Real de Las Huelgas de Burgos, dando cuenta del último proceso de restauración-conservación que se ha llevado a cabo en 2007.

Se ha podido contrastar, con la literatura especializada, el complejo proceso de fabricación de los vidrios rojos medievales, como son las aplicaciones sucesivas de la masa de vidrio rojo fundido al vidrio soporte y posterior soplado en forma de corona.

La coloración del vidrio rojo o rubí utilizado en los vitrales medievales es debida a los agregados coloidales y microcristales de cobre en condiciones reductoras.

Los perfiles de difusión realizados en el vidrio bicolor demuestran una posible difusión de cobre al vidrio soporte separando la frontera del cobre hasta los 12 nm. También podría darse la presencia de este elemento como impureza en la zona verdosa.

Existe una buena correlación entre los análisis por FRX y los realizados por PIXE en el vidrio rojo, haciendo la salvedad, que los análisis por FRX son más fiables aunque el procedimiento sea destructivo.

La muestra estudiada pertenece al grupo I de la clasificación de vidrios medievales establecida por Brill con alto contenido en potasio, que son más vulnerables a los procesos de corrosión química y a los ataques biológicos.

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Patrimonio Nacional la colaboración prestada para la realización de este trabajo.

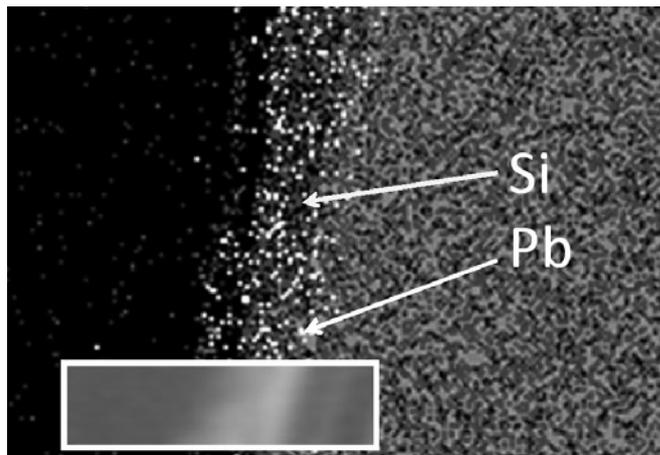


Figura 7. Análisis micro-PIXE de Si y Pb de la superficie de la muestra estudiada en sección transversal.

