

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ACTAS DO IX CONGRESSO IBÉRICO DE ARQUEOMETRIA
(Lisboa, 2011)



Editores Científicos: M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR
SOCIEDAD DE ARQUEOMETRÍA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL
CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS

2012

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ISSN: 0872-6086

EDITORES CIENTÍFICOS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
DESENHO E FOTOGRAFIA – Autores ou fontes assinaladas
CORRESPONDÊNCIA – Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras
Fábrica da Pólvora de Barcarena
Estrada das Fontainhas
2745-615 BARCARENA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos Autores.

*Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkehr erwünscht*

ORIENTAÇÃO GRÁFICA E

REVISÃO DE PROVAS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

PAGINAÇÃO – M. Fernandes

IMPRESSÃO E ACABAMENTO – Grificamares, Lda. - Amares - Tel. 253 992 735

DEPÓSITO LEGAL: 97312/96

APRESENTAÇÃO

A Nona Edição do Congresso Ibérico de Arqueometria (CIA IX) decorreu em Lisboa de 26 a 28 de Outubro de 2011 nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian. A proposta e compromisso da organização deste evento foi feita pelo Grupo de Geoquímica Aplicada & Luminescência no Património Cultural (GeoLuC) (IST/ITN), dois anos antes na Assembleia Geral da Sociedad de Arqueometría Aplicada al Patrimonio Cultural (SAPaC), e foi aceite por unanimidade.

Com esta decisão, a SAPaC consolida uma linha de actuação, cujo objectivo é difundir e fomentar a colaboração entre os grupos de investigação arqueométrica que trabalham na Península Ibérica. Este objectivo viu-se reforçado e reflectido na composição dos novos órgãos sociais dirigentes da SAPaC, eleita durante a celebração do IX Congresso em Lisboa, que incorpora deste então investigadores portugueses e espanhóis, sendo presidida pela Doutora M. Isabel Dias (IST/ITN, Portugal).

As Actas que aqui se apresentam são uma prova tangível da via integradora desta IX edição do Congresso, verificando-se existir equilíbrio numérico entre os trabalhos apresentados por grupos de investigação portugueses e espanhóis, evidenciando-se mesmo um incremento de projectos em que participam conjuntamente investigadores dos dois países, mostrando o grande interesse que desperta a Arqueometria, em si mesma de natureza interdisciplinar, e os objectivos comuns partilhados pela comunidade científica ibérica.

Definitivamente, este Congresso constituiu um ponto de encontro dos investigadores da disciplina, tendo contribuído para a troca de experiências e o aprofundar de conhecimentos nas diversas metodologias e técnicas aplicadas à caracterização do nosso património histórico e cultural.

A publicação dos trabalhos do CIA IX nos *Estudos Arqueológicos de Oeiras* (EAO), órgão científico do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, constituiu uma oportunidade única e vantajosa para ambas as partes, já que esta inédita parceria entre uma entidade vocacionada para a investigação e uma Câmara Municipal permitiu uma sinergia de interesses quanto aos custos da publicação deste número e a sua adequada distribuição nacional e internacional. A escolha de uma revista periódica constituiu sem dúvida, a melhor opção, para a garantia de uma divulgação adequada. E a revista sobre a qual recaiu a escolha, prontamente homologada pelo Senhor Presidente da Câmara Municipal de Oeiras, Dr. Isaltino Morais, responde sem dúvida àquele requisito: além de constituir uma referência no panorama editorial nacional em matéria de publicações arqueológicas, com 18 números publicados desde 1991, mantém permuta com cerca de 200 revistas periódicas especializadas, todas de

Arqueologia e Património Arqueológico, especialmente de Espanha, França, Itália, Alemanha, Polónia, Reino Unido, Mónaco e Marrocos, para além de Portugal, incluindo as publicações mais importantes produzidas naqueles países.

