



Universidad de Oviedo

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

**ANÁLISIS ISOTÓPICO DE ESTRONCIO Y
ANTIMONIO EN VIDRIOS ARQUEOLÓGICOS
MEDIANTE ICP-MS DE TIPO MULTICOLECTOR**

Javier Vega Viña

Julio 2016, Oviedo



Universidad de Oviedo

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Centro Internacional de Postgrado

Máster en Ciencias Analíticas y Bionalíticas

Doña Lara Lobo Revilla, Contratado postdoctoral del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo, titulado "Análisis isotópico de Estroncio y Antimonio en vidrios arqueológicos mediante ICP-MS de tipo multicolector"

ha sido realizado por el alumno **Javier Vega Viña** bajo mi dirección, constituyendo su Trabajo Fin de Máster del Máster Internacional en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo en el curso académico 2015-16, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 13 de julio de 2016

Fdo: Lara Lobo Revilla

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. Vidrios en la antigüedad. Interés e importancia	4
2.1.1. Componentes principales.....	4
2.2. Medida de las relaciones isotópicas	6
2.3. Sb	7
2.4. Sr	8
2.5. Aplicaciones	9
2.6. Instrumentación	11
2.6.1. Espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	12
2.6.2. Multicolector-ICP-MS (MC-ICP-MS).....	13
2.6.3. Factores que pueden afectar a la precisión y exactitud en ICP-MS	16
3. EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Descripción de las muestras	21
3.2. Instrumentación empleada	22
3.3. Materiales y reactivos.....	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1. Procedimiento experimental	28
4.2. Preparación de muestras y procedimiento de digestión.....	28
4.3. Determinación de las concentraciones elementales mediante ICP-MS.....	29
4.4. Purificación de Sr y Sb por cromatografía de intercambio iónico	34
4.4.1. Sb	34
4.4.2. Sr.....	36
4.5. Medida de las relaciones isotópicas mediante MC-ICP-MS	38
4.5.1. Sb	38
4.5.2. Sr.....	41
5. CONCLUSIONES	45
6. BIBLIOGRAFÍA.....	48

1. OBJETIVOS

1. Objetivos

El objetivo del presente trabajo fin de máster consiste en la medida de relaciones isotópicas de Sr y Sb en vidrios arqueológicos, mediante el empleo de un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) de tipo multicolector (MC). Este objetivo se ha complementado con un análisis elemental de los vidrios mediante ICP-MS.

El deseo de conocer la procedencia de artefactos antiguos es de principal interés en el campo de la arqueometría. En particular, este proyecto se han empleado 8 vidrios de origen islámico y una escoria que han sido proporcionados por la Junta de Andalucía a través de solicitud formal para su estudio por Domingo Gimeno, Catedrático de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Barcelona. El vidrio, desde su descubrimiento, ha estado presente a lo largo de la historia de la Humanidad en forma de numerosos objetos, por lo que es un material muy útil para estudiar cómo se organizaban las tecnologías de producción y comercio en la Antigüedad. El material de vidrio se compone de tres ingredientes principales: la sílice, un fundente y un estabilizador. Además, dependiendo del acabado final se podían adicionar distintos componentes, como el Sb, el cual según las proporciones podía dar lugar a vidrios coloreados o transparentes. En este contexto, el análisis isotópico de Sb proporcionará información sobre el origen de la fuente del Sb y el Sr sobre la fuente de sílice y/o el estabilizador.

El objetivo general de este trabajo se puede desglosar en los siguientes objetivos más específicos:

- Digestión de las muestras.
- Análisis elemental de los vidrios mediante ICP-MS.
- Purificación del Sb y Sr de sus respectivas matrices. Evaluación de los porcentajes de recuperación tras las separaciones.
- Medida de las relaciones isotópicas de Sb y Sr.
- Interpretación y discusión de los resultados obtenidos.

2. INTRODUCCIÓN

2. Introducción

2.1 Vidrios en la antigüedad. Interés e importancia

La tecnología de producción de vidrio comenzó en Egipto y Mesopotamia en torno al año 1500 A.C., aunque hay datos que indican que en Mesopotamia fue anterior, alrededor del tercer milenio A.C.¹ y fue seguida por Egipto durante los siguientes 100 años². Desde su descubrimiento, el vidrio se ha convertido en un material omnipresente a lo largo de la historia de la humanidad. En sus orígenes, se utilizaba para hacer collares, amuletos o vasijas, materiales lujosos que únicamente poseían el rey y su corte³ y que se empleaban como objetos de intercambio⁴. Más tarde, durante el Imperio Romano pasó a ser un material de uso ordinario, produciéndose en gran variedad de objetos.

Son abundantes los objetos y fragmentos de vidrio que se han conservado a lo largo de la Historia, y por esta razón resulta un material muy útil para poder reconstruir por ejemplo cómo se organizaban las tecnologías de producción y/o comercio en la antigüedad. Sin embargo, su estudio no resulta sencillo debido a la compleja naturaleza de los mismos. Tradicionalmente, el análisis elemental ha demostrado aportar mucha información respecto de las tecnologías de producción y las materias primas empleadas, de hecho, hay multitud de estudios donde se clasifican vidrios atendiendo a su análisis elemental. Sin embargo, es difícil encontrar una relación directa entre el vidrio y el material del cual procede (durante la fusión del vidrio, se pierden muchas características de las materias primas tales, como la mineralogía, tamaño de grano y forma, por lo que, sólo se pueden utilizar los datos de análisis químico⁵. Es en este punto donde el análisis isotópico resulta de gran interés, ya que permite obtener información relativa a la procedencia de las materias primas empleadas.

2.1.1. Componentes principales

En la producción de vidrios se empleaban tres componentes principales:

- Sílice: En forma de mineral de cuarzo o arena, es el componente que proporciona la estructura básica de los vidrios. El mineral de cuarzo es una fuente de sílice muy pura, con una composición homogénea, por lo que sólo algunas impurezas son detectables. La segunda fuente posible de sílice, la arena, es más compleja y puede presentar un amplio rango de composiciones dependiendo de la geología local de su área de formación y el desgaste y la alteración al que se ve sometida³.

- **Fundente:** Se utiliza para disminuir la temperatura de fusión de la sílice. Proviene de la adición de cenizas de origen vegetal o mineral.

La sílice pura funde sobre 1700 °C⁵, una temperatura que no era alcanzable en los hornos antiguos. Así, para obtener un vidrio práctico, era necesario añadir óxidos para reducir la temperatura de fusión (1000-1400 °C dependiendo de la composición). Adicionalmente, algunos de estos aditivos podían actuar como modificadores de red, estabilizadores y colorantes y en algunos casos con efectos sobre la estructura del producto resultante.

- **Estabilizante:** Se puede añadir como un componente independiente (e.g. caliza), o junto con la fuente de sílice⁶.

Además, durante el proceso de producción se podían añadir distintos componentes para (de)colorear los vidrios. Así, la presencia en la red de Si de cantidades moderadas de algunos metales de transición capaces de absorber algunos componentes de la radiación visible, daban lugar a vidrios con distintos colores de la escala cromática. Otro ejemplo es la adición de partículas insolubles, lo que daba lugar a difusión de la radiación de la luz y por tanto a vidrios opacos.

Un vidrio incoloro se producía seleccionando materias primas que contuviesen bajas cantidades de hierro o mediante la adición de un decolorante, como el Sb, que decolora el vidrio a través de la oxidación del Fe⁷. El Sb también actúa como agente clarificante, eliminando gases disueltos, lo que daba lugar a un mayor brillo del vidrio. Por último, la adición de Sb se utilizaba en la obtención de vidrios coloreados, así por ejemplo, el diantimoniato cálcico (Ca₂Sb₂O₇) y el diantimoniato de plomo (II) (Pb₂Sb₂O₇) proporcionaban color blanco y amarillo respectivamente⁸.

Además de Sb, se podían adicionar otros elementos para dar lugar a distintos colores. Por ejemplo, la adición de Co daba lugar a un color azul oscuro, mientras que el Cu proporcionaba una coloración azul turquesa. Además del azul turquesa, el color rojo de los vidrios también se debe a la presencia de cobre. El azul turquesa, o verde, se obtenía empleando condiciones oxidantes a temperaturas de horno mayores⁹, mientras que el rojo se lograba bajo fuertes condiciones reductoras.

Las diferencias y similitudes en el uso de colorantes y decolorantes pueden también discernir dependiendo de la secuencia específica de técnicas seguidas en la producción secundaria, y podrían revelar si los distintos vidrios fueron fabricados en los mismos talleres y/o a partir de las mismas materias primas¹⁰.

2.2. Medida de las relaciones isotópicas

El término isótopo deriva de dos palabras griegas que significan *mismo lugar*, refiriéndose a su posición en la tabla periódica. El número de protones en el núcleo de un átomo es específico de un elemento en particular, pero casi todos los elementos pueden existir en dos o más números de neutrones diferentes, siendo conocidos por isótopos. Los isótopos de un mismo elemento difieren ligeramente en sus propiedades físicas, lo que deriva de su distinta masa atómica, calculada conjuntamente a través del número de protones y neutrones de su núcleo.

Como primera aproximación puede establecerse que para muchos elementos la composición isotópica es constante en la naturaleza. La razón de esto es porque todos los núcleos fueron completamente mezclados en la nebulosa solar antes de la formación de la tierra¹¹. No obstante, algunos elementos muestran variación isotópica en su composición isotópica debido a varias razones:

- Uno o más de sus isótopos se pueden formar debido a un decaimiento natural. Cuando un isótopo radiactivo se desintegra (isótopo padre), pierde su masa poco a poco, decayendo hasta un núcleo denominado radiogénico, o isótopo hijo, cuya abundancia isotópica natural se ve modificada con el tiempo. La producción adicional de este núcleo radiogénico depende de la concentración relativa de los isótopos padre e hijo, y del tiempo que han permanecido juntos en el material, asumiendo que se trata de un sistema cerrado. Por lo tanto, la composición isotópica del elemento de interés reflejará la composición isotópica de su origen. El Sr es un ejemplo de elemento caracterizado por una composición isotópica variable y es empleado para estudios de procedencia y datación geocronológica. El ⁸⁷Sr se forma por el decaimiento radiogénico del ⁸⁷Rb, mientras que otros isótopos no son radiogénicos. Esto da como resultado una relativa variación natural en su composición isotópica.
- El fraccionamiento isotópico también afecta a la composición isotópica de un elemento¹². Se trata de un fenómeno por el cual la abundancia relativa de los isótopos estables de un elemento cambia debido al distinto grado de participación de los

mismos en procesos químicos, físicos o biológicos, por la diferencia de masa existente que hay entre ellos. La diferencia de masa relativa es mayor entre los isótopos ligeros que entre los pesados, por lo que dicho fenómeno afecta principalmente a los ligeros. No obstante, debido a que se puede obtener una alta precisión en la medida de relaciones isotópicas con un multicolector-ICP-MS es posible detectar pequeñas variaciones (‰) en la composición isotópica de numerosos metales y metaloides.

- Actividades humanas, como en el caso del U enriquecido en ^{235}U que era usado con fines nucleares.
- Material extraterrestre: como es el caso de los meteoritos, los cuales pueden presentar abundancias isotópicas totalmente diferentes a las encontradas en materiales de la corteza terrestre, como ocurre con los radioisótopos ya extinguidos, debido a que presentaban vidas medias cortas con respecto a la edad de la tierra¹³.

Desde hace tiempo, el análisis isotópico de los distintos elementos presentes en una muestra, material u objeto (como los elementos ligeros H, C, O, N ó S y los elementos pesados como Sr) han sido empleados en estudios de procedencia, donde numerosos factores, establecidos por el medio ambiente o el origen de la muestra, pueden conducir a diferencias medibles en su composición isotópica.

