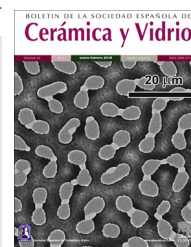




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv



Caracterización y estado de conservación de vidrios tardorromanos del Museo Arqueológico Regional de Madrid procedentes de las necrópolis de Cubas de la Sagra



Fernando Agua^a, Juan Félix Conde^a, Pilar Oñate^b, Juan Sanguino^b, Antonio Dávila^c, Manuel García-Heras^a y M. Ángeles Villegas^{a,*}

^a Departamento de Historia del Arte y Patrimonio, Instituto de Historia, Centro de Ciencias Humanas y Sociales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España

^b Gabark Consultores Patrimonio Histórico S.L., Madrid, España

^c Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid, Alcalá de Henares, Madrid, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 15 de enero de 2015

Aceptado el 16 de marzo de 2015

Palabras clave:

Vidrio

Tardorromano

Arqueometría

Comunidad de Madrid

Museo Arqueológico Regional

RESUMEN

Se ha caracterizado un conjunto de vidrios tardorromanos hallado en las necrópolis de Cubas de la Sagra y depositado actualmente en el Museo Arqueológico Regional de Alcalá de Henares (Madrid). Dicho conjunto procede del yacimiento de Camino de Santa Juana, localizado en el Sur de la Comunidad de Madrid. Los objetivos consistieron en determinar, por un lado, la composición química y los cromóforos responsables de la tonalidad de los vidrios; y por otro lado, evaluar su estado de conservación para seleccionar la estrategia de conservación preventiva más adecuada para su depósito o exposición en el museo. En el primer caso se analizaron un total de 14 muestras procedentes de ambas necrópolis; y para evaluar su estado de conservación se analizaron muestras de restos del sedimento que circundaba los vidrios para determinar su pH, sus fases mineralógicas y su influencia en el grado de deterioro de los vidrios. El estudio se ha llevado a cabo mediante técnicas convencionales: lupa binocular, espectrometría de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con microanálisis de dispersión de energía de rayos X y espectrofotometría visible. Los resultados han servido para contextualizar arqueométricamente los vidrios en el conjunto de vidrios tardorromanos de la Península Ibérica analizados hasta el momento.

© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Acces distribuido bajo los términos de la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: mariangeles.villegas@cchs.csic.es (M.Á. Villegas).

Characterization and conservation state of late Roman glasses of the Regional Archaeological Museum of Madrid from Cubas de la Sagra's graveyards

A B S T R A C T

Keywords:

Glass
Late Roman
Archaeometry
Regional Government of Madrid
Regional Archaeological Museum

A set of late Roman glasses found in the graveyards of Cubas de la Sagra and nowadays conserved in the Archaeological Regional Museum of Alcalá de Henares (Madrid) has been characterized. The glass set is from the Camino de Santa Juana site, located in the South of the Community of Madrid. The objectives were, on the one hand, to determine the chemical composition and the chromophores responsible for the glasses colour, and, on the other hand, to evaluate their conservation state to select the best preventive conservation strategy for their deposit or exhibition in the museum. For the first part, 14 samples from both graveyards were analyzed. For the second part, samples of soil near the glasses were studied to determine pH, mineralogical phases and influence on the glasses deterioration. The research was carried out by using conventional techniques: binocular microscope, X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy equipped with X-ray energy dispersive spectrometry and visible spectrophotometry. The results allowed the glasses archaeometric contextualization in the whole late Roman ensemble of glasses of the Iberian Peninsula that have been analyzed by X-ray fluorescence and X-ray energy dispersive spectrometry up to now.

© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Published by Elsevier España, S.L.U.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

La presencia de vidrios romanos y tardorromanos en la zona geográfica de la Comunidad de Madrid se ha constatado gracias a diversas actuaciones arqueológicas, muchas de las cuales han resultado en una considerable variedad y cantidad de objetos y fragmentos contextualizados. Sin embargo, entre dichos conjuntos de vidrios romanos y tardorromanos muy pocos se han caracterizado arqueométricamente, lo que permitiría no sólo su estudio científico en cuanto a su composición química y propiedades como material funcional y ornamental, sino su ubicación histórica así como su papel social y cultural en su momento cronológico.

Los vidrios estudiados en el presente trabajo proceden de la localidad madrileña de Cubas de la Sagra ubicada en el sur de la Comunidad de Madrid, próxima a los núcleos de Griñón, Torrejón de la Calzada y Torrejón de Velasco (fig. 1). Concretamente el conjunto de vidrios estudiados se excavaron en el yacimiento arqueológico conocido como Camino de Santa Juana (fig. 2) en el que se hallaron dos necrópolis [1]. La necrópolis Norte o alta se fechó desde finales del siglo IV a mediados del siglo V d.C. Se trata de una necrópolis tardorromana en la que se localizaron 261 sepulturas, de las cuales se han excavado 142, con una extensión total estimada de 10.576 m². La necrópolis Sur o baja, probablemente de carácter familiar, consta de 10 sepulturas y se ha excavado en la totalidad de su extensión (80 m²).

Las necrópolis se encuentran a una distancia de 200 m aproximadamente, y la mayoría de las inhumaciones son individuales con orientación NO-SE en fosa simple y en cista, con o sin cubierta. En 24 sepulturas (16,9%) se han documentado ajuares consistentes en pequeñas ollas y jarras de cerámica

común y recipientes de vidrio. Por otro lado, en 18 de esas 24 sepulturas (es decir, en el 75% de ellas) los ajuares contenían recipientes de vidrio, en su mayoría vasos y cuencos de las formas Isings 67, 96, 106, 116 y 120 [2], generalmente de color verde oliva o incoloros. La figura 3 muestra el aspecto



Figura 1 – Ubicación geográfica de Cubas de la Sagra en la Comunidad de Madrid y contextualización de la zona donde se hallaron los vidrios objeto de estudio. El área inscrita en los puntos señalados corresponde a la zona en la que se identificaron las dos necrópolis de las que proceden los vidrios.

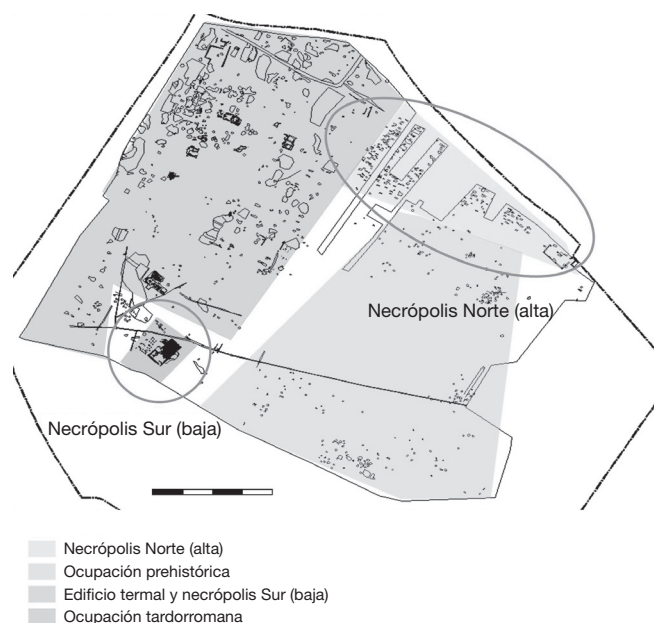


Figura 2 – Esquema del yacimiento arqueológico del Camino de Santa Juana en donde se indican las posiciones de las dos necrópolis halladas.

de algunas sepulturas de ambas necrópolis en las que se hallaron algunos de los vidrios seleccionados para su estudio. Tras los trabajos de excavación, los vidrios hallados mostraron el aspecto que se presenta en la figura 4.