Esperamos, deste modo, com a publicação deste volume, ir ao encontro dos interesses de todos os participantes do CIA IX, de todos os que contribuíram com os seus trabalhos para a excelente qualidade deste volume, dos interesses dos associados da SAPaC, dos municípios de Oeiras, e da comunidade científica nacional e internacional no domínio da arqueometria e da arqueologia.

Pela Comissão organizadora do CIA IX, Presidência da SAPaC
e comissão editorial deste volume dos Estudos Arqueológicos de Oeiras,

M. ISABEL DIAS

(Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal)

CLODOALDO ROLDÁN

(Instituto de Ciencia de Materiales, Universidade de Valência, Espanha)

JOÃO LUÍS CARDOSO

(Universidade Aberta e Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, Portugal)

Oeiras, 31 de Outubro de 2012

DETERIORO Y ALTERACIONES DE VIDRIOS ROMANOS EN MEDIO MARINO

Teresa Palomar¹, Manuel García-Heras¹ & M^a Ángeles Villegas¹

Resumen

Este trabajo presenta los resultados del estudio arqueométrico realizado en un conjunto de vidrios tardorromanos hallados en el puerto de Mazarrón (Murcia). Los vidrios procedían de objetos de pequeño tamaño y se produjeron mediante soplado. Los análisis químicos demostraron que todos los vidrios son de silicato sódico cálcico de base natrón. Las patologías de deterioro más comunes fueron picaduras, capas desalcalinizadas y depósitos en la superficie. Complementariamente, se realizó un experimento de simulación de ataque químico acelerado para establecer el mecanismo de degradación del vidrio de silicato sódico cálcico en agua sintética de río y de mar. Se comprobó que en ambos casos el mecanismo fue similar, pero la velocidad estimada de degradación fue nueve veces mayor en el agua de mar. Los experimentos de simulación demostraron su utilidad para determinar los patrones de degradación observados en los vidrios subacuáticos de época tardorromana estudiados.

Palabras clave: Vidrio romano, deterioro, medio marino

Abstract

This work reports the results of the archaeometric study carried out in a set of Late Roman glasses found in the Mazarron Harbour (Murcia). The glasses came from small objects and they were produced by blowing. The chemical analyses demonstrated that all were natron-based soda lime silicate glasses. The common degradation pathologies were pits, dealkalinized layers and surface deposits. Additionally, accelerated chemical attacks by simulation tests were conducted to establish the degradation mechanism of soda lime silicate glass in synthetic river and seawater. In both cases, a similar mechanism was confirmed, even though the estimated degradation rate was nine times higher on seawater than on river water. Simulation tests have proved to be useful to determine the degradation patterns observed in the Late Roman underwater glasses here studied.

Keywords: Roman glass, degradation, marine environment

1 – INTRODUCCIÓN

El patrimonio sumergido es escaso pero puede aportar una valiosa información sobre las relaciones comerciales mantenidas por vía marítima a lo largo de la Historia. Los objetos procedentes de medio subacuático suelen localizarse en el interior de un pecio, en las proximidades de un puerto o de forma aislada y descontextualizada en los lechos fluviales o el fondo marino. Las corrientes y mareas producidas en los ríos y mares pueden desplazar las piezas de pequeño y mediano tamaño para quedar finalmente cubiertas por la arena y los limos del fondo. También los organismos vivos pueden influir en el estado de conservación de los objetos o fragmentos del yacimiento subacuático, ya que pueden utilizar el material arqueológico como sustrato o, incluso, como alimento. Los materiales subacuáticos más ampliamente estudiados han sido los metales, como

¹Instituto de Historia, CCHS-CSIC, Madrid. Calle Albasanz 26-28, 28037 Madrid. Spain. teresa.palomar@cchs.csic.es

monedas o aparejos de embarcación, y los materiales cerámicos, principalmente ánforas y piezas de vajilla. De estos últimos materiales destaca su gran estabilidad en condiciones subacuáticas.