2.3. Sb

El antimonio es un metaloide del grupo 15, cuyo principal uso industrial es en forma de óxido, Sb_2O_3 , que se añade a los plásticos como agente ignífugo¹⁴. Posee dos isótopos estables, ^{121}Sb y ^{123}Sb , siendo su abundancia relativa de 57,21% y 42,79% respectivamente¹⁵.

El antimonio fue un decolorante ampliamente utilizado desde el final de la edad de bronce hasta que se empezó a introducir el Sn como decolorante en torno al siglo IV A.C.¹⁶. La fuente más abundante de Sb en la naturaleza es la estibina (Sb_2S_3)⁶. En otros materiales geológicos, el Sb no está por encima de unas pocas partes por millón, por lo que no se cree que pueda haber sido añadido accidentalmente como contaminante de las materias primas empleadas en la obtención de vidrios. Así, la estibina es la fuente más probable del Sb añadido en los vidrios, aunque se desconoce si se adicionaba directamente o mediante un procesado previo.

Recientemente el análisis isotópico del Sb se ha empleado como herramienta analítica para la obtención de información sobre el origen de las materias primas empleadas en la fabricación de vidrios¹⁷. En particular, con el objeto de ayudar a discernir si la producción de este material tenía una organización localizada (una o pocas fuentes de materias primas) o deslocalizada (numerosas fuentes de materias primas).

2.4. Sr

El estroncio (número atómico 38) es un elemento alcalino, blando y de apariencia plateada que no se encuentra nativo en la naturaleza sino en estado de oxidación +2. Su radio iónico (1,18 Angstrom) es similar al del Calcio (1,00 Angstrom), por lo que puede sustituir al mismo en minerales como el feldespato, la apatita, sulfatos y carbonatos, especialmente la aragonita. En la naturaleza, el Sr está presente con cuatro isótopos estables: ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr y ⁸⁸Sr; cuyas abundancias naturales descritas por la IUPAC¹⁴ se muestran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1: Isótopos del Sr y sus abundancias medias en la naturaleza

Isótopo	⁸⁴ Sr	⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr	⁸⁸ Sr
Abundancia (%)	0,56	9,86	7,00	82,58

El ⁸⁷Sr cambia con el tiempo debido al decaimiento beta del ⁸⁷Rb, que tiene una vida media (τ) de $48,8 \times 10^9$ años¹⁸, mientras que las cantidades de los isótopos ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr y ⁸⁸Sr son constantes en la naturaleza. Por este motivo, la composición isotópica del Sr en una roca o mineral que contiene Rb depende de la edad y de la relación Rb/Sr.

Si el Sr y el Rb se incorporan a la roca o mineral en el momento de su formación, y el sistema permanece cerrado respecto de otros elementos, la cantidad de ⁸⁷Sr aumenta en el tiempo con el decaimiento β del Rb. Por este motivo, las rocas más antiguas tendrán mayores relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr que las jóvenes con la misma relación inicial de Rb/Sr. Con el paso del tiempo las rocas compuestas de minerales con elevados Rb/Sr, como el granito en la corteza terrestre, desarrollarán una mayor ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr que las de menos Rb/Sr.

Como se ha dicho, los métodos basados en la huella isotópica de Sr son muy útiles en el campo de la geoquímica y en estudios medioambientales, existiendo una base de datos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para la identificación de fuentes potenciales de materiales¹⁹. El principio reside en que la composición isotópica en la matriz de estudio es idéntica a la del lecho geológico al que pertenece o de la que deriva, ya que el fraccionamiento de los isótopos de Sr es casi despreciable en la naturaleza. La composición isotópica de un determinado lecho geológico depende de las rocas que lo componen y de su edad. Por continuos procesos de desgaste y erosión, las rocas se descomponen y su huella isotópica pasa al suelo, donde es absorbido por la vegetación. Dada su similitud en los radios iónicos, el Sr va junto al Ca en las plantas y árboles incorporándose en la cadena trófica²⁰.

En el caso de los vidrios, el Sr proporciona información sobre la fuente de sílice y/o el estabilizante. Este elemento se incorpora principalmente con los constituyentes metálicos, en forma de arena (sílice) o de cenizas de origen vegetal (estabilizante). Cuando el CaCO_3 deriva de arena la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del vidrio refleja la del agua del mar que es de 0,7092²¹⁻²². Por el contrario, si el Sr se incorporó al vidrio a partir del estabilizante, entonces mostrará una firma isotópica que reflejará la del agua de mar en el momento en el que el estabilizante fue depositado, mostrando cualquier alteración diagenética (alteración física, química o biológica que ocurre a los sedimentos durante su litificación) que le haya ocurrido a la caliza a través del tiempo geológico²³⁻²⁴.

Debido a su elevada masa y relativamente baja diferencia de masa, los isótopos del Sr no se fraccionan a las temperaturas a las que ocurre la fusión del vidrio y, por lo tanto, la composición isotópica en el vidrio será idéntica a la de la materia prima de la cual procede.

2.5. Aplicaciones

Además de las aplicaciones ya mencionadas en arqueometría, la medida de relaciones isotópicas tiene distintas aplicaciones, como son:

- Trazabilidad de los alimentos: Los consumidores hoy en día están interesados en el origen de los productos que comen y beben debido a la globalización del mercado y la importación de productos de otros países. En este sentido, la medida de relaciones isotópicas (H, C, N, Sr, S, Pb...) se emplea para la identificación del origen geográfico de productos de consumo, así como la detección de fraudes al consumidor²⁵.

- Medioambiente: el análisis isotópico se puede emplear para rastrear fuentes de contaminación ambiental. Como se ha comentado anteriormente, la composición isotópica de algunos elementos varía en función de su fuente de procedencia y esto conduce al empleo del análisis isotópico para descifrar el origen de la contaminación. Un claro ejemplo en este contexto es la contaminación por Pb, existiendo una gran variedad de formas mediante las que alcanza el medio ambiente (la gasolina con plomo, combustión del carbón, actividades metalúrgicas o la incineración de residuos²⁶). Otro ejemplo, es el Cd, el cual sufre fraccionamiento durante los procesos industriales, o el Hg, un metal altamente tóxico el cual puede proceder tanto de fuentes naturales como antropogénicas²⁷.

Durante mucho tiempo no se encontraron fraccionamientos isotópicos en el Zn en muestras terrestres¹¹. Lo mismo ocurría con el Cd, del que hasta hace poco tiempo solo se habían detectado variaciones isotópicas en meteoritos y el suelo lunar. Sin embargo, el uso del MC-ICP-MS, el desarrollo de un mejor procedimiento de purificación para separar el analito de la matriz y el empleo de un estándar entre las medidas de las muestras para corregir la discriminación de masas, permitieron llegar a la conclusión de que los isótopos del Cd se podían fraccionar durante los procesos industriales, pudiendo así utilizarse en un contexto medioambiental²⁸.

El último elemento importante en esta aplicación es el Hg, que es un metal altamente tóxico que puede proceder tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Foucher y cols. demostraron que el análisis isotópico de Hg mediante MC-ICP-MS es en una herramienta válida en el estudio de la contaminación de Hg y la distribución del mismo en el medio ambiente²⁶.

- Análisis forense: Como alternativa a los análisis basados en resultados elementales, el uso de las medidas de las relaciones isotópicas de, por ejemplo, Pb, tiene aplicación en balística¹¹. También los análisis isotópicos de Sr son útiles en el campo de la investigación policial, ya que ayudan a la identificación de individuos desconocidos²⁹.

Por último, también hay aplicación en la ciencia forense nuclear, para tratar de averiguar el origen y la historia de materiales radioactivos (torio, plutonio y uranio). Nuevamente, como la composición de estos materiales depende de las materias

primas utilizadas y su proceso de producción, un análisis isotópico proporcionará información sobre el origen de las materias primas usadas para su elaboración³⁰.

- **Biología:** Mucho más recientes, son las investigaciones de las relaciones isotópicas en el campo de la clínica. Se ha demostrado que hay diferencias en la composición isotópica de determinados elementos, tales como Ca, Fe, Cu y Zn, como consecuencia de un determinado estado y/o desorden metabólico³¹. Un ejemplo de aplicación clínica es el análisis isotópico de Fe en sangre, cuyos efectos isotópicos reflejan las diferencias en la absorción intestinal de Fe en los individuos y genotipos³². Así, se ha demostrado que las personas que sufren hemocromatosis hereditaria o anemia muestran una alteración en la composición isotópica del hierro en la sangre en comparación con los individuos sanos³³. También se emplean análisis isotópicos de Pb y Sr en tejidos calcificados, como por ejemplo en dientes y huesos. Como la composición isotópica del ambiente geoquímico donde viven los animales se refleja en los dientes, un análisis isotópico dental aporta una base para distinguir entre grupos de animales que exploran diferentes hábitats.

2.6. Instrumentación

Como ya se mencionó anteriormente, el análisis de impurezas es útil en estudios de procedencia (la concentración de las impurezas en el artefacto depende del proceso metalúrgico seguido y de las materias primas empleadas). En nuestro caso, para la determinación de concentraciones elementales, se ha empleado dos equipos de ICP-MS. En particular, se han utilizado un ICP-MS de tipo cuadrupolo (Q-ICP-MS) y uno de sector magnético (SF-ICP-MS).

Sin embargo, para la medida de relaciones isotópicas, es necesaria una precisión mayor a la alcanzada por estos equipos. A lo largo de los años, diferentes métodos y técnicas analíticas han sido investigados en este contexto. Mientras que la espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) se ha empleado tradicionalmente para investigar la composición isotópica de los elementos ligeros (típicamente C, H, O, N y S), la espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS) ha sido, durante largo tiempo, la única técnica que proporcionaba suficiente precisión para detectar pequeñas variaciones en la composición isotópica de los elementos pesados. Sin embargo, esta técnica presenta una serie de limitaciones como son su aplicabilidad a elementos con una energía de ionización por encima de 7,5 eV, las extensas etapas de preparación de muestra y los largos tiempos de análisis¹¹. El desarrollo del ICP-MS

tipo multicolector (MC-ICP-MS) ha permitido solventar parte de estas limitaciones, pudiéndose analizar elementos con potenciales de ionización altos y precisiones comparables al TIMS.

2.6.1. Espectrometría de masas con fuente de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Es la principal técnica elemental para el análisis de trazas³⁴ debido a su alta sensibilidad, carácter multielemental, amplio rango lineal y la posibilidad de acoplar técnicas de introducción de muestra en estado sólido³⁵, líquido o gaseoso.

El instrumento consta de los siguientes componentes:

- Sistema de introducción de muestra: Se combina un nebulizador con una cámara de nebulización. El nebulizador genera un fino aerosol de la muestra y la cámara de nebulización evita que las gotas grandes lleguen al plasma. Se trata de una etapa delicada en el proceso porque la eficiencia de nebulización es del 2%.
- Fuente de ionización: Se utiliza el plasma como fuente de iones, que es un gas altamente ionizado generado a presión atmosférica y conductor de la electricidad. Produce la ruptura total de las moléculas proporcionando información elemental. Para generar el plasma se necesita un generador de radiofrecuencia, una bobina de inducción y una antorcha, la cual tiene tres tubos concéntricos por donde pasan distintos caudales de Ar. Para generar el plasma se pasa un flujo elevado de Ar a través de la antorcha y, a la vez, se aplica una corriente de radiofrecuencia. En el plasma se produce la desolvatación, vaporización, atomización e ionización de la muestra, siendo el grado de ionización de cada elemento dependiente de su energía de ionización y de las condiciones de temperatura y densidad electrónica del plasma.
- Interfase: Extrae los iones y transporta una porción representativa hacia el analizador. Son dos piezas metálicas en forma de conos, generalmente de níquel, que evitan la pérdida de presión que sufre el haz de iones desde el plasma hasta el analizador.
- Analizador de masas: Separa los iones generados en el plasma en función de su relación m/z .