Los objetivos de este trabajo consisten en determinar la composición química de los vidrios seleccionados, determinar sus cromóforos (los componentes responsables de su coloración), evaluar su estado de conservación y seleccionar la estrategia de conservación preventiva más adecuada para su depósito o exposición en el Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid. En cuanto a las determinaciones, se analizaron 14 muestras de vidrio procedentes de las dos necrópolis halladas; y respecto a los aspectos de la conservación de los vidrios, se analizaron diversas muestras de restos del sedimento adherido a la superficie de los vidrios, en los cuales se determinó su pH y las fases mineralógicas presentes, así como la posible influencia del sedimento en el deterioro de los vidrios.

Parte experimental

En la tabla 1 se resumen las características macroscópicas de los vidrios seleccionados de ambas necrópolis para su estudio arqueométrico, y en la figura 5 se recogen las fotografías de dichos vidrios en el estado de su recepción en el laboratorio.

Las características macroscópicas de los vidrios se estudiaron con una lupa binocular Motic SMZ 168. Las fases mineralógicas de los sedimentos adheridos a los vidrios se identificaron mediante difracción de rayos X (DRX) con un equipo PANalytical X'Pert MPD (radiación $K\alpha$ del cobre, 45 kV,

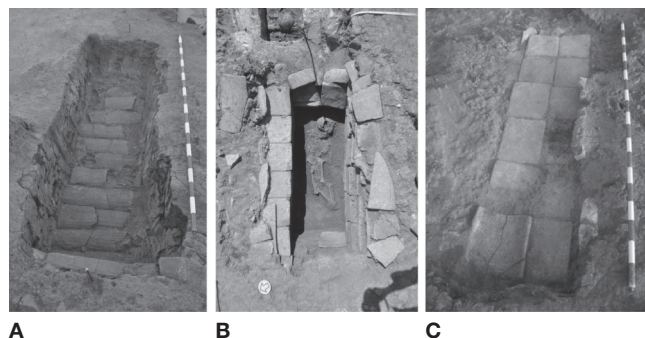


Figura 3 – A) Necrópolis Norte o alta, sepultura 51200 (semejante a las sepulturas de las muestras CS-5, CS-6 y CS-7); B) Necrópolis Sur o baja, sepultura 26100 (muestra CS-4); C) Necrópolis Sur o baja, sepultura 25800 (muestra CS-2).

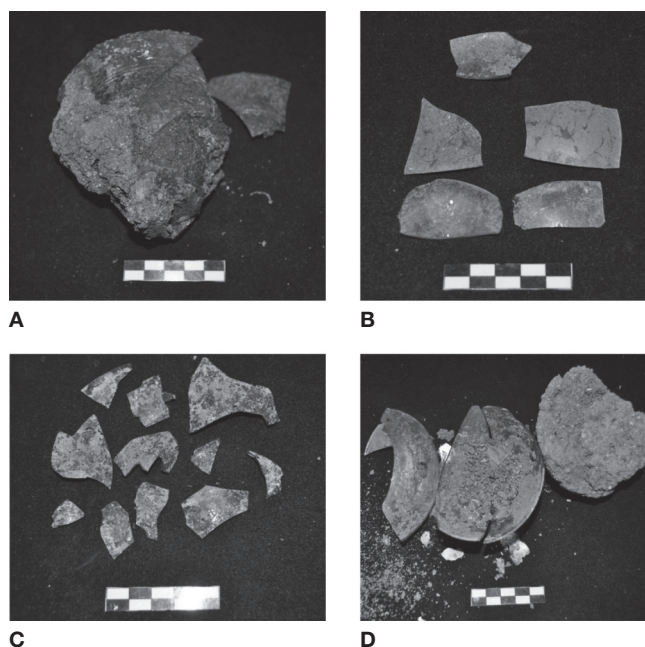


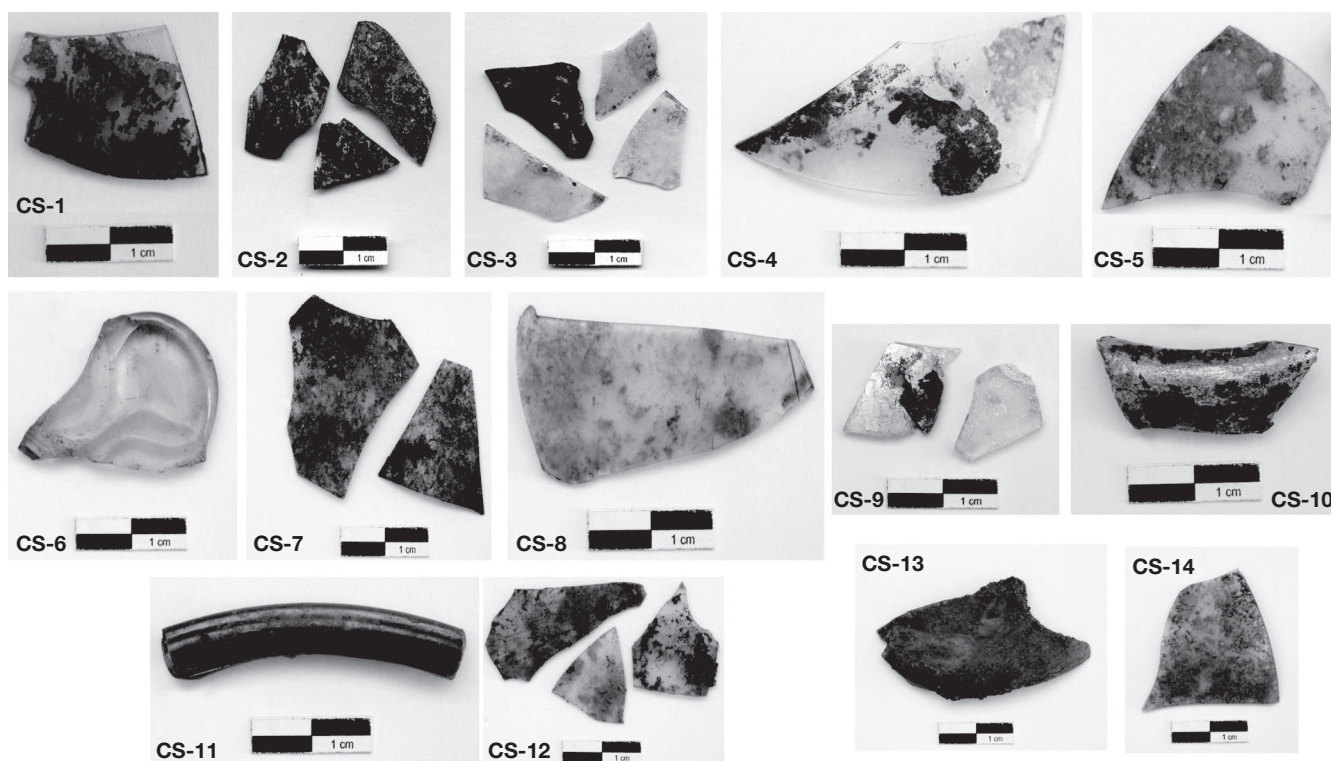
Figura 4 – Vidrios hallados en la necrópolis Norte o alta, A) sepultura 50703 (muestra CS-7); B) sepultura 154001 (muestra CS-14). Vidrios hallados en la necrópolis Sur o baja, C) sepultura 25803 (muestra CS-2); D) sepultura 26103 (muestra CS-4).