Los vidrios recuperados de pecios, tanto fluviales como marinos, son escasos y están poco estudiados. En lo referente a los encontrados en medio marino, muchos de ellos se han localizado en el Mar Mediterráneo (DAL BIANCO *et al.*, 2004) procedentes de pecios de la Edad del Bronce o romanos, aunque también existen trabajos de pecios del siglo XVIII localizados en la costa británica (COX & FORD, 1989). En todos los casos, la composición química de los vidrios es de silicato sódico cálcico, si bien las muestras más modernas presentan un enriquecimiento de óxido de calcio alrededor del 20% en peso. Las principales patologías detectadas en ellos son fracturas, capas de degradación y depósitos.

La determinación del mecanismo químico de degradación es fundamental para entender el desarrollo de las correspondientes patologías de degradación identificadas. Para ello son especialmente útiles los experimentos de simulación de ataque químico acelerado. La temperatura del agua y la composición química del vidrio son los factores determinantes del proceso de degradación, de modo que cuanto más elevada es la temperatura y más abierta es la estructura del vidrio, mayor es la velocidad de corrosión. Las patologías observadas en un experimento de ataque químico acelerado en medio marino fueron cráteres y sales cristalizadas en la superficie (CARMONA *et al.*, 2005).

En este trabajo se ha estudiado un conjunto de vidrios tardorromanos procedente del dragado del puerto de Mazarrón (Murcia). Se ha determinado la composición química de los mismos y sus patologías de degradación. Complementariamente se ha realizado un experimento de ataque químico acelerado mediante ensayos de simulación en agua sintética de río y de mar, con la finalidad de estudiar el mecanismo y la velocidad de degradación.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Descripción de muestras

Los vidrios estudiados en este trabajo están depositados en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena (Murcia). Los fragmentos proceden del dragado realizado en el Puerto de Mazarrón en 1978 y se hallaron junto a ánforas, *Terra Sigillata*, cerámica común, punzones de hueso y piezas de plomo. Se recuperaron aproximadamente 9.500 fragmentos de los diferentes materiales y se fecharon en época fenicia, romana y medieval, si bien aproximadamente el 95% de los mismos corresponde a época romana (NEGUERUELA, 2003). El estudio tipológico de las ánforas recuperadas situó la mayoría del material entre los ss. III y VI d.C. (PÉREZ BONET, 1988).

Los vidrios estudiados en el presente trabajo corresponden a seis piezas de pequeño tamaño. Entre ellas se encuentran tres ungüentarios de las formas Isings 28 y 82, así como un asa de botella de forma Isings 50 ó 51 (ISINGS, 1957). El resto de los fragmentos no pudo asignarse a ninguna tipología debido a su elevada fragmentación. El espesor de las paredes de los fragmentos es inferior a 2 mm, salvo el asa de botella, lo que indica que podrían ser vidrios soplados. La coloración es verdosa, amarillenta o incolora y las capas de degradación están bien adheridas.

2.2 – Técnicas de caracterización y experimento de simulación

Las técnicas de caracterización químico-físicas utilizadas para el estudio de los vidrios han sido las siguientes: lupa binocular, microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Las observaciones con lupa binocular se realizaron con un aparato marca Leica modelo MZ16, provisto de una cámara fotográfica Leica modelo DC300. Las observaciones de microscopía óptica (MO) se llevaron a cabo con un microscopio de luz reflejada Leica modelo DM-LM, equipado con una cámara digital Leica DFC 480. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron con un microscopio Hitachi modelo S-3400-N (CCHS-CSIC), usando un voltaje de aceleración de 15kV en modo de electrones secundarios. Las muestras se observaron en superficie y en sección pulida embutidas en una resina polimérica. Antes de la observación, las muestras se recubrieron con carbono como medio conductor, utilizando un recubridor Sputter Coater Polaron SC7620. Los microanálisis por EDS se efectuaron con un espectrómetro microanalizador Bruker AXS (133eV) acoplado al microscopio.