- Detector: Los iones salen del analizador separados en función de su m/z y colisionan sobre la superficie del detector generando una señal electrónica medible.

2.6.2. Multicolector-ICP-MS (MC-ICP-MS)

Desde la introducción del ICP-MS, se llevaron a cabo distintas modificaciones con el fin de mejorar la precisión en las medidas de relaciones isotópicas. Así se introdujeron:

- Celda de colisión.
- El empleo de un sector de doble enfoque en vez de un cuadrupolo.

No obstante, para multitud de aplicaciones estas mejoras resultaban insuficientes. La aparición del ICP-MS tipo multicolector en 1992, permitió por primera vez mejorar sustancialmente las precisiones de las técnicas basadas en ICP-MS. Este equipo consta de una serie de copas de Faraday, las cuales, en contraste con los instrumentos de un sólo colector o de doble enfoque, donde la señal analítica era monitorizada secuencialmente, son capaces de monitorizar la intensidad iónica simultáneamente. Como resultado, pequeñas variaciones en la intensidad medida afectan por igual a todos los isótopos, por lo que, prácticamente, no hay efecto en la precisión de la relación isotópica medida. Con esta instrumentación se consiguen en la actualidad precisiones de hasta el 0,002%. Sin embargo, hay que tener en cuenta ciertos criterios a la hora de alcanzar dichas precisiones. En particular, se necesita un método de preparación de muestra adecuado, incluyendo un procedimiento de separación para aislar el analito de interés de la matriz ya que la presencia de otros elementos junto con el analito puede afectar a la discriminación de masas (véase punto 2.6.4.). Debido a que las diferencias de relaciones isotópicas son muy pequeñas, los resultados se suelen expresar bien en relación isotópica en la muestra o en diferencias en relaciones isotópicas, empleando para ello un material de referencia. En este último caso, los resultados suelen expresarse como¹¹:

$$\delta = \frac{R_{samp} - R_{ref}}{R_{ref}} \cdot 1000 \quad (1)$$

donde R_{samp} y R_{ref} son las relaciones isotópicas de la muestra y la referencia respectivamente y δ se expresa en partes por mil (‰).

- **Equipo**

El diseño de un equipo de MC-ICP-MS (Figura 2.1) se basa en la geometría Nier-Johnson, que consiste en la combinación de un electroimán y un sector magnético como analizadores. El equipo consta de las siguientes partes:

- Sistema de introducción de muestra.
- Fuente de ionización ICP donde se producen, aceleran y focalizan los iones.
- Sector electroestático.
- Sector magnético.
- Detector múltiple.

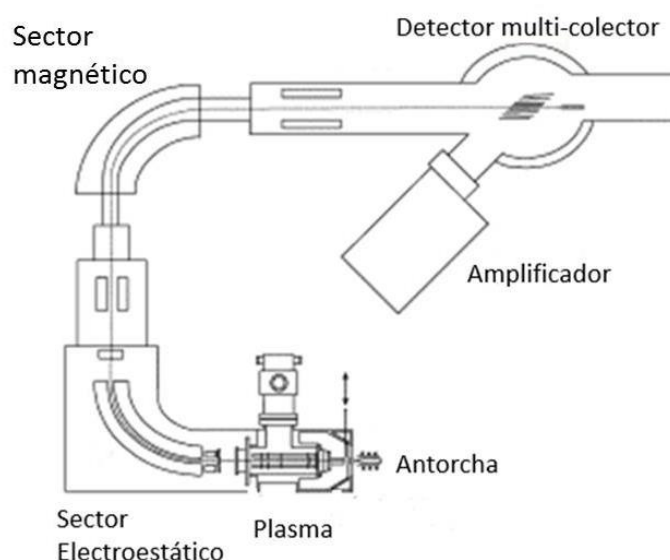


Figura 2.1: Esquema de un ICP-MS de tipo multicolector

El sector electroestático está formado por dos placas que enfocan el haz iónico hacia la rendija de salida previa al electroimán. Al entrar los iones en esta región, el sector electroestático les fuerza a moverse en una trayectoria circular dependiente de su energía cinética. Cuando se introducen en la región del electroimán los iones se ven sometidos a un campo magnético perpendicular a su velocidad, y los separa en función de su momento. Las trayectorias circulares de los iones están descritas por las fuerzas centrífuga y centrípeta y el radio de curvatura viene dado por la relación masa-carga (m/z). Por consiguiente, para un valor dado del campo magnético solo aquellos iones con la m/z adecuada siguen una trayectoria estable hacia el detector.

Se busca que la energía del haz sea lo mayor posible, ya que así estará menos afectada por los efectos de espacio-carga que provocarían la dispersión de los iones, siendo más efectiva la eliminación de fotones, especies neutras e interferencias poliatómicas. Esto conlleva una mayor sensibilidad y precisión en la medida de las relaciones isotópicas.

Estos equipos permiten trabajar en baja resolución ($R = 300-400$), media ($R = 3000-4000$) o alta ($R = 8000-10000$) ajustando las rendijas a la entrada del espectrómetro de masas y de la salida al detector. La baja resolución es útil para la medida de relaciones isotópicas sin interferencias, como será el caso del Sb y Sr, mientras que las otras rendijas se usan para distinguir los isótopos de las interferencias espectrales (ej. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ y $^{56}\text{Fe}^+$).

El sistema de detección consiste en 9 copas de Faraday, que están hechas de un cilindro metálico con un pequeño orificio conectado a la tierra a través de una elevada resistencia. Los iones alcanzan el interior del cilindro y son neutralizados aceptando o donando electrones al tiempo que chocan contra las paredes. La llegada de iones positivos al detector crea una corriente inducida de electrones para neutralizar las cargas positivas (Figura 2.2).

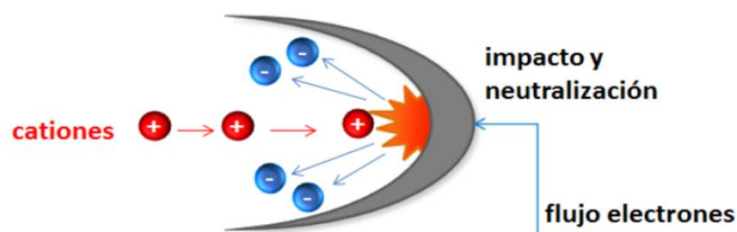


Figura 2.2: Esquema del funcionamiento de una copa de Faraday

En el cono del multicolector, la copa central se mantiene fija y las otras ocho pueden variar su posición en torno a ella, situándose individualmente y de forma exacta a lo largo del plano focal. Esta geometría permite una detección multi-isotópica simultánea. Empleando las copas de Faraday se evita el fenómeno del tiempo muerto del detector, porque se mide la intensidad neta de la corriente eléctrica generada y no el número de pulsos por unidad de tiempo.

2.6.3. Factores que pueden afectar a la precisión y exactitud en ICP-MS

En la Tabla 2.2 se exponen los diversos factores que pueden afectar a la precisión y exactitud de una medida realizada por ICP-MS, tanto de impurezas metálicas como de relaciones isotópicas.

Tabla 2.2: Parámetros que pueden afectar a la exactitud y precisión en un ICP-MS.

Exactitud	Precisión
Blancos	Estadística de conteo de iones
Interferencias espectrales	Estabilidad del haz de iones
Efecto de discriminación de masas	Perfil de la señal analítica
Tiempo muerto del detector	Perfil de los picos isotópicos

a) Exactitud

Se considera que la exactitud en una medida de relación isotópica es la cercanía entre el valor obtenido experimentalmente y el valor verdadero en función de los errores sistemáticos que intervienen en la medida.

- Blancos

Se debe medir un blanco representativo al que se le aplica el mismo procedimiento que al resto de muestras para reconocer el fondo y eliminar su contribución a la señal del analito correspondiente.

- Interferencias espectrales

Este tipo de interferencias son el resultado de la incapacidad del equipo de separar dos iones con una relación masa/carga similar, por lo que dependen de la resolución del equipo. Las interferencias pueden proceder por iones de otros elementos (isobáricas), óxidos e hidróxidos de otros elementos, iones doblemente cargados y especies poliatómicas, que son iones formados por la combinación de especies derivadas del plasma, del disolvente de la muestra y/o de la matriz.

- Efecto de discriminación de masas

Los efectos de discriminación de masas en el ICP-MS tienen lugar a lo largo del camino que siguen los iones desde la antorcha del plasma hasta el analizador de masas debido a diferentes procesos físicos:

- Efecto “orificio”: Ocurre cuando el haz iónico llega a la región situada entre el cono de muestreo y el de extracción. Una vez atravesado el cono de muestreo, la caída de presión produce un chorro supersónico de iones que se expanden en función de la energía cinética. Al estar moviéndose todos los iones a la misma velocidad, los más ligeros presentan menor energía cinética, por lo que tienden a expandirse cayendo por el sistema de vacío.
- Efectos de “espacio-carga”: Al exhibir los iones ligeros una menor energía cinética, y estar el haz cargado positivamente, la probabilidad de que un ion ligero sea eliminado por repulsión mutua es mucho mayor que la de un ion pesado.

La suma de ambos efectos provoca una transmisión preferente de los iones pesados frente a los ligeros. Esto provoca que las medidas de las relaciones isotópicas estén desviadas hacia los iones pesados, lo que genera un error que debe ser corregido.

En la bibliografía hay distintos métodos para la corrección de la discriminación de masas. En todas ellas, se calcula la relación isotópica corregida (R_{cor}) en función de la relación isotópica medida (R_{exp}), la masa absoluta o la diferencia de masa entre los isótopos considerados. Existen modelos de corrección lineal, potencial o exponencial. En este TFM, se empleó la Ley de Russel (ecuación 2) para la corrección de la discriminación de masas:

$$R_{cor} = R_{exp} \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^k \quad (2)$$

Donde k es el factor de discriminación de masas, una constante que se calcula mediante procedimientos experimentales. Para ello debe disponerse de materiales de referencia cuya composición isotópica es conocida.

- Corrección interna³⁶: Empleando modelos de corrección matemáticos para corregir los efectos de discriminación de masas. Se puede añadir a la muestra un elemento de composición conocida y masa similar al elemento de estudio.

- Corrección externa³⁷: Empleando una secuencia estándar-muestra-estándar, midiendo entre muestra y muestra un patrón de referencia. Los resultados en este caso se suelen expresar como diferencia de relaciones isotópicas.

- Tiempo muerto del detector

Es el tiempo durante el cual el detector no puede registrar los iones entrantes después del impacto del ion anterior. Es una característica tanto del detector en sí, como de la electrónica del sistema. No obstante, el carácter analógico de la detección en equipos multicolectores con copas de Faraday evita este efecto, ya que se mide la intensidad neta de la corriente eléctrica generada y no el número de pulsos por unidad de tiempo.

b) Precisión

Por su parte, la precisión nos aporta información sobre la dispersión de los resultados obtenidos tras varias mediciones.

- Estadística de conteo de iones

La incertidumbre asociada a la medida de las relaciones isotópicas, según la estadística de Poisson, es menor cuanto mayor sea la intensidad de la señal, siendo proporcional a la raíz cuadrada del número total de cuentas medidas.

- Estabilidad del haz de iones

El carácter ruidoso del sistema de introducción de muestra y de la fuente ICP genera fluctuaciones en el plasma que afectan directamente a la estabilidad del haz y, por lo tanto, a la precisión en la medida de las relaciones isotópicas. En los equipos multicolectores, la detección simultánea permite compensar las variaciones para cada isótopo, pero no así en los analizadores de cuadrupolo que recogen la señal de manera secuencial por lo que cualquier variación en el plasma tendrá un impacto mayor.