40 mA, $2\theta = 5-60^\circ$). Los difractogramas se realizaron sobre muestra en polvo obtenida por molienda con mortero de ágata hasta un tamaño de partícula inferior a $30\ \mu\text{m}$.

La composición química de los vidrios se determinó semicuantitativamente por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) con un equipo PANalytical Axios de dispersión de longitudes de onda, provisto de tubo de rodio de 4kW y 60 kV. Las muestras se analizaron en polvo obtenido por molienda con mortero de ágata hasta un tamaño de partícula inferior a $30\ \mu\text{m}$. La superficie más externa de los fragmentos

Tabla 1 – Características macroscópicas de los vidrios seleccionados

Muestra	Inventario	Necrópolis	Espesor (mm)	Color	Observaciones	Sedimento
CS-1	21500-2 V1	Baja	1,1	Verde oliva	Depósitos oscuros	NO
CS-2	25800-3 V4	Baja	0,7	Verde oliva	Depósitos oscuros	SÍ
CS-3	26200-2 V1 V2	Baja	0,3	Incoloro	Depósitos oscuros	SÍ
CS-4	26100-3 V3	Baja	0,7	Incoloro	Depósitos terrosos	SÍ
CS-5	50500-2 V1	Alta	0,7	Incoloro	Depósitos terrosos y burbujas	SÍ
CS-6	50700-1 V1	Alta	5,2	Incoloro solarizado	Superficie poco atacada	NO
CS-7	50700-3 V1	Alta	0,6	Incoloro	Depósitos terrosos y microfracturas	SÍ
CS-8	56400-1 V1	Alta	1,4	Incoloro amarillento	Depósitos terrosos	NO
CS-9	74300-2 V1	Alta	2,2	Incoloro azulado	Capa iridiscente y depósitos terrosos	NO
CS-10	98400-1 V1	Alta	7,0	Azul	Depósitos oscuros	NO
CS-11	114100-1 V1	Alta	6,2	Verde oliva	Depósitos terrosos	SÍ
CS-12	114300-2 V1	Alta	0,7	Incoloro	Depósitos terrosos	SÍ
CS-13	114700-2 V1	Alta	1,3	Incoloro verdoso	Depósitos terrosos	NO
CS-14	154000-1 V1	Alta	1,0	Incoloro	Depósitos terrosos	NO

**Figura 5 – Fotografías de los vidrios estudiados en el estado que presentaban en el momento de su recepción.**

de vidrio se eliminó para evitar contaminaciones. Las muestras, de aproximadamente 1 g, se prepararon prensadas en pastillas de ácido bórico con n-butilmetacrilato y acetona (10:90% en peso) como aglutinantes. Las determinaciones analíticas se realizaron mediante el programa informático IQ+ (PANalytical), con el que se pueden llevar a cabo análisis semi-cuantitativos de todo tipo de muestras, en un amplio intervalo de concentraciones. El programa emplea algoritmos basados en parámetros fundamentales a partir de la excitación, emisión y detección de los rayos X, corrigiendo tanto las interferencias espectrales más habituales como los efectos matriz y utilizando patrones de óxidos sintéticos y minerales natura-

les bien caracterizados. Asimismo, se utilizan como patrones internos de control los vidrios 7 y 10 (Society of Glass Technology), obteniendo precisiones entre $\pm 0,10$ y $0,30$ para la mayor parte de óxidos mayoritarios (p. ej. Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO) y entre $\pm 0,01$ y $0,03$ para los óxidos minoritarios (p. ej. MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3).

La caracterización microestructural y microanalítica de las muestras de vidrio se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, field emission scanning electron microscopy) con un microscopio de cátodo frío Hitachi S-4800 y tensión de aceleración de 15kV, acoplado a un sistema analizador de dispersión de energía de

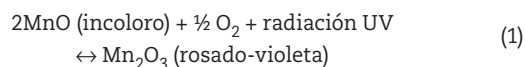
rayos X (EDS) Oxford Inca. Para la observación por FESEM las muestras se cortaron en sección transversal, se embutieron en una resina epoxi y se pulieron a espejo por la superficie del corte transversal.

Los cromóforos de los vidrios se identificaron mediante espectrofotometría UV-Vis con un equipo Ocean Optics HR 4000 CG en el intervalo de longitud de onda de 200 a 1.100 nm. Las medidas de pH de los sedimentos se realizaron mediante el método de pasta saturada de muestra en agua con un pHmetro digital Orion Research SA 230, con un electrodo de pH protegido de Crison Instruments. Su resolución es de 0,01 unidades de pH y se calibró con soluciones tampón de pH = 4,01 y 7,01, con una precisión de $\pm 0,01$ unidades de pH.

Resultados y discusión

La tabla 2 resume los resultados de los análisis de FRX de los vidrios seleccionados para el estudio. Obsérvese que el análisis químico de la muestra CS-2 no se pudo realizar al no disponer de la cantidad suficiente de muestra que requiere el análisis mediante FRX. Dichos resultados indican que todos los vidrios son de silicato sódico cálcico dentro de los intervalos de composición característicos para los vidrios tardorromanos de la cronología asignada al conjunto objeto de estudio. No obstante, hay que señalar que las muestras CS-3 y CS-4 de la necrópolis Sur o baja y la muestra CS-6 de la necrópolis Norte o alta presentan un contenido de Na₂O más bajo que el resto de los vidrios (alrededor de 1-2% en peso), un porcentaje mayor de CaO (alrededor de 3-5% en peso) y un contenido de óxido de hierro de los más bajos (entre 0,1 y 0,9% en peso). Además la muestra CS-6 contiene aproximadamente un 0,5% en peso de As₂O₃. Estos resultados indican que las muestras CS-3 y CS-4 de la necrópolis Sur o baja pueden considerarse vidrios de cierta mejor calidad que el resto. Se considera mejor calidad a la mayor proporción relativa de formadores de la red vítrea frente a los modificadores de la red, lo cual confiere a los vidrios de mayor resistencia química frente al uso y a la meteorización.

Por su parte la muestra CS-6 de la necrópolis Norte o alta presenta una composición química muy similar a la de los vidrios convencionales más modernos o contemporáneos de silicato sódico cálcico, en los que es frecuente encontrar contenidos de As₂O₃ del mismo orden de magnitud, utilizado para el afinado químico del vidrio industrial. El aspecto y coloración rosada-violeta de este vidrio (fig. 5) sugiere que podría tratarse de un vidrio moderno solarizado y posteriormente enterrado. La solarización de los vidrios consiste en la fotooxidación de los iones manganeso, incorporados intencionadamente en forma de sales como decolorante de los óxidos de hierro contenidos en la sílice usada como materia prima para la elaboración de los vidrios [3]. El efecto se produce por la acción de la radiación UV de la luz solar según la reacción redox:



En la figura 6A se muestra una gráfica de los grupos composicionales de la selección de vidrios estudiada, realizada a partir de los contenidos de CaO en función de los respectivos porcentajes de Na₂O. Se observa que todos los vidrios de la necrópolis Norte o alta y el vidrio CS-1 de la necrópolis Sur o baja se pueden agrupar en un conjunto composicional que se extiende hasta contenidos de CaO menores de 10% en peso y porcentajes de Na₂O en el intervalo de 16,5 a 20,0% en peso. Un segundo grupo composicional lo constituyen los vidrios de las muestras CS-3 y CS-4 de la necrópolis Sur o baja, cuyo contenido de CaO se sitúa en el intervalo de 8,5-10,0% en peso, y su porcentaje de Na₂O en torno a 16% en peso. Obviamente el vidrio CS-6 de la necrópolis Norte o alta se localiza fuera de los dos grupos composicionales descritos, confirmando su posible procedencia industrial más moderna o contemporánea. Independientemente de que se pueda considerar que la muestra queda fuera del conjunto de vidrios seleccionados, su estudio ha demostrado claramente la validez de la metodología arqueométrica empleada en este trabajo, ya que se ha podido detectar la presencia de una muestra ajena a dicho conjunto.