Para llevar a cabo el experimento de simulación de ataque químico acelerado se fundió en el laboratorio un vidrio de silicato sódico cálcico a 1520 °C y se recoció a 600 °C. La composición final de los óxidos mayoritarios del vidrio fue 67% en peso de SiO₂, 18% de Na₂O y 7% de CaO. Este vidrio reproduce la composición promedio del vidrio de época romana consultado en la bibliografía. El experimento de ataque químico se realizó con láminas de este vidrio (10 × 10 × 2 mm) pulidas con una suspensión acuosa de óxido de cerio hasta la obtención de una superficie con calidad óptica (pulido a espejo). Las láminas se sumergieron durante 179 días a 60 °C en dos soluciones acuosas que simulaban el agua de río 30 veces más concentrada (MEYBECK, 1979) y el agua de mar 5 veces más concentrada (MILLERO, 2006). La observación microscópica se realizó cada 5 días. El análisis de las imágenes de MO se realizó utilizando el programa Motic Image Plus 2.0.

3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 – Composición química de los vidrios arqueológicos

El análisis de los vidrios arqueológicos se realizó mediante MEB-EDS en fractura fresca, ya que la delgadez de las paredes y el pequeño tamaño de los fragmentos no permitieron su análisis con una técnica cuantitativa. Los resultados de los análisis demostraron que todos los vidrios son de silicato sódico cálcico de base natrón (Tabla 1). Su composición concuerda con vidrios de cronología tardorromana, que suelen presentar un mayor contenido en óxido de sodio que los vidrios de época imperial, cuya composición se centra en torno a 66% en peso de SiO₂, 17% de [Na₂O + K₂O] y 12% de [MgO + CaO + Al₂O₃] (PALOMAR *et al.*, 2011).

Tabla 1 – Resultados promedio de los microanálisis de EDS en las muestras estudiadas.

		Composición (% en peso)												
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	PbO	MnO
PRM1	Int.	22,6	0,5	2,6	65,8	0,5	5,8	-	0,6	-	0,2	1,3	-	-
	Sup.	2,8	3,9	4,2	76,9	1,3	7,8	-	1,1	-	0,4	1,6	-	-
	C.des.	6,4	1,5	16,9	63,4	4,3	5,0	-	-	-	1,4	1,1	-	-
PRM2	Int.	23,0	0,4	2,5	65,3	0,7	6,0	-	0,6	-	0,3	1,1	-	-
	Sup.	4,1	4,1	3,4	77,3	1,3	8,1	-	0,3	-	0,4	0,9	-	-
	C.des.	6,9	2,0	12,2	71,1	2,3	4,9	-	0,2	-	0,2	0,2	-	-
PRM3	Int.	18,1	4,5	3,4	52,6	7,1	10,9	-	1,3	-	-	0,6	-	1,4
	Sup.	4,3	1,0	9,6	72,8	3,4	3,0	0,8	2,4	0,7	0,8	1,1	-	-
	C.des.	5,8	0,5	11,3	72,8	3,7	1,3	-	2,2	-	0,1	2,1	-	0,3
	Dep.	3,6	1,1	6,1	38,0	2,2	15,2	1,3	4,0	1,0	10,0	1,9	0,9	14,8

Tabla 1 – Resultados promedio de los microanálisis de EDS en las muestras estudiadas.

		Composición (% en peso)												
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	PbO	MnO
	Int.	21,3	1,0	3,3	60,0	1,6	9,3	-	1,4	0,2	0,4	0,6	-	1,0
PRM4	Sup.	9,4	1,5	4,4	67,7	1,6	11,1	0,5	1,3	0,5	0,4	0,8	-	0,9
	C.des.	5,2	1,0	17,0	67,9	5,0	2,1	-	1,0	-	0,4	0,4	-	-
	Int.	18,0	0,5	3,1	65,7	1,2	9,8	-	1,0	-	-	0,9	-	-
PRM5	Sup.	12,2	1,1	6,9	67,0	1,9	8,5	-	1,0	0,1	0,4	1,0	-	-
	C.des.	11,2	1,2	11,7	67,3	3,0	4,2	-	0,4	-	0,3	0,7	-	-
	Int.	18,3	0,9	3,1	62,2	0,7	9,2	0,5	1,6	-	0,2	0,9	-	2,5
PRM6	Sup.	12,6	3,3	5,2	61,4	1,7	9,5	0,9	2,1	-	0,4	0,7	-	2,3
	C.des.	7,0	2,7	7,0	66,2	2,5	7,8	1,0	2,4	-	0,6	0,8	-	2,2

Abreviaturas: Int. (cuerpo interno del vidrio), Sup. (superficie del vidrio con picaduras interconectadas), C.des. (capa desalcalinizada), Dep. (depósitos oscuros), - (no detectado).