- Perfil de los picos isotópicos

La precisión de las medidas se puede ver afectada por la forma de los picos. En un ICP-MS de tipo cuadrupolo se busca medir en el centro del pico porque es donde la intensidad será mayor. En los equipos multicolector, se obtienen picos con forma de meseta por lo que

pequeños desvíos del centro del pico, por algún ligero movimiento de la posición de las copas, no afectan a la precisión en las medidas de las relaciones isotópicas.

- Perfil de la señal analítica

Se consigue una mayor precisión cuando la señal analítica es constante y menor cuando es transitoria y varía en función del tiempo. En este estudio, se han optimizado las señales para una mejor sensibilidad.

3. EXPERIMENTAL

3. Experimental

3.1. Descripción de las muestras:

Las muestras investigadas son 8 vidrios arqueológicos y una escoria (subproducto formado en algunos procesos de purificación o sedimentación de metales), que fueron encontrados en un horno de origen islámico y que fueron cedidos por la Junta de Andalucía a través de Domingo Gimeno, Catedrático de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Barcelona. Estos restos fueron extraídos del Antiguo Arrabal de Saqunda en Córdoba. Se estima que los restos datan del siglo VIII D.C.



Figura 3.1. Muestras investigadas (de izquierda a derecha y de arriba abajo: L1, L2, L3, L4, L5, L7₁ y L7₂) y una escoria (L8) extraídos del Antiguo Arrabal de Saqunda en Córdoba

La metodología analítica seguida para la medida de relaciones isotópicas de $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, y que será descrita en detalle en la sección 4, puede resumirse en los siguientes puntos:

1. Limpieza y digestión de las muestras.
2. Determinación de las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras mediante Q-ICP-MS y SF-ICP-MS. Se comprobará si la digestión es cuantitativa para dos analitos, Sb y Sr.
3. Separación del Sb y Sr de los componentes de la matriz. En este punto se comprobará el grado de recuperación en el proceso de purificación mediante Q-ICP-MS.
4. Por último, se medirán las relaciones isotópicas de Sb y Sr mediante MC-ICP-MS.

3.2. Instrumentación utilizada

- Espectrómetro de masas de cuadrupolo tipo ICP-MS con celda de colisión, modelo Agilent 7700 ce.
- Espectrómetro de masas de doble enfoque con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, modelo "Element II" de ThermoScientific (Figura 3.2).
- Espectrómetro de masas multicolector con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, modelo "Neptune Plus" de ThermoScientific) (Figura 3.3).



Figura 3.2: Espectrómetro de masas SF-ICPMS



Figura 3.3: Espectrómetro de masas multicolector

Para las medidas de las concentraciones elementales en los vidrios, y con el fin de comprobar el grado de recuperación obtenido para Sb y Sr tras la purificación cromatográfica se empleó un Q-ICP-MS. Se realizaron medidas complementarias con un SF-ICP-MS para la determinación de elementos que presentan interferencias poliatómicas, como son el Mg, K, Ca o Fe.

El equipo de Q-ICP-MS empleado es el modelo Agilent 7700 ce que está equipado con una celda de colisión basada en octapolo (Figura 3.4). La muestra líquida se aspira con ayuda de una bomba peristáltica cuya velocidad se controla a través del software del propio equipo. El sistema de introducción de muestra está compuesto por un nebulizador concéntrico tipo Meinhard de vidrio acompañado de una cámara de nebulización refrigerada entre 2 y 4 °C. Dispone de una antorcha de cuarzo con un tubo inyector de 1,5 mm. El cono de extracción (sampler) y el de extracción (skimmer) de níquel, tienen orificios de 1 y 0,4 mm de diámetro interno respectivamente. El detector es un multiplicador de electrones secundarios que permite la detección secuencial en modo digital o analógico, dependiendo del flujo de iones incidente.

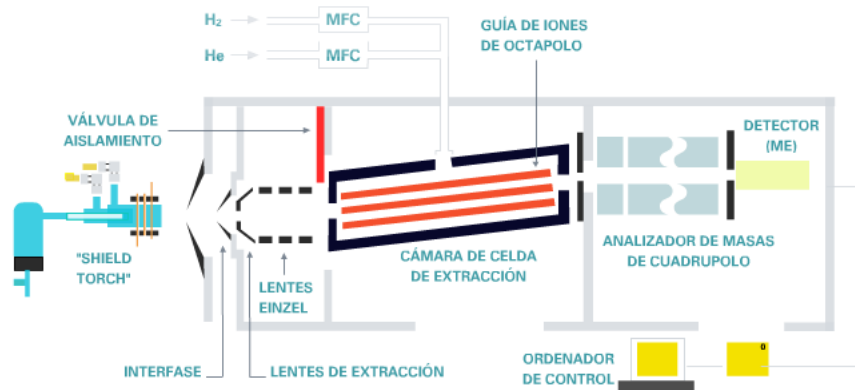


Figura 3.4: Esquema del equipo ICP-MS de cuadrupolo Agilent 7700 ce

Para la medida de las relaciones isotópicas se emplea un MC-ICP-MS modelo Neptune Plus de la compañía Thermo Fischer Scientific (Alemania). La muestra líquida entra al equipo por autoaspiración, para rebajar el ruido proveniente de la bomba peristáltica, y se nebuliza a través de un nebulizador microconcéntrico de PFA (perfluoroalcoxi), que trabaja junto con una cámara de nebulización combinada (ciclónica y de doble paso) hecha de cuarzo, para mejorar la estabilidad de la nebulización. El equipo proporciona una doble focalización con una geometría Nier-Johnson y se opera en baja resolución. Los sectores están diseñados y posicionados uno respecto al otro de tal manera que las dispersiones de los campos magnéticos y electrostáticos se compensan entre sí. La distribución del multicolector consiste en una copa de Faraday central fija, con otras 8 copas móviles. Posee amplificadores de 10^{11} ohmios. Los ajustes del instrumento, parámetros de adquisición de datos y configuraciones de copas empleados se muestran a continuación:

Para el análisis isotópico del Sb se emplearon los siguientes parámetros:

- Gas de refrigeración: 15 L/min.
- Gas auxiliar: 0,83 L/min
- Gas portador: 0,972 L/min.
- Pos. X: 2,46 mm.
- Pos. Y: 0,25 mm.
- Pos. Z: -1,43 mm.
- Velocidad de la bomba peristáltica: 5,00 rpm.
- Potencia de radiofrecuencia: 1200 W.

Siendo la configuración de las copas:

L2	C	H2	H3
^{113}In	^{115}In	^{121}Sb	^{123}Sb

Por su parte, los ajustes instrumentales para el Sr son:

- Gas refrigerante: 15 L/min.
- Gas auxiliar: 0,90 L/min.
- Gas portador: 0,929 L/min.
- Pos. X: 2,47 mm.
- Pos. Y: 0,100 mm.
- Pos. Z: -1,680 mm.
- Bomba peristáltica: 5,00 rpm.
- Potencial de radiofrecuencia: 1200 W.

Y la configuración de copas se escoge de la siguiente manera:

L3	L2	L1	C	H1	H2
^{83}Kr	^{84}Sr	^{85}Rb	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr
	^{84}Kr		^{86}Kr	^{87}Rb	

3.3. Material y reactivos

- Material de vidrio
- Savillex Beakers (7 y 15 mL).
- Pipetas Pasteur de plástico
- Tubos de plástico tipo *Eppendorf* de base cónica de 2,0mL.
- Micropipetas de 20, 100 y 1000 μL ; y de 10 mL.
- Columnas de separación de 6 y 10 mL.
- Mortero de ágata.
- Tubos de plástico (12 mL).
- Tubos Falcon (50 mL)
- Patrones ICP de 1000 ppm (Li, Na, Mg, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu, Rb, Sr, Sb, Ba, Nd y Pb)

- Material de referencia NIST SRM 610 (National Institute for Standards and Technology, USA): Vidrio que tiene una concentración certificada de varios elementos, entre ellos Sb y Sr. Se utiliza para la validación del método de digestión.
- Material de referencia isotópico SRM 987 SrCO₃.
- Balanza analítica modelo AB54 de Mettler Toledo.
- Sistema de purificación de agua Milli-Q plus de Merck Millipore con filtro Progard 2.
- Placa calefactora con control de temperatura (Analab, Francia).
- Dióxido de silicio > 99% (Sigma-Aldrich, Asturias)

Los reactivos empleados son los siguientes:

- HNO₃ 0,05 M, 0,42 M, 2,4 M y 7M.
- Mezcla 3HF (28,9 M): 2HNO₃ (14 M)
- Agua regia (3HCl:HNO₃)
- HF 0,12 M
- HCl 2 y 6 M.
- NH₄OH 2 N, 4 N, 13,4 N.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y discusión

4.1. Procedimiento

En las siguientes secciones se describen las distintas etapas llevadas a cabo a lo largo del trabajo en orden cronológico, a la par que se van exponiendo los resultados obtenidos. Este procedimiento se llevó a cabo no solo para las muestras, sino también para un blanco de procedimiento y un material de referencia (NIST 610). El NIST 610 fue empleado para validar el proceso de digestión y tiene una concentración certificada de Sb ($415,3 \pm 3,7 \mu\text{g g}^{-1}$) y Sr ($515,5 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$)³⁸.

4.2. Preparación de muestra y procedimiento de digestión

En primer lugar, se limpian los vidrios con HNO₃ 10% en caliente durante 2 horas. Se aclaran con agua Milli-Q y se secan en estufa. Los vidrios una vez limpios, se muelen en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. El mortero, entre muestra y muestra, se limpia con cuarzo para evitar contaminación y se enjuaga con agua Milli-Q.

Para la digestión se tomaron cantidades variables de los vidrios, en función de la disponibilidad de los mismos y se pesaron en Savillex Beakers. En la Tabla 4.1 se recoge el peso exacto disponible de cada uno de ellos. Se pesa también el vidrio de referencia (NIST 610), empleándose en este caso dos réplicas de digestión: 0,1006 g NIST A, y 0,0571 g NIST B.

Tabla 4.1: Pesadas de las muestras

Vidrio	Beaker (g)	Polvo (mg)
L-1	9,6940	95,2
L-2	9,5984	44,0
L-3	9,5980	103,3
L-4	9,6446	23,7
L-5	9,5854	92,5
L-6	9,5701	57,0
L-7 ₁	9,6524	285,2
L-7 ₂	9,6759	121,4
L-8	9,7381	16,4

Como la cantidad de muestra disponible es pequeña, se llevó a cabo una única digestión. Para ello, en una primera etapa se añadieron a los vidrios molidos 5 mL de una mezcla 3:2 de HF

(28,9 M) y HNO₃ (14 M). Los Beakers se cierran y se colocan en la placa a 110 °C durante 48 horas. Una vez pasado este tiempo, se dejan enfriar, se abren y la mezcla se evapora a 90 °C para evitar cualquier pérdida por evaporación³⁹. A los residuos se les adiciona entonces 5 mL de agua regia. Se cierran y se calienta en placa a 110 °C durante otras 48 horas. Se evapora a 90 °C y finalmente, se redisuelven en 5 mL HF 0,12 M.

4.3. Determinación de las concentraciones elementales mediante ICP-MS

Las concentraciones de los distintos elementos seleccionados fueron obtenidas mediante Q-ICP-MS y SF-ICP-MS, a través de una interpolación utilizando líneas de calibrado. Como patrón interno se emplearon Ru e Y, los cuales fueron añadidos a patrones de calibrado, blancos, materiales de referencia y muestras, para corregir posibles efectos de matriz y/o inestabilidades o derivas del instrumento.