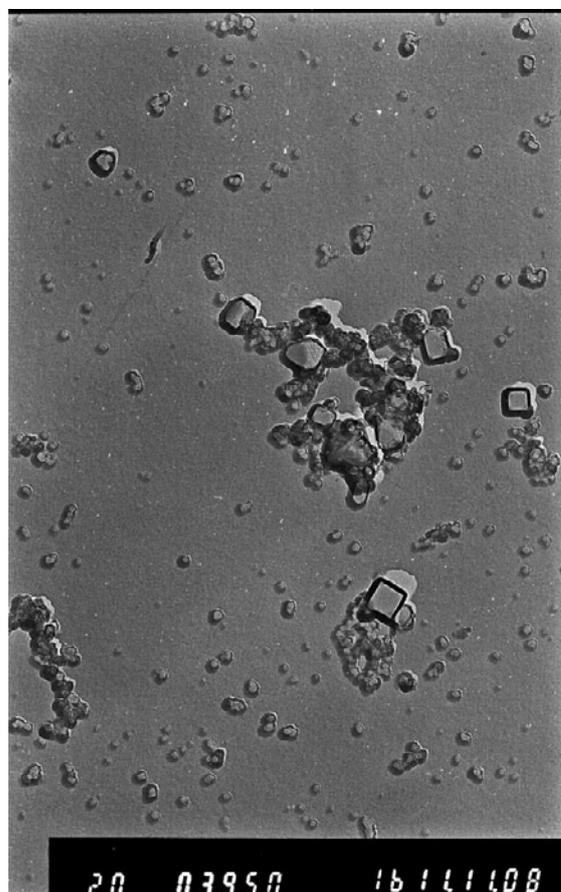


Figura 8. Microfotografía de MET donde se observan los agregados coloidales de cristales de cobre, responsables de la coloración rubí.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. J. M. Lizoain Garrido, *Documentación del Monasterio de Las Huelgas de Burgos (1116-1230)*, Fuentes medievales castellano-leonesas, 30, Colección dirigida por J. José García y F. Javier Peña, Burgos, doc. 11, p.19-23, 1985.
2. V. Nieto Alcaide, *La vidriera española*, p.34, 41, 46-48, Madrid, 1998.
3. M^a P. Alonso Abad, "Las vidrieras del Real Monasterio de Las Huelgas de Burgos. Pasado y Presente", p.253-157, *Estudios de Historia y Arte. Homenaje al Profesor D. Alberto C. Ibáñez Pérez*, Universidad de Burgos, Burgos, 2005.
4. V. Nieto Alcaide, "La vidriera gótica en el territorio burgalés", p. 318.
5. V. Nieto Alcaide, "Vidrieras españolas: La luz frágil", p.22-24, *La vidriera española. Del gótico al siglo XXI*, cat. exp., Fundación Santander Central Hispano, 2001
6. Barral I Altet, "Las vidrieras en la España medieval", p.149, *Vidrieras medievales en Europa*, Madrid, 2003.
7. M. H. Cavines, "Las vidrieras inglesas. Canterbury, la catedral y la abadía", p.77-92, *Vidrieras medievales en Europa*, Madrid, 2003.
8. M. Spitzer-Aronson. *La distribution du cuivre dans les verres rouges des vitraux médiévaux*. C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, 278 (1974), 17 juin, série C., p 1437-1440
9. CV News Letter 31/32. Comité Technique du corpus vitrearum. December 1980 p 15-23.
10. M. Spitzer-Aronson, *Étude de vitraux rouges médiévaux à l'aide de microscope optique, microscope à balayage avec image par électrons rétrodiffusés et microsonde électronique à rayons X*. Verres Réfractact., vol. 29, n° 3, mai-juin 1975.
11. G. Frenzel, E. Frodl-Kraft, Referat CVMA, Congrès d'Erfurt, Oest, Zeit. 1962.
12. J.M. Fernández Navarro . *El Vidrio* (3^a edición), p 463. Madrid 2003
13. J.M. Fernández Navarro . *El Vidrio* (3^a edición), p 464. Madrid 2003
14. D.Gimeno, M. Pugés. Caracterización química de la vidriera de Sant Pere i Sant Jaume (segundo cuarto del s. XIV, Monestir de Pedralbes, Barcelona). Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 41 [2] 225-231 (2002)
15. D. Gimeno, M. Garcia-Valles, J.L. Fernandez-Turiel, F. Bazzocchi, M. Aulinas, M. Pugés, 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 XIII-XIV century transition. Journal of Cultural Heritage 9 (2008) e10-e15
16. R.H. Brill. Chemical analysis of some stained glass windows in León Cathedral. In: Proc. XVI International Congress in Glass, Madrid, 1992. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 31 C (1992) n° 7, p. 143-148
17. C. J. Lliffe, R.G. Newton. Using triangular diagrams to understand the behavior of Medieval glasses. Verr. Refract. 30 (1976) p 30-34
18. F. J. Valle, P. Ortega, L. Pascual, N. Carmona and J.M. Fernández Navarro. Chemical composition of Medieval stained glasses from Cathedral of León (Spain). Glass Sci. Technol. 75 (2002) No. 3
19. R.H. Brill, Chemical analyses of early glasses. Vol. 1+2. Corning, NY: Corning Museum of Glass, 1999.
20. W. Müller, Corrosion phenomena of Medieval stained glasses. Proc. XVI Congreso Internacional del Vidrio, Madrid 1992. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 31C (1992) n° 1, p. 219-239

Recibido: 3-8-09
 Aceptado: 27-8-09