3.2 – Caracterización de la superficie de los vidrios arqueológicos

El estado de conservación de cada vidrio depende de su composición química y de las condiciones ambientales particulares a las que estuvo expuesto. Las patologías observadas en su superficie son picaduras, capas desalcalinizadas y depósitos.

Las picaduras son la consecuencia del ataque químico a la superficie del vidrio y se han identificado en todas las muestras. La morfología principal responde a una oquedad circular sin rellenar que puede presentarse de forma aislada o asociada a otras picaduras. Las picaduras interconectadas suelen recubrir toda la superficie del vidrio y son de pequeño diámetro y poca profundidad. Por el contrario, las picaduras aisladas son más profundas y pueden presentar círculos concéntricos exteriores que se relacionan con el frente de ataque químico (Fig. 1 a). El análisis químico de la superficie del vidrio muestra una disminución de los óxidos alcalinos (Tabla 1). Los vidrios con un mayor contenido de SiO₂ y CaO (PRM4, PRM5, PRM6) presentan una pérdida menos notoria (~ 40%) que los vidrios con una menor proporción de SiO₂ y CaO (~ 80%).

Las capas desalcalinizadas son el resultado de la hidratación de la superficie del vidrio y la extracción de iones alcalinos del vidrio (Fig. 1 b). En el caso de vidrios sometidos al ambiente submarino, la homogeneidad del ataque suele ser mayor que en los vidrios enterrados debido al contacto continuo del agua. El análisis de las capas desalcalinizadas muestra una disminución de ~ 70% del óxido de sodio y un aumento proporcional de los óxidos formadores de la red vítrea (SiO₂, Al₂O₃) (Tabla I). Estos resultados están de acuerdo con el mecanismo de intercambio iónico correspondiente al ataque hidrolítico de los vidrios en el que los iones Na⁺ del vidrio se reemplazan por los iones H⁺ del agua circundante.

Por último, en la muestra PRM3 se localizaron depósitos oscuros en la superficie de la capa desalcalinizada (Fig. 1 c). La ausencia de este tipo de depósitos en las otras muestras puede deberse a que no se hayan formado o a que, por causas físicas, se hayan perdido por simple desprendimiento. El análisis químico correspondiente muestra un enriquecimiento significativo de MnO (14,8% en peso) en comparación con el contenido de ese óxido en la capa desalcalinizada (0,3% en peso), y un ligero aumento del porcentaje de Fe₂O₃, PbO y SO₂ (Tabla 1). El aumento de la proporción de los óxidos metálicos está relacionado con la elevada adsorptividad del óxido de manganeso precipitado en la superficie (MCKENZIE, 1980).