La recta de calibración se construyó a partir de 5 patrones de calibración con concentraciones de 0, 25, 50, 75 y 100 ppm de cada uno de los elementos a estudiar y preparados a partir de disoluciones estándar comerciales de 1000 ppm. La cantidad de patrón interno añadida fue de 20 ppb. Para cada uno de los digeridos de los vidrios, se prepararon distintas diluciones en función de la pesada de cada vidrio y como primera aproximación se tuvieron en cuenta las concentraciones más habituales de los analitos en vidrios. Los elementos analizados fueron: Na, Mg, Al, K, Ca, Cr y Fe mediante SF-ICP-MS; mientras que el Li, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Sb, Ba, Nd y Pb fueron analizados mediante Q-ICP-MS. Se escogió en todos los casos el isótopo más abundante, siempre y cuando éste no se encuentre interferido. Las concentraciones fueron determinadas a través de una calibración externa utilizando una línea de calibrado siguiendo una regresión lineal como se muestra en la ecuación (3), donde a es la ordenada en el origen y b la pendiente de la recta. Los valores de y son las intensidades de las señales (más concretamente, la intensidad de la señal del elemento analizado dividido por la del patrón interno) y los valores de x corresponden a las concentraciones elementales.

$$y = a + bx \quad (3)$$

La Figura 4.1 muestra la línea de calibrado obtenida para el Sr. La señal del ⁸⁸Sr se divide por la del patrón interno, ⁸⁹Y en este caso. La linealidad de la curva de calibración se evaluó a través del cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson (r^2). Dicho r^2 tiene que ser cercano a 1, indicando que hay una relación lineal entre todos los puntos.

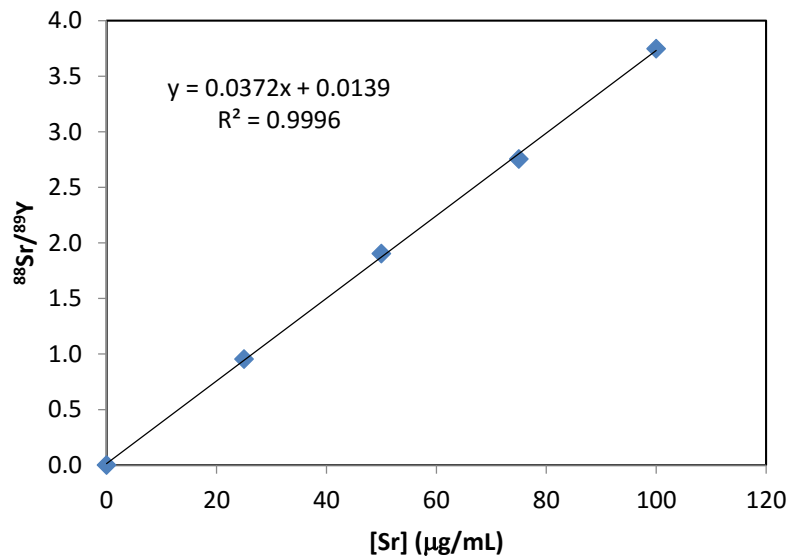


Figura 4.1: Línea de calibrado para el Sr

La composición química de los elementos mayoritarios en vidrios se suele expresar como óxidos en % peso, mientras que el resto de elementos de traza se da en ppm. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5.

El procedimiento de digestión empleado se validó comprobando que las concentraciones de Sb y Sr obtenidas experimentalmente coinciden con las teóricas dadas por el material de referencia NIST 610. Así, se obtuvieron unas recuperaciones de $103 \pm 3 \%$ y $110 \pm 25 \%$ para Sb y Sr respectivamente.

Tabla 4.4. Composición química de los elementos mayoritarios en los vidrios, expresados como óxidos (% peso)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅	PbO
L1	11,05	2,81	2,80	2,24	3,96	0,24	0,20	1,53	0,00	0,05
L2	14,85	0,65	1,64	0,84	4,48	0,16	0,75	0,00	0,13	3,76
L3	8,47	0,47	2,02	1,02	5,42	0,10	0,01	0,00	0,06	21,61
L4	0,01	0,15	1,71	1,10	4,74	0,14	0,04	0,20	0,13	22,98
L5	10,95	0,79	2,40	1,23	4,09	0,14	0,76	0,03	0,15	2,65
L6	14,73	0,59	2,79	1,46	4,54	0,10	0,44	0,00	0,26	1,41
L7₁	2,03	0,00	0,00	0,26	0,65	0,05	0,01	0,00	0,47	0,00
L7₂	8,89	0,35	0,98	0,81	3,72	0,11	0,72	1,37	0,12	1,53
L8	0,68	0,19	0,04	0,72	23,09	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00

Tabla 4.5. Composición química de los elementos traza en los vidrios (ppm)

	Li	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Nd	Sr
L1	26	497	26	21	89	96	203	7	206
L2	16	500	33	10	2030	298	353	4	389
L3	5	447	8	6	354	58	204	3	357
L4	26	360	6	5	404	109	1538	4	116
L5	20	499	36	11	2081	174	354	5	459
L6	9	463	80	11	751	58	273	5	406
L7₁	2	294	1	1	247	25	41	0	296
L7₂	4	498	18	11	1574	155	274	3	406
L8	4	542	2	35	128	167	984	0	888

A la vista de los resultados obtenidos (ver Tabla 4.4), se puede observar que el óxido mayoritario en todos los casos es el Na_2O (forma parte del fundente), salvo para L4 y L8. En función de la fuente de sílice, el fundente y estabilizante, los vidrios se pueden clasificar en los que presentan proporciones mayores de 1,5% de K_2O y MgO , y los que están típicamente por debajo de esas cantidades de los óxidos⁴⁰. En nuestro caso, todas las muestras analizadas presentan concentraciones que oscilan entre 0,81-2,24 % K_2O y 0-2,81 % MgO . Contenidos por encima del 1% de estos componentes darían lugar a la coloración verde típica de los vidrios⁵; tal es el caso de la muestra L1, la única que presenta concentraciones de K_2O y MgO por encima del 1.5 %, en particular presenta concentraciones de 2,81 % y 2,24 % para K_2O y MgO respectivamente. Así mismo, altos contenidos de ambos refleja que dichos vidrios pueden proceder de cenizas de origen vegetal⁴¹, dando además altas concentraciones Fe_2O_3 y TiO_2 .

Por otro lado, un elevado contenido de algunos minerales como el Zn (ver Tabla 4.5) indica algún grado de reciclaje. Una concentración entre 100 y 1000 ppm de este elemento está directamente relacionada con el color, y es indicadora de reciclaje ya que es una concentración demasiado elevada como para ser explicada por impurezas en las materias primas. No obstante, no se puede excluir que altos niveles de estos elementos estén relacionados con el mineral de Sb. Los vidrios L3 y L4 muestran grandes cantidades de Pb, por lo que pueden pertenecer al grupo de vidrios de plomo islámicos introducidos entre los siglos VIII y X⁴². Altos contenidos de Pb_2O pueden explicar además el color negro que presenta la muestra L4.

En cuanto al contenido de Sb y Mn, que como ya se comentó se empleaban para decolorar los vidrios, los resultados obtenidos se han representado en la Figura 4.2. Se puede observar como las muestras L2, L5 y L7₂ se caracterizan por altos contenidos de Mn con menores cantidades de Sb, en torno al 0,1%. La muestra L7₁ de color blanco, es la que mayor concentración de Sb presenta (0,47%). En L6, Sb_2O_5 y MnO se encuentra en proporciones similares, mientras que las muestras L1 y L8 no contienen Sb (L8 tampoco contiene Mn). A pesar de que la muestra L3 es incolora, el contenido en Sb es muy bajo (0,06%), por lo que la transparencia del vidrio ha de deberse a la presencia de otros componentes. En los vidrios, contenidos de MnO superiores a 0,3 % del óxido pueden ser considerados intencionados.

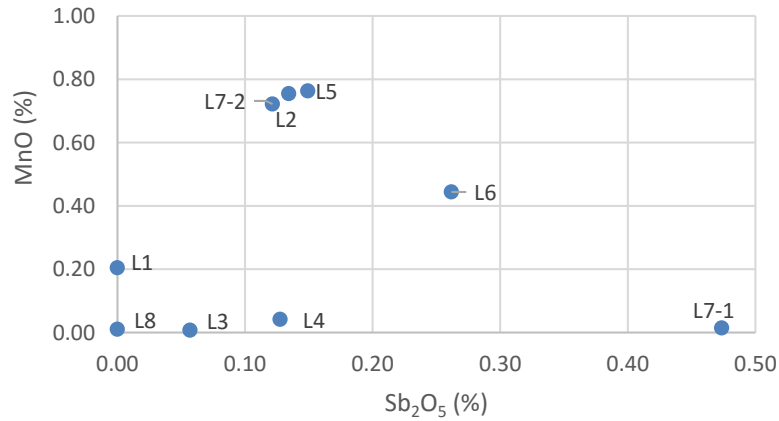


Figura 4.2: Representación de MnO (%) frente a Sb₂O₅ (%) para todas las muestras

La Figura 4.3 muestra las proporciones de CaO y Al₂O₃ obtenidas en las muestras analizadas. En general, las muestras decoloradas por MnO muestran contenidos de alúmina en torno al 2,80 % mientras que si se empleó Sb presentan menores cantidades de caliza y alúmina, tal es el caso de L7₁. En el resto de los casos, las concentraciones de CaO se encuentran en torno al 5% y para la alúmina entre el 0,98 % y 2,80 %.

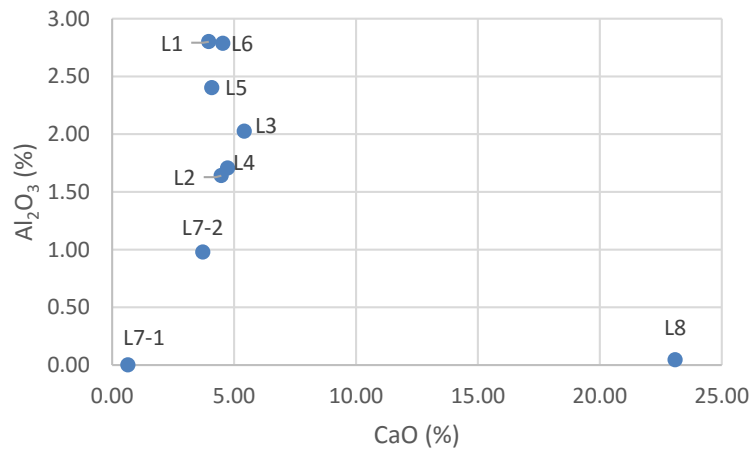


Figura 4.3: Representación de Al₂O₃ (%) frente a CaO (%) para todas las muestras

A la vista de la gráfica (Figura 4.3) se podrían diferenciar dos grupos: L7₁ y L7₂ poseen bajas concentraciones de CaO y Al₂O₃, lo que se caracteriza también por bajas concentraciones de K₂O y MgO. El otro grupo se caracteriza por mayores concentraciones de los óxidos mencionados. Las escorias de las acerías contienen Ca y este puede ser el motivo de la mayor concentración mostrada por el L8.

4.4. Purificación de Sr y Sb por cromatografía de intercambio iónico

Para evitar posibles efectos de discriminación de masas instrumentales debido a la presencia de elementos de la matriz junto con el analito en el digerido, se ha llevado a cabo una purificación del analito mediante cromatografía de intercambio con resinas específicas (sólido blando o una sustancia altamente viscosa, que generalmente contiene polímeros con grupos reactivos), como paso previo en la medida de las relaciones isotópicas mediante MC-ICP-MS.

4.4.1. Sb

Se empleará un método de separación que aísla el Sb del resto de los elementos que lo acompañan sin la necesidad de cambiar el estado de oxidación del Sb que implica generación de hidruros, evitando así introducir fraccionamientos de masa artificiales⁴³. Se empleará un método de separación cromatográfico para el cual no se requiere una recuperación cuantitativa del mismo para la medida exacta del análisis isotópico⁸.