Tabla 2 – Resultados de los análisis semicuantitativos de los vidrios objeto de estudio efectuados por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) (% peso)

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	As ₂ O ₃	SrO	Sb ₂ O ₃	BaO	PbO
CS-1	17,05	0,94	2,60	65,49	0,05	0,26	1,07	0,47	6,52	0,68	2,48	2,31	0,01	---	0,04	---	0,03	---
CS-3	16,16	0,95	3,96	64,26	0,30	0,34	1,30	1,06	8,89	0,42	1,42	0,90	---	---	0,04	---	---	---
CS-4	16,05	0,68	2,49	67,01	0,13	0,36	0,94	0,75	9,89	0,08	1,07	0,50	0,01	---	0,04	---	---	---
CS-5	18,48	0,78	2,10	66,27	0,06	0,30	1,22	0,47	6,26	0,39	2,12	1,42	---	---	0,05	---	0,08	---
CS-6	15,17	---	0,25	71,70	---	0,45	0,14	0,61	10,82	---	0,23	0,07	---	0,52	---	---	0,02	0,02
CS-7	18,96	1,08	1,92	63,71	0,07	0,33	1,24	0,36	8,60	0,21	2,01	1,42	---	---	0,07	---	0,02	---
CS-8	18,92	1,09	2,22	65,57	0,06	0,21	1,45	0,46	5,49	0,39	2,53	1,51	0,01	---	0,05	---	0,04	---
CS-9	18,70	0,54	1,93	67,83	0,12	0,31	1,33	0,71	7,15	0,10	0,36	0,64	0,01	---	0,04	0,18	---	0,05
CS-10	18,80	0,84	1,78	66,78	0,04	0,18	1,52	0,38	6,16	0,12	1,31	0,98	1,06	---	0,04	---	---	0,01
CS-11	17,71	0,91	2,22	67,85	0,05	0,24	1,28	0,40	5,00	0,44	2,27	1,52	---	---	0,04	---	0,07	---
CS-12	17,37	0,78	1,84	66,92	0,04	0,32	1,59	0,46	7,94	0,13	1,57	0,92	0,01	---	0,07	---	0,04	---
CS-13	19,58	1,07	2,19	62,78	0,06	0,32	1,27	0,44	7,42	0,50	2,41	1,82	0,02	---	0,07	---	0,04	0,01
CS-14	18,46	0,82	2,01	66,76	0,07	0,32	1,28	0,57	7,52	0,16	0,88	0,96	0,01	---	0,04	0,10	0,03	0,01

--- No determinado.

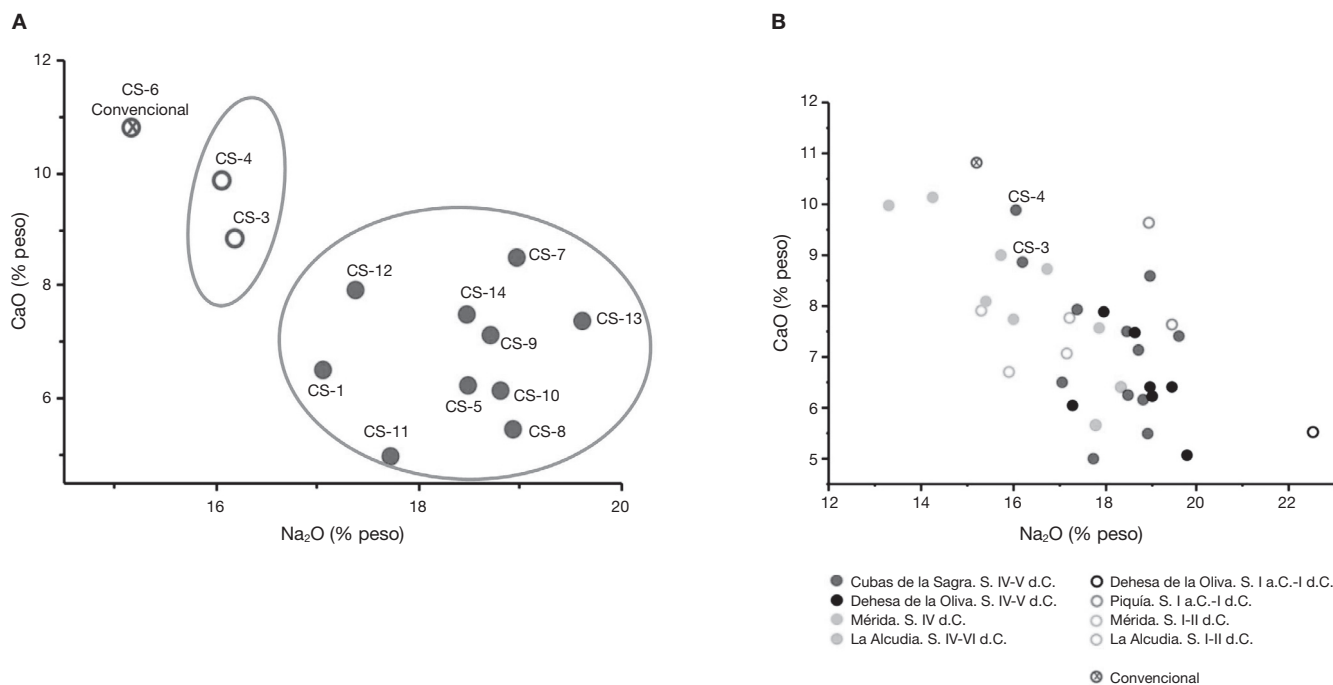


Figura 6 – A) Representación gráfica de los grupos composicionales de los vidrios estudiados, de acuerdo con su contenido de CaO en función del porcentaje de Na₂O (% en peso); B) representación gráfica de las composiciones químicas de diversos conjuntos de vidrios romanos y tardorromanos de la Península Ibérica en comparación con los vidrios del presente trabajo. Dehesa de la Oliva [4], Mérida [5], La Alcudia [6], Piquía [7].

La figura 6B resume la posición relativa de las composiciones químicas de los vidrios estudiados en comparación con la de otros conjuntos de vidrios romanos y tardorromanos de la Península Ibérica [4-7]. Puede apreciarse que la composición química de la mayoría de los vidrios de Cubas de la Sagra (a excepción de la muestra CS-6 de la necrópolis Norte o alta que, probablemente, es un vidrio industrial más moderno o contemporáneo) es coherente con la de otros conjuntos de vidrios tardorromanos peninsulares, por ejemplo del área mediterránea [8]; y que los vidrios CS-3 y CS-4 están más próximos a vidrios romanos más antiguos del periodo imperial.