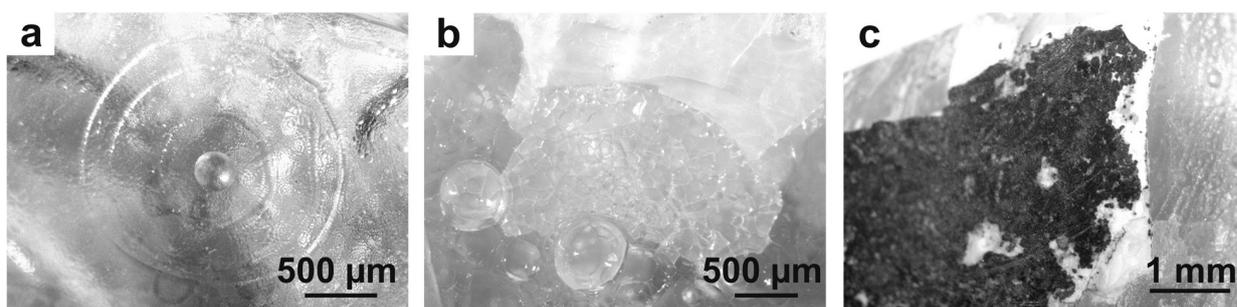


Fig. 1 – Imágenes de lupa binocular de a) una picadura aislada (PRM6), b) capas de irisación (PRM1), c) depósitos oscuros (PRM3).

3.3 – Experimento de ataque químico acelerado

Los experimentos de ataque químico acelerado intentan reproducir la degradación natural mediante una simulación de laboratorio. La observación de las muestras permitió monitorizar la evolución del deterioro. El mecanismo de degradación identificado a través de los experimentos realizados en agua de río y en agua de mar fue similar. En la superficie de las muestras se observó la formación de grietas aisladas que, paulatinamente, crecieron hasta formar cráteres (Fig. 2). La diferencia fundamental de la degradación inducida en agua de río o de mar fue la velocidad de formación de las alteraciones. La superficie del vidrio degradado en agua de mar presentó cráteres más anchos y largos, es decir, con un estado más avanzado de deterioro.