Para la purificación del Sb se empleará un protocolo que consta de dos etapas:

- Cromatografía de intercambio catiónico: Empleando la resina AG50-X8 es posible separar el Sb del resto de iones catiónicos M^+ y M^{2+} , tales como K, Cu, Ca, Na, Pb, Fe y Mg. Para ello, se emplea 1 mL de resina que se carga en columnas abiertas de 10 mL. El procedimiento a seguir es el siguiente:
 - A. Acondicionamiento
 - 10 mL de agua Milli-Q.
 - B. Carga de muestra
 - 4,5 mL de las muestras en HF 0,12 M.
 - C. Elución del Sb
 - 7 mL de agua Milli-Q.
 - D. Elución de la matriz
 - 10 mL HCl 6M.

La fracción de Sb (junto con los elementos que no quedan retenidos en la resina) se recoge con el lavado en un volumen total de 11,5 mL. Debido a la relativamente baja concentración del elemento en la matriz de vidrio, se llevó a cabo una preconcentración de la fracción de lavado, evaporando 5 mL de la misma a 90 °C. El residuo se redissuelve en 1 mL de HF 0,12 M.

Recientes estudios demuestran que este procedimiento de separación proporciona fracciones con recuperaciones cuantitativas de Sb¹⁷, obteniéndose en nuestro caso recuperaciones por encima del 95% en todos los casos a excepción de las muestras L3 y L4 donde se obtuvieron recuperaciones del 90 y 74% respectivamente (Tabla 4.3).

Tabla 4.3: Recuperaciones (%) del Sb después de la primera etapa de separación

Vidrio	Recuperación (%)
L2	97,3
L3	90,0
L4	74,3
L5	98,5
L6	101,1
L7 ₁	124,9
L7 ₂	101,1

- Cromatografía de intercambio aniónico: El segundo paso de la purificación del Sb consiste en una cromatografía de intercambio aniónico empleando la resina de Amberlita (0,7mL). En este paso se purifica el Sb de los elementos restantes que hayan podido coeluir con el Sb, como por ejemplo el Sn o el B¹⁷. La muestra tiene que ser cargada con un pH mayor de 11, de manera que se formen complejos de carga negativa que serán retenidos en la resina. Para ello, a la fracción de Sb recogida de la cromatografía anterior se le adiciona 0,7mL NH₄OH 13,4 M. En este caso, los pasos a seguir son:
 - A. Limpieza
 - 10 mL HCl 6N
 - 10 mL de agua Milli-Q
 - B. Acondicionamiento
 - 4 mL NH₄OH 2 N
 - C. Lavado
 - 6 mL de agua Milli-Q.
 - D. Carga de muestra
 - 1 mL de muestra, a pH>11
 - E. Elución Sb
 - 3 mL agua Milli-Q

- 4 mL NH₄OH 2 N
- 2 mL de agua Milli-Q
- 2 mL de NH₄OH 4 N
- 2 mL agua Milli-Q

Los elementos que quedan retenidos en la resina se pueden eluir en una última etapa posterior añadiendo 5 mL HCl 2 N y 1 mL de HCl 6 N. De esta manera la resina queda lista para ser utilizada nuevamente.

La fracción eluída de Sb se preconcentra nuevamente y se redisuelve en 1 mL HF. De manera análoga a la separación anterior, las recuperaciones de Sb se comprueban mediante Q-ICP-MS. A partir de este último redisuelto se realizarán las diluciones apropiadas para medir en el MC-ICP-MS.

Las recuperaciones logradas en esta última etapa son generalmente menores, pero todavía son suficientemente altas ($\geq 79\%$) para proceder a la medida de las relaciones isotópicas del Sb, ya que esta separación no produce efectos de fraccionamiento isotópico en la columna⁶.

Tabla 4.4: Recuperaciones del Sb tras la segunda etapa de separación

Vidrio	Recuperación (%)
L2	79,1
L3	92,7
L4	83,6
L5	82,5
L6	90,1
L7 ₁	99,3
L7 ₂	91,9

4.4.2. Sr

Después del proceso de digestión descrito anteriormente y teniendo en cuenta las concentraciones de Sr obtenidas en el digerido, se tomó 1 mL de cada uno de ellos y 3 mL en el caso de la muestra L4 (tiene una baja concentración de Sr). Se llevó a sequedad y se disolvió en 2 mL de HNO₃ 7 M, de los cuales 1 mL se empleó en la separación cromatográfica. Esta resina es específica del Sr y su estructura está basada en un éter corona (4,4'(5')-di-t-butilciclohexano-18-corona-6)⁴⁴ (Figura 4.4) cuya cavidad tiene un tamaño comprendido entre 26 y 32 nm; lo suficientemente grande como para almacenar el ion Sr²⁺, el cual tiene un diámetro de 22,4 nm.

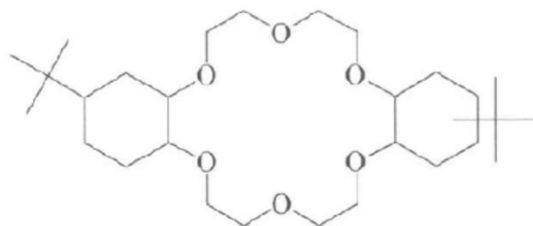


Figura 4.4: 4,4'(5')-di-t-butilciclohexano-18-corona-6

Atendiendo a los factores de retención de distintos elementos en la resina, se tiene que mientras que algunos elementos tales como Na, K, Ca, Rb, Cs, Ba y Pb en HNO_3 7 M muestran poca afinidad por la resina, el Sr muestra un factor de retención (k') de casi 100^{45} , de tal manera que este ion queda retenido en la fase estacionaria. Por lo tanto, bajo estas condiciones, el Sr puede separarse del resto de los elementos de la matriz en la columna. Finalmente, el Sr se puede eluir de la resina en HNO_3 0,05 M, porque en este medio el Sr posee un factor de retención menor.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el procedimiento de separación empleado consta de los siguientes pasos:

A. Limpieza:

- 3 x 2 mL de agua Milli-Q.
- 2 mL de HNO_3 0,05M.
- 1 mL de HCl 6M.
- 1 mL agua Milli-Q

B. Acondicionamiento:

- 1 mL HNO_3 7M

C. Carga de muestra

- 1 mL de muestra.

D. Elución de la matriz

- 3 x 2mL de HNO_3 7M.

E. Elución de Sr

- 3 x 2mL de HNO_3 0,05M.

Así pues, la fracción de Sr se recoge en 6 mL de eluato. Como ya se hizo para las fracciones de Sb, se ha preconcentrado en 1 mL, esta vez en HNO_3 0,42 M. Finalmente, se comprueba el

grado de recuperación tras la separación cromatográfica como paso previo a las medidas mediante MC-ICP-MS.

En la Tabla 4.6 se muestran las recuperaciones obtenidas en cada una de las muestras analizadas. Aunque no se han obtenido recuperaciones cuantitativas en todos los casos (L1, L2, L3, L7₁ y L7₂), al no haber fraccionamiento isotópico en la columna, las medidas de las relaciones isotópicas no se van a ver afectadas.

Tabla 4.6: Recuperaciones del Sr tras la separación

Vidrio	Recuperación (%)
L1	79,1
L2	92,3
L3	80,8
L4	95,1
L5	104,0
L6	100,1
L7 ₁	86,2
L7 ₂	93,9
L8	104,0

A su vez, se comprueba que las muestras no contienen Rb después de la separación, lográndose una completa separación de éste y el Sr, lo cual era un factor crítico debido a la interferencia isobárica del ⁸⁷Rb sobre el ⁸⁷Sr y la relativamente alta eficiencia de ionización del Rb en los espectrómetros de masas.

4.5. Medidas de las relaciones isotópicas

El último paso de la preparación de muestras consiste en la dilución de las fracciones puras de Sb y Sr a 500 ppb y 400 ppb respectivamente. Las medidas para ambos elementos se hicieron en una secuencia tipo patrón-muestra-patrón, empleándose In como patrón interno para el Sb, así como un estándar externo de Sb y Sr (NIST SRM 987) para la corrección de los efectos de discriminación de masas.

4.5.1. Sb

Para el Sb, las concentraciones en la fracción pura se ajustan a 500 ppb con HNO₃ 0,42 M y se añaden 500 ppb de In como patrón interno. Las muestras se miden en una secuencia patrón-muestra-patrón, siendo el patrón empleado en este caso un patrón elemental de ICP (no existe un material isotópico de Sb). Para la corrección de la discriminación de masas se empleará la

denominada “ley revisada de Russell”, que tiene en cuenta además de la pendiente de la recta de calibración obtenida para la corrección de la discriminación de masas (ley de Russell: factor de fraccionamiento isotópico), la ordenada en el origen. En este caso, la relación isotópica de Sb corregida puede calcularse teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$corr(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}) = \frac{raw(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}) \times theo(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})}{e^a \times (raw^{115}\text{In}/^{113}\text{In})^b} \quad (4)$$

Donde a y b corresponden a la ordenada en el origen y la pendiente de la línea obtenida cuando se representa el logaritmo neperiano de la relación isotópica $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ experimental frente a la relación isotópica experimental del patrón interno $^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$. Dado que no existe un material isotópico de referencia para el Sb, se asumió como valor teórico de la relación isotópica $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ el de las abundancias isotópicas dadas por la IUPAC; los valores “raw” corresponden a la relación isotópica experimental obtenida en el MC-ICP-MS. Se puede ver que la pendiente de la recta obtenida es de 0,98 (Figura 4.5), un valor aproximado al predicho por la ley exponencial (1,07), por lo que se puede deducir que el In presenta un factor de fraccionamiento similar al del Sb y por lo tanto es adecuado como patrón interno. Los resultados se suelen expresar como diferencias en la relación isotópica calculada respecto de un patrón de referencia. Típicamente, se suelen expresar en ‰ o unidades de δ (ver apartado 2.2.2), sin embargo, en el caso del Sb como las diferencias son menores se expresan como $^{123}\epsilon$, de tal forma que:

$$^{123}\epsilon = \left(\frac{corr(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})_{sample}}{corr(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})_{std}} - 1 \right) \times 10000 \quad (5)$$

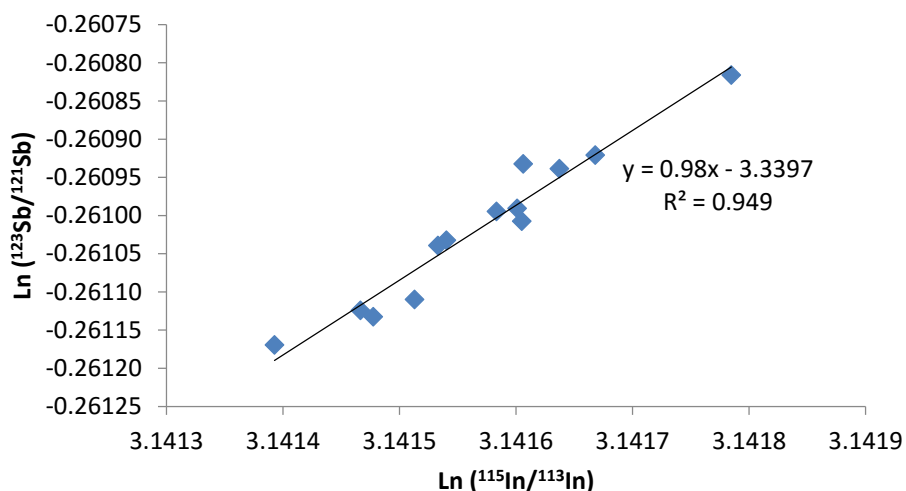


Figura 4.5: Representación de $\text{Ln} (^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})$ frente al $\text{Ln} (^{115}\text{In}/^{113}\text{In})$

Los valores de $^{123}\epsilon$ obtenidos para las muestras pueden verse recogidos en la Tabla 4.7, donde se ha representado el valor promedio y la desviación estándar de dos réplicas de medida (excepto para el L4 del cual no se disponía cantidad suficiente). No se analizaron las composiciones isotópicas del Sb de todas las muestras porque su contenido era muy bajo ($\text{Sb}_2\text{O}_5 < 0,05\%$).