El estudio de los sedimentos adheridos a la superficie de las muestras de vidrio consistió en la determinación de su pH (tabla 3) y la identificación de sus fases mineralógicas (fig. 7) por DRX. La tabla 3 demuestra que el pH del suelo en la necrópolis Sur o baja es ligeramente básico (pH entre 7,74 y 7,83), mientras que el pH del suelo en la necrópolis Norte o alta es ligeramente ácido (pH entre 6,60 y 6,90). Los resultados de DRX

pusieron de manifiesto que las fases mineralógicas mayoritarias en el suelo de la necrópolis Sur o baja (fig. 7A) son cuarzo, feldespatos (potásicos y sódicos) y calcita; es decir, se trata de un sedimento ligeramente básico debido a la presencia de cantidades apreciables de carbonatos del tipo calcita. Por otro lado, las fases mineralógicas mayoritarias identificadas en el sedimento adherido a los vidrios de la necrópolis Norte o alta (fig. 7B) fueron esencialmente las mismas que en el caso anterior, excepto en lo que concierne a la fase calcita que no aparece o lo hace con una intensidad muy pequeña, en comparación con el suelo procedente de la necrópolis Sur o baja. Estos resultados se analizaron conjuntamente con los obtenidos en las observaciones de FESEM y los microanálisis EDS, si bien indican una mayor probabilidad de deterioro en los vidrios de la necrópolis Sur o baja al haber permanecido enterrados en un suelo de pH ligeramente más básico que los hallados en la necrópolis Norte o alta. Como es sabido los vidrios de silicato experimentan un ataque químico tanto más intenso cuanto mayor es el pH del medio acuoso circundante [9], en este caso el suelo húmedo.

Todos los vidrios seleccionados procedentes de la necrópolis Sur o baja presentaron características muy similares cuando se observaron por FESEM, tanto en lo relativo a su microestructura como a los resultados de los microanálisis de EDS realizados en diferentes zonas representativas. Por lo tanto, se muestran a continuación los resultados de la muestra CS-2 que resumen las mencionadas características.

La figura 8 recoge diversas micrografías de FESEM de las muestras CS-2 y CS-13 con sus correspondientes resultados

Tabla 3 – pH de los sedimentos adheridos a la superficie de algunos vidrios procedentes de las dos necrópolis halladas en el yacimiento del Camino de Santa Juana (precisión ± 0,01 unidades de pH)

Muestra	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-7	CS-12	CS-13
Necrópolis	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta	Alta	Alta
pH	7,83	7,76	7,74	6,60	6,60	6,84	6,90

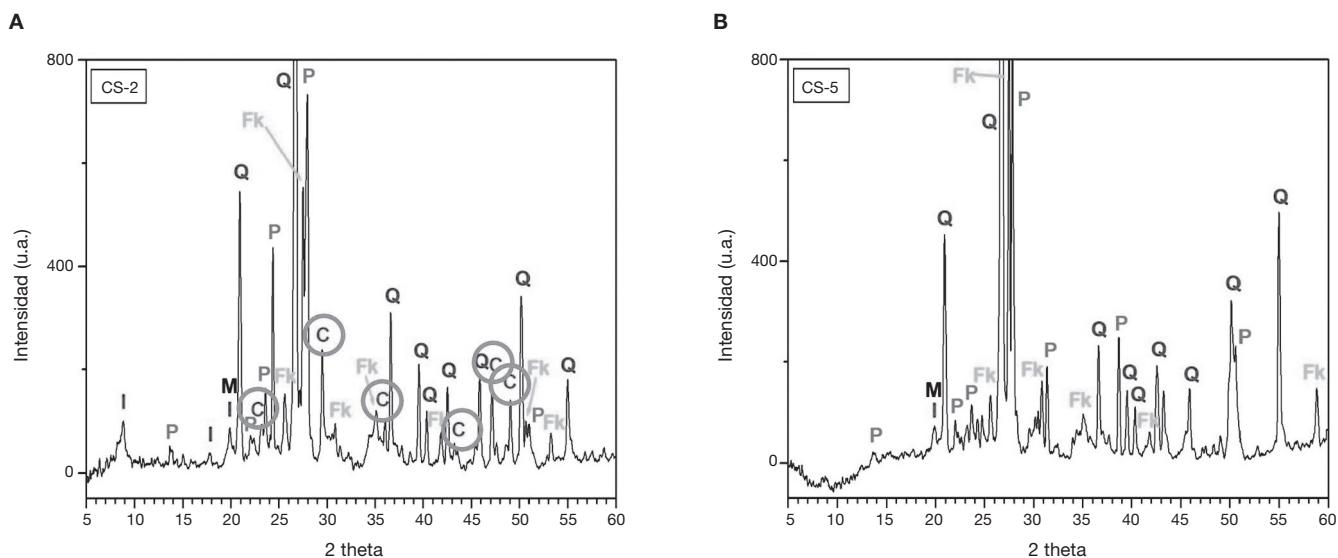


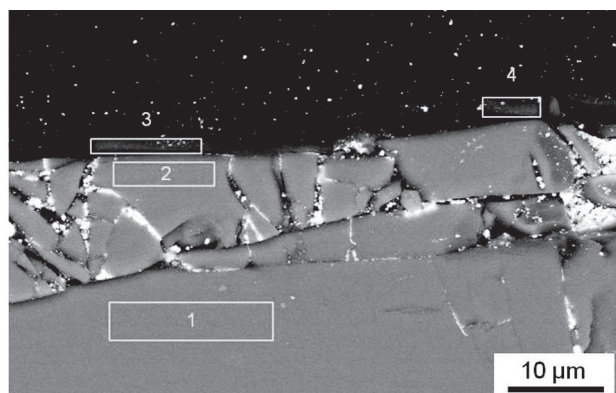
Figura 7 – Difractogramas de rayos X y fases mineralógicas identificadas en: A) sedimento procedente de la necrópolis Sur o baja adherido a la muestra CS-2; B) sedimento procedente de la necrópolis Norte o alta adherido a la muestra CS-5. C Calcita, Fk Feldespato potásico, I Illita, M Mica, P Plagioclase (feldespato sódico), Q cuarzo.

de microanálisis EDS. En la figura 8A se observa la sección transversal del vidrio CS-2 que aparece homogénea en la parte más interna correspondiente al cuerpo del vidrio no alterado (zona 1), así como la zona agrietada adyacente (zona 2). En ambas zonas 1 y 2 la composición química es muy similar y sugiere que no se han producido en ellas fenómenos de degradación. En las zonas 3 y 4 los resultados de los microanálisis EDS indican una pérdida significativa de Na_2O y un enriquecimiento notable de los formadores de red del vidrio SiO_2 y Al_2O_3 . Por lo tanto en estas zonas más externas 3 y 4 ha tenido lugar una desalcalinización y formación de una capa de gel de sílice, como consecuencia del contacto continuado con la humedad del suelo. En la figura 8B se muestra la sección transversal del vidrio CS-2 con los restos del sedimento adheridos a su superficie. Los correspondientes microanálisis de EDS confirmaron que las zonas homogéneas 1 y 2 presentan la composición química del vidrio no alterado, mientras que la zona 3, localizada en la capa de resto de sedimento, es rica en SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , entre otros componentes habituales de la tierra. Se observa, asimismo, que el contacto entre el vidrio y la capa de sedimento es continuo y homogéneo. La figura 8C presenta la imagen de la sección transversal del vidrio CS-2 en una de las zonas en que su superficie aparece ennegrecida. Los resultados de los microanálisis EDS confirmaron que las zonas 1 (continua y homogénea) y 2 (agrietada y homogénea) presentan la composición química del vidrio no alterado, y que la zona 3 (capa más externa ennegrecida) está muy enriquecida en óxidos de manganeso y de hierro. Como se ha demostrado en trabajos anteriores [10,11] sobre vidrios históricos que mostraban capas oscuras en su superficie, el óxido de manganeso se desplaza desde el cuerpo de los vidrios y se deposita en su superficie cuando los vidrios han estado sometidos a procesos de degradación química y/o fotoquímica (en este caso se trataría de un proceso exclusivamente químico).

Por otra parte la acumulación de óxido de hierro en la zona superficial de la muestra CS-2 puede deberse tanto a la acumulación de los iones hierro procedentes del cuerpo del vidrio como del suelo del enterramiento.

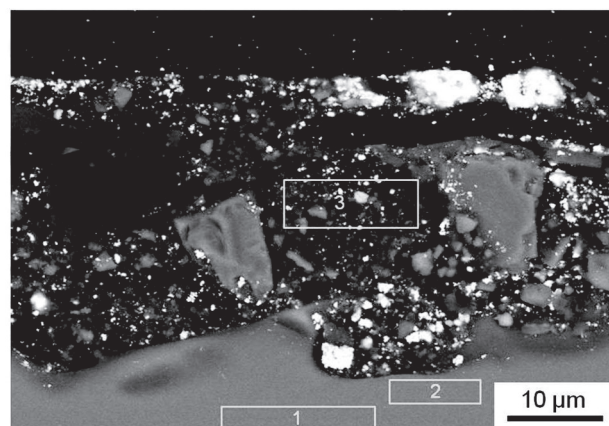
Las muestras de la necrópolis Norte o alta también presentaron características muy semejantes cuando se observaron por FESEM y se analizaron por EDS en diferentes zonas representativas. Como ejemplo se muestran los resultados del vidrio CS-13 en la figura 8D. La zona 1 homogénea corresponde al vidrio no alterado; la zona 2 presenta una disminución importante del contenido de Na_2O , respecto al del vidrio inalterado, así como un aumento considerable de SiO_2 y Al_2O_3 , por lo que puede tratarse de la zona de formación de capa de gel de sílice; y la zona 3 presenta una composición química coherente con la capa de sedimento adherida a la parte más externa del vidrio, con porcentajes elevados de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Los resultados de los microanálisis EDS no permitieron establecer conexiones claras entre el grado de deterioro o degradación de los vidrios con las pequeñas diferencias de pH y composicionales de los restos de sedimentos adheridos a los mismos.

Los cromóforos de los vidrios identificados por espectrofotometría UV-Vis se resumen en la figura 9. Los tonos verde oliva (por ejemplo, la muestra CS-1, fig. 9A) se deben al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, cuyas bandas de absorción características se sitúan alrededor de 420 y 440 nm para los iones Fe^{3+} y en el intervalo 1.050-1.100 nm para los iones Fe^{2+} . Los vidrios de aspecto incoloro (por ejemplo, la muestra CS-4, fig. 9B) también presentan las bandas de absorción del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, si bien sus intensidades son mucho menores. La presencia de óxidos de hierro en los vidrios incoloros se debe a las impurezas de la arena de sílice utilizada para su elaboración. Los cromóforos de los vidrios incoloros con cierta tonalidad amarillenta (por ejemplo, la muestra CS-8, fig. 9C) son, asimismo, los iones Fe^{2+} y



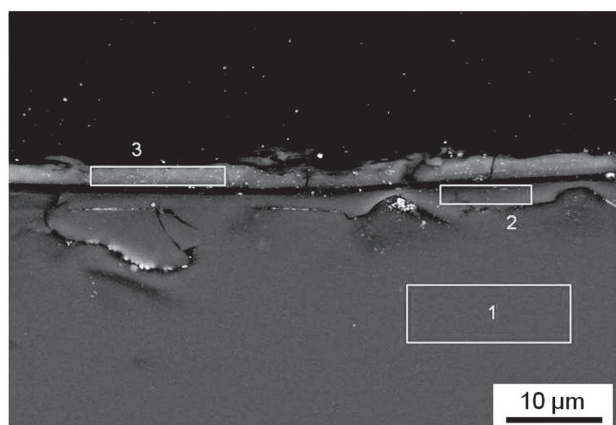
	Zona	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO
CS-2	1	17,0	0,7	2,3	69,7	1,4	0,5	5,7	0,8	1,9
	2	17,2	0,8	2,3	70,4	1,4	n.d.	5,6	n.d.	2,2
	3	3,1	0,5	8,9	80,3	0,8	3,5	3,0	n.d.	n.d.
	4	2,6	0,9	11,2	77,4	n.d.	2,9	5,0	n.d.	n.d.

A



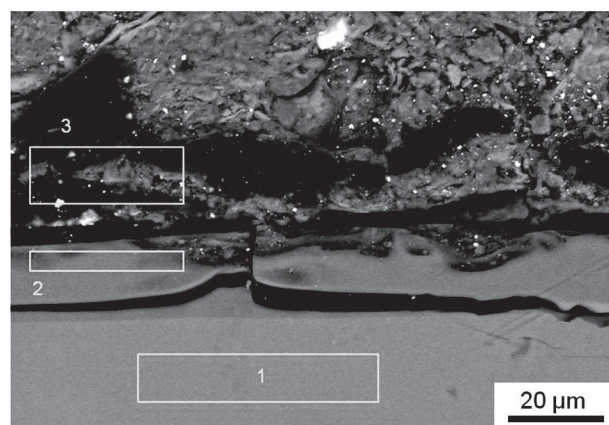
	Zona	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
CS-2	1	17,0	0,8	2,0	69,8	n.d.	1,3	n.d.	5,7	2,2	1,2
	2	15,5	0,7	2,6	70,3	n.d.	1,4	n.d.	5,9	2,1	1,5
	3	1,7	0,9	9,8	72,4	1,2	0,9	1,7	5,7	n.d.	5,7

B



	Zona	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
CS-2	1	17,6	0,9	2,1	69,9	1,2	n.d.	5,6	n.d.	1,6	1,1
	2	15,7	0,9	2,5	70,4	1,2	n.d.	5,4	n.d.	2,3	1,7
	3	1,5	0,9	5,6	28,5	0,6	0,8	7,3	5,5	30,4	19,0

C



	Zona	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
CS-13	1	18,7	1,0	2,3	66,8	1,2	0,4	6,4	2,0	1,3
	2	1,1	1,2	4,6	80,7	1,3	0,5	6,9	1,9	1,8
	3	2,4	3,0	20,5	60,5	0,7	4,0	2,4	n.d.	6,5

D

Figura 8 – Micrografías de FESEM de las secciones transversales de las muestras y resultados de los microanálisis EDS efectuados en las zonas que se indican: A), B) y C) muestra CS-2; D) muestra CS-13.

Fe³⁺ con preponderancia de los iones férricos; mientras que en los vidrios incoloros con cierta tonalidad azulada (por ejemplo, la muestra CS-9, fig. 9D) predominan los iones ferrosos frente a los férricos. Finalmente los vidrios azules (por ejemplo, la muestra CS-10, fig. 9E) poseen iones Fe³⁺ y Cu²⁺ como cromóforos, con bandas de absorción alrededor de 380, 420 y 440 nm para los iones Fe³⁺, y en torno a 800 nm para los iones Cu²⁺. En estos vidrios la coloración impartida por los iones Cu²⁺ (azul turquesa) enmascara la tonalidad amarilla debida a los iones Fe³⁺. En general, la asignación de los cromóforos mediante espectrofotometría visible es consistente con los resultados analíticos obtenidos por FRX (tabla 2).