Tabla 4.7: Valores de $^{123}\epsilon$ obtenidos

Vidrio	ϵ	SD
L2	1,32	0,21
L3	0,60	0,11
L4	6,22	-
L5	2,03	0,20
L6	1,75	0,31
L7 ₁	0,64	0,05
L7 ₂	0,65	0,21

A partir de los resultados representados en la Figura 4.6, se pueden distinguir 3 grupos: el primero cuyos ϵ están en torno a 0,60 (L3, L7₁ y L7₂), otro que presenta un rango entre 1,32 y 2,03 (L2, L5 y L6) y, por último, el L4 que muestra un valor claramente superior. Dado que los dos primeros grupos presentan valores de $^{123}\epsilon$ cercanos, se confirmó que perteneciesen a fuentes distintas mediante un test estadístico no paramétrico (Kruskall Wallis al 95%, $p = 0,049$). Dado que para la corrección se ha empleado un patrón elemental diferente al empleado en los estudios que se recogen en la bibliografía para el Sb, no es posible comparar

los resultados obtenidos. Sin embargo, estos estudios indicarían que se emplearon al menos 3 fuentes diferentes de Sb, lo que concuerda con las observaciones anteriores recogidas en la bibliografía^{5,8}, apoyando la hipótesis de una red de producción de este material más dispersa y no centralizada.

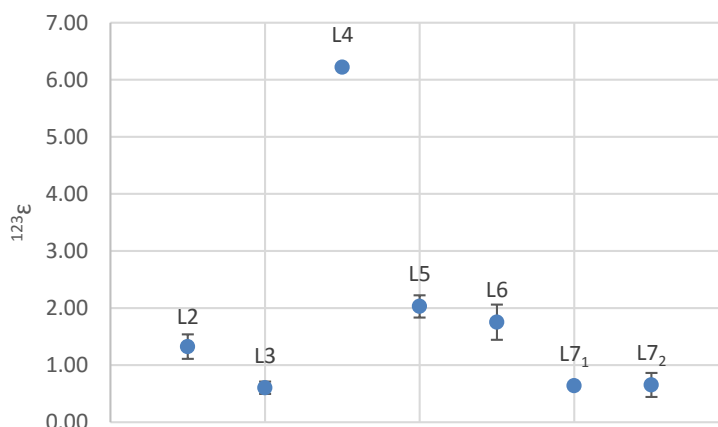


Figura 4.6: Variaciones en las relaciones isotópicas del Sb expresadas en $^{123}\epsilon$

4.5.2. Sr

A partir de las fracciones purificadas de Sr se prepararon diluciones de 400 ppb de cada una de las muestras para la determinación de las relaciones isotópicas. Así mismo, 400 ppb Sr de NIST SRM 987 se empleó para la corrección de la discriminación de masas. En el apartado 3.2 puede verse la configuración de copas empleada para la medida del Sr. Tal y como se recoge en la página 25, se midieron las intensidades del ^{83}Kr y el ^{85}Rb , las cuales se emplean para corregir las contribuciones del ^{86}Kr y el ^{87}Rb a las intensidades de las señales medidas (interferencias isobáricas) del ^{86}Sr y el ^{87}Sr , respectivamente.

Para el Sr, las muestras se midieron empleando una secuencia de tipo patrón-muestra-patrón, con 400 ppb del material de referencia isotópica (NIST SRM 987) medido entre cada dos muestras. Entre medida y medida, ya sea de muestra o patrón, se limpia con HNO_3 0,42 M para minimizar los efectos de memoria. Para corregir los efectos de discriminación de masas se empleó la ley de Russell asumiendo una relación isotópica $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constante. El proceso consta de 4 pasos y, finalmente, la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenida para el material de referencia es también corregida teniendo en cuenta la medida experimental y el valor real del isótopo del Sr del material de referencia (NIST SRM 987). Así, la relación final $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se obtiene

multiplicando la corregida $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para cada muestra por un factor que describe la desviación entre las relaciones corregida y real para el NIST SRM 987.

Los resultados obtenidos en el análisis isotópico del Sr después de la corrección se muestran en la Tabla 4.8. Así mismo, se han representado en la Figura 4.7 frente a la concentración de Sr (ppm) medida en cada una de las muestras. El valor representado se corresponde con el valor medio de dos medidas y su desviación estándar; excepto para el L4 del cual únicamente se pudo realizar una réplica de medida. A diferencia del Sb, donde los resultados se suelen expresar como diferencias en relaciones isotópicas respecto de un patrón de referencia, para el Sr se suele dar la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corregida.

Tabla 4.8: Resultados de las relaciones isotópicas de Sr obtenidas mediante MC-ICP-MS

Vidrio	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SD
L1	0,71127	0,00001
L2	0,70893	0,00005
L3	0,70893	0,00001
L4	0,71379	-
L5	0,70898	0,00002
L6	0,70914	0,00001
L7 ₁	0,70899	0,00002
L7 ₂	0,70894	0,00001
L8	0,70867	0,00002

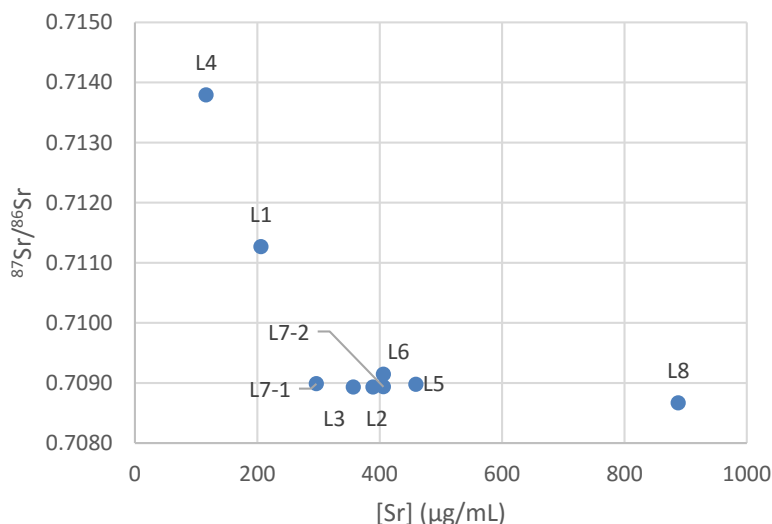


Figura 4.7: Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ frente a la concentración elemental de Sr para las muestras analizadas

A la vista de los resultados, se puede observar que 6 de las muestras (L2, L3, L5, L6, L7₁ y L7₂) presentan relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que van de 0,7087 y 0,7092 con concentraciones de Sr similares y muy próximas a 0,7092, valor característico del agua del mar. Estas muestras presentan además concentraciones de Sr próximas, entre 296 y 459, lo que sugiere que la fuente de Sr fueron conchas marinas, las cuales están formadas por carbonato cálcico. Al tener el estroncio un radio iónico similar al calcio, puede sustituirlo en las conchas por lo que, muy probablemente, se utilizó arena de playa o un peso perfectamente medido de conchas de moluscos previamente molidas y calcinadas para la producción de los vidrios.

Durante la diagénesis, el aragonito presente en la forma de conchas u otros materiales, se disuelve y reprecipita como calcita, que es el mineral más característico de los estabilizantes. La conversión de aragonito a calcita resulta en la pérdida de una proporción importante del Sr del carbonato cálcico. Por lo tanto, si el estabilizador se incorporase en forma de caliza diagenizada (de mineralogía calcítica) presentaría un contenido de Sr menor y, a su vez, una relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ generalmente menor de 0,7090 y variable en función de la composición isotópica del agua de mar en el momento de la formación de la caliza. Wedepohl & Baumann⁴⁶ han demostrado que se puede relacionar los contenidos de CaO y Sr de los vidrios (en su caso, vidrios romanos) con la hipotética composición de Sr de la fase carbonatada que lo aportaría en gran mayoría al vidrio, ya sea esta una caliza fósil diagenizada o un sedimento inconsolidado constituido por conchas de moluscos.

Tanto el L1 como el L4 presentan valores superiores a 0,7092 por lo que se descarta que la fuente de sílice y/o estabilizante derive de arena de playa. Probablemente, vengan de cenizas de origen vegetal cuya relación isotópica reflejaría el Sr biodisponible en los suelos donde crecieron las plantas. No obstante, dichas cenizas vegetales son una materia prima muy variable, cuya composición varía según las especies, medioambiente, incluso la parte de la planta que se cosecha, así como diferentes plantas que crecen sobre el mismo tipo de roca pueden presentar firmas isotópicas distintas. Otra opción plausible atendiendo a las razones Ca/Sr, a las sumas totales de óxidos (asumiendo que la totalidad de componente restante por determinar es sílice, por diferencia respecto al 100 %) y a otras relaciones binarias entre elementos (por ejemplo, Ca/Al, K/Al, etc) es que la componente isotópica corresponda a un sedimento terrígeno o, por herencia del substrato de crecimiento, a una ceniza vegetal correspondiente a una planta crecida sobre dicho sedimento terrígeno. Tampoco se puede excluir en algunos casos (L3, L4) que la señal isotópica corresponda a la fase mineral conteniendo el Pb con la que se ha formulado alguno de los vidrios ricos en este elemento.

En el caso específico de la escoria, el bajo contenido de la relación del Sr atribuible a la fase carbonatada, y el hecho que esta aparezca sobrerrepresentada en el vidrio hace pensar que este material no es un resto del vidrio en sí mismo sino el fruto de la reacción de éste con un material carbonatado (caliza diagenizada) que pudiera ser la solera del horno.

5. CONCLUSIONES

5. Conclusiones

En este trabajo se han investigado las variaciones en las relaciones isotópicas de Sr y de Sb en ocho vidrios (denotados como L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7₁, L7₂ y una escoria (L8) de origen islámico del siglo VIII que fueron encontrados en el Arrabal Emiral de Saqunda (Córdoba). A pesar de que durante el proceso de fusión del vidrio se pierden muchas de las características de las materias primas empleadas, la huella isotópica permanece invariable, por lo que resulta una herramienta muy útil en estudios de procedencia. La medida de las relaciones isotópicas de Sr y Sb se ha complementado con un análisis elemental de las muestras, lo que ha aportado información adicional sobre la naturaleza de los materiales empleados en la fabricación de los ya mencionados vidrios. Un buen entendimiento de los procesos de producción y de las fuentes de materias primas utilizadas proporciona una importante información sobre la organización de las tecnologías de producción de este material y su distribución en la Antigüedad.

En este TFM, se ha llevado a cabo la digestión de las muestras, y la purificación de Sb y Sr mediante cromatografía de intercambio iónico. Tanto para la determinación de concentraciones elementales como la medida de relaciones isotópicas se ha empleado ICP-MS. En particular, Q-ICP-MS y SF-ICP-MS (concentraciones elementales) y un MC-ICP-MS (relaciones isotópicas).