Los resultados de los análisis químicos de los vidrios efectuados por FRX indicaron que existe una relación entre las proporciones de los óxidos de hierro y de manganeso que puede ajustarse a una ecuación lineal. La figura 10 muestra una representación gráfica del contenido de MnO de los vidrios en función de su correspondiente porcentaje de Fe₂O₃. La ecuación lineal de ajuste representada en la figura 10 es la siguiente:

$$y = 1,1944 x + 0,2080; y = \% \text{ peso MnO}; x = \% \text{ peso Fe}_2\text{O}_3; R^2 = 0,7474 \quad (2)$$

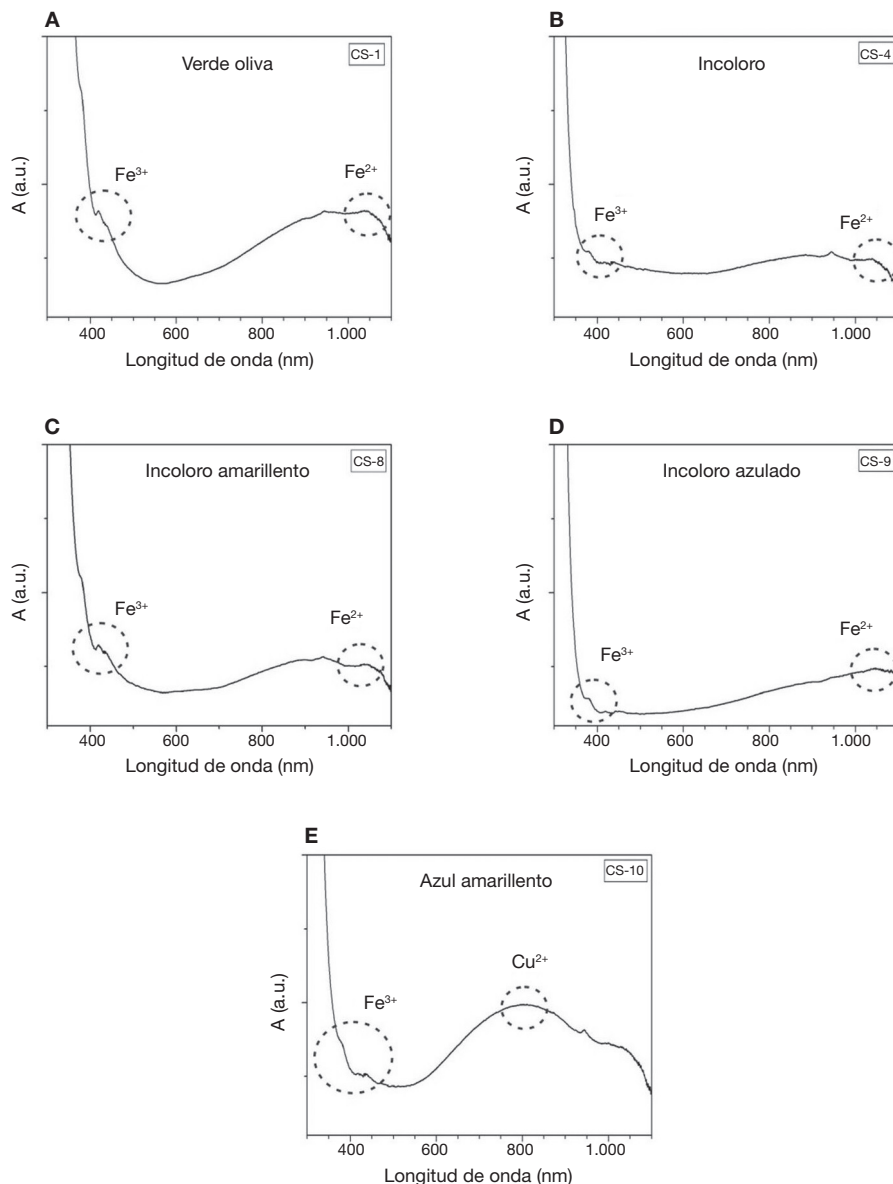


Figura 9 – Espectros UV-Vis de algunos de los vidrios estudiados, que muestran la variedad de coloraciones representativas: A) muestra CS-1; B) muestra CS-4; C) muestra CS-8; D) muestra CS-9; E) muestra CS-10.

A pesar de que el ajuste matemático no resulta exacto, puede deducirse que en todos los vidrios se utilizaron sales de manganeso como decolorante del tono verdoso que imparten las impurezas de hierro de la arena de sílice utilizada como materia prima. Este hecho confirma que los vidrieros romanos, tanto del periodo imperial (siglos I a. C. a III d.C.) como del tardorromano (siglos IV al VI d.C.), habían heredado de la tradición vidriera del medio Oriente y conocían el procedimiento de decoloración del vidrio [12], lo que no impedía, por otro lado, la práctica del reciclado que tenía como consecuencia inevitable la presencia de coloraciones verdosas, más o menos intensas y de aspecto poco depurado, en numerosos objetos de vidrio del periodo tardorromano [5,13]. De hecho es conocido y está demostrado [14] que la calidad de

los vidrios tardorromanos y la pureza de sus coloraciones es muy inferior, en comparación con la de los vidrios romanos del periodo imperial. Respecto al conjunto de vidrios estudiados en el presente trabajo procedentes de las dos necrópolis del yacimiento del Camino de Santa Juana, se puede afirmar que son vidrios comunes del periodo tardorromano cuyas coloraciones pueden ser el resultado, al menos parcial, de mezcla de vidrios posiblemente reciclados en los que se produce una concentración de impurezas de iones ferrosos y férricos, lo cual justifica la utilización de cantidades proporcionadas de sales de manganeso para inducir la decoloración de los vidrios por la compensación cromática de las bandas de absorción del par Fe^{3+}/Fe^{2+} (tono verde) y del Mn^{3+} (tono rosa-violeta) [3].

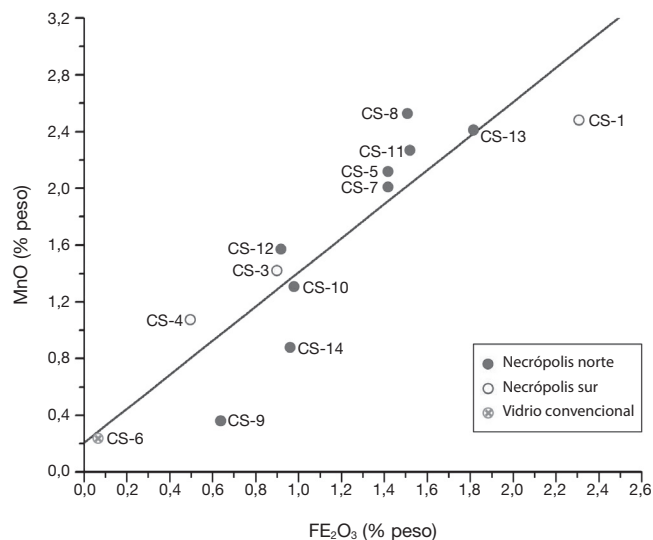


Figura 10 – Representación del contenido de MnO de los vidrios en función de su correspondiente porcentaje de Fe₂O₃, ambos determinados por espectrometría de FRX. Ecuación de ajuste lineal: $y = 1,1944x + 0,2080$; $y = \% \text{ peso MnO}$; $x = \% \text{ peso Fe}_2\text{O}_3$; $R^2 = 0,7474$.

En cuanto a las condiciones de conservación preventiva de los objetos y fragmentos de vidrio procedentes de las necrópolis de Cubas de la Sagra, y teniendo en cuenta los resultados de la caracterización química física y del estudio del estado de conservación que se han llevado a cabo en la presente investigación, se recomienda la preservación de los materiales en ambientes no estacionarios provistos de una ventilación moderada [15]. Estas condiciones de conservación preventiva evitan la formación de condensaciones en el interior de los continentes de los materiales (vitriñas, cajas de almacenes, bolsas herméticas o semi herméticas, etc.) y, por lo tanto, la posibilidad más o menos remota en el tiempo de que la humedad acumulada y/o las microgotas de agua depositadas en la superficie de los vidrios constituyan núcleos de un ataque químico incipiente. Dicho ataque que comienza siendo hidrolítico a pH neutro se transforma en un ataque alcalino a pH básico, el más intenso que puede experimentar un vidrio, y que tiene como consecuencia la destrucción de la red vítrea [3].

En lo que respecta a la limpieza de los objetos y fragmentos de vidrio tras su excavación, es recomendable que se retiren los restos de sedimento adheridos a su superficie utilizando métodos físicos suaves (pinces de materiales naturales y, si es imprescindible, pequeños escalpelos para retirar restos muy adheridos). Los métodos químicos de limpieza, ya sea con agua o con productos químicos de cualquier naturaleza, no resultan necesarios ni adecuados en una estrategia de conservación integral respetuosa. En cualquier caso siempre hay que preservar, tan intacta como sea posible, la capa de gel de sílice formada inmediata y contiguamente en la superficie más externa de los vidrios, ya que constituye su pátina natural que los aísla del ambiente y protege de agresiones ulteriores [9].

Conclusiones

En cuanto a la composición química, los vidrios estudiados son de silicato sódico cálcico con las proporciones habituales de los vidrios de época tardorromana, excepto una muestra que responde a una composición de vidrio convencional solarizado más moderno o contemporáneo. Dos de los vidrios analizados procedentes de la necrópolis Sur o baja presentan un contenido de Na₂O menor en comparación con los otros vidrios del conjunto, lo que puede asociarse a una calidad algo mayor y cercana a la de los vidrios romanos de época imperial.

Respecto al estado de conservación, los vidrios están desalcalinizados en su superficie que aparece agrietada y enriquecida en SiO₂ (gel de sílice), Al₂O₃ y óxidos de manganeso y de hierro. No se descarta que parcial o totalmente los óxidos de hierro procedan del sedimento del enterramiento. Las diferencias detectadas en el pH de los sedimentos anejos a los vidrios en el enterramiento no afectan sensiblemente su proceso de degradación química.

Los cromóforos identificados fueron los siguientes: en los vidrios incoloros, pequeñísimas proporciones de Fe³⁺/Fe²⁺; en los incoloros amarillentos, ídem con preponderancia de Fe³⁺; en los incoloros azulados, ídem con preponderancia de Fe²⁺; en los verde oliva, contenidos relativamente elevados de Fe³⁺/Fe²⁺; en los azules, Cu²⁺. En todos los vidrios se detectó óxido de manganeso utilizado como decolorante de las impurezas de óxidos de hierro procedentes de las arenas de sílice usadas como materia prima de los vidrios.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del proyecto ref. HAR2012-30769 (Ministerio de Economía y Competitividad) y del programa Geomateriales 2 ref. S2013/MIT-2914 (Comunidad de Madrid y Unión Europea-Fondos Estructurales). Asimismo agradecen el apoyo profesional de la Red TechnoHeritage de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural.

BIBLIOGRAFÍA

1. L.C. Juan Tovar, J. Sanguino Vázquez, P. Oñate Baztan, Un conjunto romano excepcional en Cubas de la Sagra (Madrid), in: D. Bernal, L.C. Juan Tovar, M. Bustamante, J.J. Díaz, A.M. Sáez (Eds.), Hornos, talleres y focos de producción alfarera en Hispania, I Congreso Internacional de la SECAH, Cádiz, España, 2013, pp. 159-175.
2. C. Isings, Roman glass from dated finds, J.W. Wolter, Groningen, Países Bajos, 1957.
3. J.M. Fernández Navarro, El vidrio, 3.^a ed., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.
4. N. Carmona, M.A. Villegas, M.A. Castellanos, I. Montero, M. García-Heras, Análisis de vidrios romanos del yacimiento de La Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid), in: S. Rovira, M. García Heras, M. Gener, I. Montero, (Eds.), Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, 2008, pp. 319-328.

5. T. Palomar, M. García-Heras, R. Sabio, J.M. Rincón, M.A. Villegas, M.A., Composition, preservation and production technology of Augusta Emerita Roman glasses from the first to the sixth century AD, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 12 (2012) 193-211.
6. M. García-Heras, M.D. Sánchez de Prado, N. Carmona, M. Tendero, A.M. Ronda, M.A. Villegas, M.A., Analytical study of Roman glasses from Southeastern Spain, *Archaeologia Polona*, 45 (2007) 63-78.
7. M. García-Heras, M.A. Villegas, F. Agua, J.F. Conde, J.F., Caracterización arqueométrica de vidrios procedentes de la necrópolis de Piquía (Arjona, Jaén), Informe científico-técnico del Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica, Universidad de Jaén, España, 2013.
8. M.A. Ramón Peris, Estudio del vidrio hallado en la villa rústica romana de l'Hort de Pepica (Catarroja, Valencia), *Quaderns de Prehistòria i Arqueologia de Castelló* 23 (2002-2003) 261-286.
9. J.M. Fernández Navarro, Causas del deterioro físico y químico de los vidrios históricos, in: J.M. Fernández Navarro, P. Pastor Rey de Viñas, (Eds.), *Jornadas Nacionales sobre Restauración y Conservación de Vidrios*, Fundación Centro Nacional del Vidrio, La Granja-San Ildefonso, España, 2000, pp. 17-37.
10. T. Palomar Sanz, La interacción de los vidrios históricos con medios atmosféricos, acuáticos y enterramientos, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2013.
11. T. Palomar, M. Oujja, M. Castillejo, R. Sabio, J.M. Rincón, M. García-Heras, et al., Roman glasses from Augusta Emerita. Study of degradation pathologies using LIBS, in: M.A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, E. Cano, (Eds.), *Science and technology for the conservation of cultural heritage*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Balkema, Londres, 2013, pp. 251-254.
12. C.M. Jackson, Making colourless glass in the Roman period, *Archaeometry* 47 (2005) 763-780.
13. I.C. Freestone, Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective, Geological Society of London, Special Publications, Londres, 2006.
14. M. García Heras, J.M. Fernández Navarro, M.A. Villegas, M.A., Historia del vidrio. Desarrollo formal, tecnológico y científico, Consejo Superior de Investigaciones Científicas y proyecto PIE ref. 200460E594, Madrid, 2012.
15. M. García-Heras, M.A. Villegas, Innovación y gestión de la conservación preventiva en museos: un ejemplo con colecciones de vidrio y materiales cerámicos, *ph investigación* (enviado). 2015.