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Únicamente la muestra L1 presenta concentraciones de MgO y K₂O superiores al 1%, lo que explica su coloración verde. Altos contenidos de estos óxidos son indicativos de cenizas de origen vegetal. El resto de las muestras analizadas presentan contenidos de MgO inferior a 0,79 % y de K₂O entre 0,26 % y 1,46 %.
- El Mn o el Sb se adicionaban como decolorantes durante el proceso de fabricación. L2, L5 y L7₂ se caracterizan por altos contenidos de MnO con concentraciones de alúmina y caliza en torno al 2 % y 5 % respectivamente. La muestra L7₁ de color blanco, es la que mayor concentración de Sb presenta (0,47%). Esta última presenta, además, menores contenidos de CaO y Al₂O₃ (son más elevadas cuando se adiciona MnO). En L6, Sb₂O₅ y MnO se encuentra en proporciones similares, lo que podría ser indicativo de procesos de reciclaje.
- Hay que señalar los altos contenidos de Pb, en torno al 22%, en dos de las muestras. Estas dos muestras podrían pertenecer al grupo de vidrios de plomo islámicos

introducidos entre los siglos VIII y X. Altos contenidos de Pb_2O pueden explicar además el color negro que presenta la muestra L4.

- Dentro de las muestras analizadas, se encuentran tres grupos diferenciados con variaciones isotópicas de hasta 6 unidades de $^{123}\epsilon$. Los resultados sugieren el uso de al menos tres fuentes distintas de Sb, lo que significaría una producción más descentralizada de los vidrios.
- Las relaciones isotópicas del Sr permiten definir la procedencia de la fuente de sílice en los vidrios. Aquellas muestras cuyas relaciones se acercan a 0,7090 se estima que proceden de arena de playa; mientras que las que poseen un valor superior se descarta que procedan de las mismas, pudiendo tener su origen en cenizas de origen vegetal (L1 y L4). Las concentraciones elementales de Sr son también de utilidad, suelen presentar concentraciones de Sr mayores si se ha empleado como fuente de sílice arena de playa conteniendo fragmentos de moluscos.
- De los estudios realizados, puede concluirse que la muestra L4 presenta variaciones isotópicas de Sr y Sb claramente diferentes del resto de vidrios estudiados. El resto de muestras presentan valores de Sr similares (salvo para L1, que no contiene Sb) pero la fuente de Sb indica que se emplearon dos fuentes de mineral diferentes, lo que indicaría que el vidrio fue originariamente fabricado en otro lugar o que fue refundido en el horno del Arrabal.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. Bibliografía

1. J. Varberg, B. Gratuze, F. Kaul “*Between Egypt, Mesopotamia and Scandinavia: Late Bronze Age glass beads found in Denmark*”; J. Archaeol. Sci., 54 (2015) 168-181.
2. A. J. Shortland, M.S. Tite; “*Raw materials of glass from Amarna and implications for the origins of Egyptian glass*”; Archaeometry, 42 (2000) 141-151.
3. A. J. Shortland; “*The analysis of second millennium glass from Egypt and Mesopotamia, part 1: new WDS analysis*”; Archaeometry, 48 (2006) 581-603.
4. P. T. Nicholson, C. M. Jackson and K. M. Trott; “*The Ulu Burun glass ingots, cylindrical vessels and Egyptian glass*”; JEA, 83 (1997) 143-153.
5. M. Ganio; “*A true Roman glass evidence for primary production in Italy*”; PhD dissertation, K. U. Leuven, Noviembre, (2012).
6. L. Lobo, V. Devulder, P. Degryse and F. Vanhaecke; “*Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores via multi-collector ICP-mass spectrometry-perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass*”; J. Anal. At. Spectrom., 27 (2012) 1304-1310.
7. C. M. Jackson; “*Making colourless glass in the Roman period*”; Archaeometry, 47 (2005) 763-780.
8. L. Lobo, P. Degryse, A. Shortland, K. Eremin and F. Vanhaecke; “*Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass*”; J. Anal. At. Spectrom., 29 (2014) 58-64.
9. G. D. Hatton, M. S. Tite, A. J. Shortland; “*The Production Technology of Egyptian Blue and Green Frits from Second Millennium BC Egypt and Mesopotamia*”; J. Archaeol. Sci., 35 (2008) 1591-1604.
10. N. Schibille, P. Degryse, M. Corremans, C. G. Spetch; “*Chemical characterization of glass mosaic tesserae from sixth-century Sagalassos (south-west Turkey): chronology and production techniques*”; J. Archaeol. Sci., 39 (2012) 1480-1492.
11. L. Balcaen, L. Moens, F. Vanhaecke; “*Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes-A review*”; Spectrochim. Acta Part B, 65 (2010) 769-786.
12. F. Vanhaecke, L. Balcaen, y D. Malinovsky; “*Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis*”; J. Anal. At. Spectrom., 24 (2009) 863-886.
13. R. C. J. Steele, T. Elliott, C. D. Coath, M. Regelous; “*Confirmation of mass-independent Ni isotopic variability in iron meteorites*”; Geochim. Cosmochim. Ac., 75 (2011) 7906-7925.

14. M. Tanimizu, Y. Araki, S. Asaoka and Y. Takahashi; *"Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony"*; *Geochem. J.*, 45 (2011) 27-32.
15. M. Berglund and M. E. Wieser; *"Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)"*; *Pure Appl. Chem.*, 83 (2011) 397-410.
16. M. Tite, T. Pradell y A. Shortland; *"Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late iron age onwards: a reassessment"*; *Archaeometry*, 50 (2008) 67-84.
17. L. Lobo, P. Degryse, A. Scotland and F. Vanhaecke; *"Isotopic analysis of antimony using multi-collector ICP-mass spectrometry for provenance determination of Roman glass"*; *J. Anal. At. Spectrom.*, 28 (2013) 1213-1219.
18. E. Bolea-Fernández, L. Balcaen, M. Resano y F. Vanhaecke; *"Tandem ICP-mass spectrometry for isotopic analysis without prior Rb/Sr separation"*; *J. Anal. At. Spectrom.*, 31 (2016) 303-310.
19. R. C. Capo, B. W. Stewart and O. A. Chadwick; *"Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods"*; *Geoderma*, 82 (1998) 197-225.
20. A. Sillen and M. Kavanagh; *"Strontium and Paleodietary Research: A review"*; *Yearbook of physical anthropology* 25 (1982) 67-90.
21. P. Degryse, J. Schneider; *"Pliny the Elder and Sr-Nd isotopes: tracing the provenance of raw materials for Roman glass production"*; *J. Archaeol. Sci.*, 35 (2008) 1993-2000.
22. P. Degryse, J. Schneider, U. Haack, V. Lauwers, J. Poblome, M. Waelkens, Ph. Muchez; *"Evidence for glass recycling using Pb and Sr isotopic ratios and Sr-mixing lines: the case of early Byzantine Sagalassos"*; *J. Archaeol. Sci.*, 33 (2006) 494-501.
23. M. Ganio, K. Latruwe, D. Brems, P. Muchez, F. Vanhaecke and P. Degryse; *"The Sr-Nd isolation procedure for subsequent isotopic analysis using multi-collector ICP mass spectrometry in the context of provenance studies on archaeological glass"*; *J. Anal. At. Spectrom.*, 27 (2012) 1335-1341.
24. M. Ganio, M. Gulmini, K. Latruwe, F. Vanhaecke, P. Degryse; *"Sasanian glass from Veh Ardasir investigated by strontium and neodymium isotopic analysis"*; *J. Archaeol. Sci.*, 40 (2013) 4264-4270.
25. C. Baffi, P. R. Trincerini; *"Food traceability using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio mass spectrometry"*; *Eur. Food Res. Technol.*, (2016) DOI 10.1007/s00217-016-2712-2.
26. M. Komárek, V. Ettler, V. Chrastný, M. Mihaljevic; *"Lead isotopes in environmental sciences: A review"*; *Environment International*, 34 (2008) 562-577.

27. D. Foucher, N. Ogrinc and H. Hintelmann; *"Tracing Mercury contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements"*; Environ. Sci. Technol., 43 (2009) 33-39.
28. C. Cloquet, O. Rouxel, J. Carignan and G. Libourel; *"Natural Cadmium isotopic variations in eight geological reference materials and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS"*; Geostandards and Geoanalytical Research, 29 (2004) 95-106.
29. P. Degryse, D. De Muynck, S. Delporte, S. Boyen, L. Jadoul, J. De Winne, T. Ivaneanu, F. Vanhaecke; *"Strontium isotopic analysis as an experimental auxiliary technique in forensic identification of human remains"*; Anal. Methods, 4 (2012) 2674-2679.
30. J. Svedkauskaite-LeGore, K. Mayer, S. Millet, A. Nicholl, G. Rasmussen and D. Baltrunas; *"Investigation of the isotopic composition of lead and of trace elements concentrations in natural uranium materials as a signature in nuclear forensic"*; Radiochim. Acta, 95 (2007) 601-605.
31. R. E. A. Stewart, P. M. Outridge, R. A. Stern; *"Walrus life-history movements reconstructed from lead isotopes in annual layers of teeth"*; Mar. Mammal Sci., 19 (2003) 806-818.
32. T. Walczyk y F. von Blanckenburg; *"Natural Iron Isotope Variations in Human Blood"*; Science, 295 (2002) 2065-2066.
33. Y. Anoshkina, M. Costas-Rodríguez and F. Vanhaecke; *"High-precision Fe isotopic analysis of whole blood for biomedical purposes without prior isolation of the target element"*; J. Anal. At. Spectrom., 30 (2015) 1816-1821.
34. G. Schudel, V. Lai, K. Gordon, D. Weis; *"Trace element characterization of USGS reference materials by HR-ICP-MS and Q-ICP-MS"*; Chemical Geology, 410 (2015) 223-236.
35. M. Noël, J. R. Christensen, J. Spence, C. T. Robbins; *"Using laser ablation inductively coupled mass spectrometry (LA-ICP-MS) to characterize copper, zinc and mercury along grizzly bear hair providing estimate of diet"*; Sci. Total Environ., 529 (2015) 1-9.
36. J. I. G. Alonso and P. R. González; *"Isotope Dilution Mass Spectrometry"*; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, (2013).
37. C. Latkoczy, T. Prohaska, G. Stingeder and M. Teschler-Nicola; *"Strontium isotope ratio measurements in prehistoric human bone samples by means of high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS)"*; J. Anal. At. Spectrom., 13 (1998) 561-566.
38. Stephen A. Wise, Robert L. Walters; *"Standard Reference Material 610"*; National Institute of Standards & Technology; Abril, (2012).

39. S. Asaoka, Y. Takahashi, Y. Araki and M. Tanimizu; *“Preconcentration method of Antimony using modified thiol cotton fiber for isotopic analysis of antimony in natural samples”*; Anal. Sci., 27 (2011) 25-28.
40. I. C. Freestone; *“Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective”*; Geological Society, London, Special Publications, 257 (2006) 201-216.
41. I. C. Freestone, M. Y. Gorin-Rosen, M. J. Hughes; *“Primary glass from Israel and the production of glass in Late Antiquity and the Early Islamic Period”*; Maison de l'Orient et de la Méditerranée Jean Pouilloux, (2000) 65-83.
42. E. V. Sayre, R. W. Smith; *“Compositional Categories of Ancient Glass”*; Science, 133 (1961) 1824-1826.
43. P. Degryse, L. Lobo, A. Shortland, F. Vanhaecke, A. Blomme, J. Painter, D. Gimeno, K. Eremin, J. Greene, S. Kirk y M. Walton; *“Isotopic investigation into the raw materials of Late Bronze Age glass making”*; J. Archaeol. Sci., 62 (2015) 153-160.
44. D. De Muynck, G. Huelga-Suarez, L. Van Heghe, P. Degryse and F. Vanhaecke; *“Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices”*; J. Anal. At. Spectrom., 24 (2009) 1498-1510.
45. C. N. Maréchal, P. Télouk and F. Albarede; *“Precise analysis of copper and zinc isotopic composition by plasma-source mass spectrometry”*; Chem. Geol., 156 (1999) 251-273.
46. K. H. Wedepohl, A. Baumann; *“The use of marine molluscan shells for Roman glass and local raw glass production in the Eifel Area (Western Germany)”*; Naturwissenschaften, 87 (2000) 129–132.