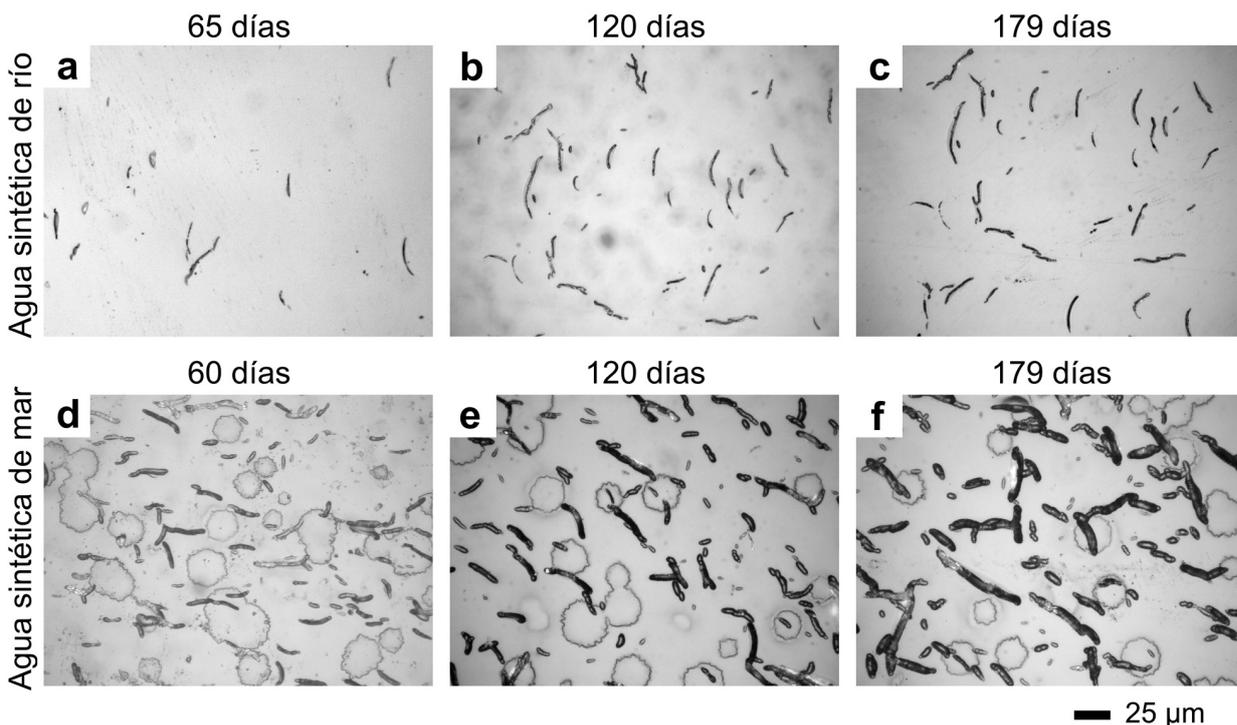


Fig. 2 – Observaciones de microscopía óptica ($\times 50$) de la superficie del vidrio modelo después de a) 65 días en agua de río sintética, b) 120 días en agua de río sintética, c) 179 días en agua de río sintética, d) 60 días en agua de mar sintética, e) 120 días en agua de mar sintética, f) 179 días en agua de mar sintética.

La cuantificación de las grietas y los cráteres permitió estimar la velocidad de ataque para ambas simulaciones: en agua de río y de mar. La representación gráfica de la proporción de superficie degradada frente al tiempo de duración del ensayo muestra una relación lineal creciente (Fig. 3). La pendiente de las rectas indica la velocidad de degradación. Se observa que el vidrio degradado en agua de mar está sometido a un proceso de ataque más intenso y acelerado, ya que posee una pendiente mayor (la velocidad de ataque es más rápida).

Los datos analíticos correspondientes a las rectas de degradación se resumen en la Tabla 2. El coeficiente de correlación de los ajustes de las rectas de la Fig. 3 es prácticamente 1. Es decir, las rectas representan los datos con un error mínimo. La comparación de las velocidades de degradación de los vidrios sumergidos en agua de río y en agua de mar sintéticas muestra que el agua de mar provoca un ataque nueve veces más rápido que el agua de río.

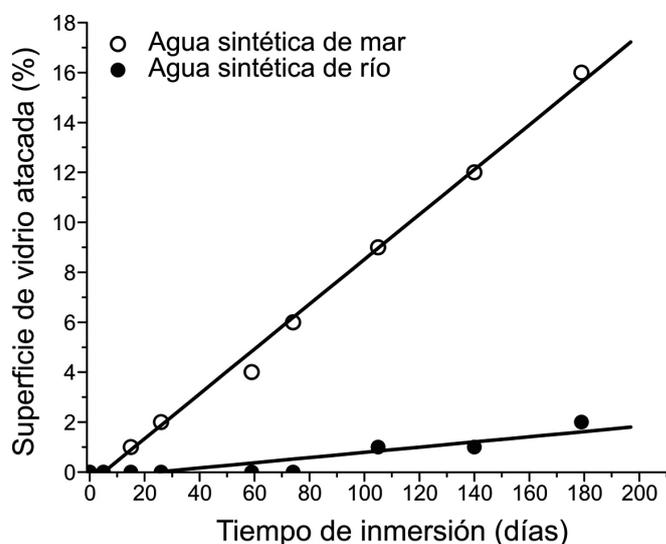


Fig. 3 – Representación gráfica del porcentaje de superficie degradada de los vidrios modelo tras los ensayos de ataque químico acelerado frente al tiempo de inmersión.

Tabla 2 – Parámetros matemáticos de los ajustes de las rectas de la Fig. 3.

Agua sintética	Recta de ajuste	Coefficiente de correlación (R)	Velocidad (% atacado/día)
Agua de río	$y = -0,002 + 10^{-2} x$	0,90928	0,010
Agua de mar	$y = -0,004 + 9,0 \cdot 10^{-2} x$	0,99781	0,090

3.4 – Comparación entre los vidrios arqueológicos y los vidrios modelo

La comparación de los vidrios estudiados (arqueológicos y modelo) revela dos patologías comunes: sales precipitadas y picaduras. Cuando se sobrepasa el punto de saturación, como consecuencia de la evaporación del agua, los compuestos insolubles precipitan en forma de cristales. Se trata de un fenómeno posterior a la extracción de la muestra (arqueológica o modelo) y consecuencia de un secado insuficiente. Las sales precipitadas pueden ser de distinta naturaleza en función del tipo de agua de ataque y de su concentración. En general, las muestras procedentes de agua de río presentan carbonatos, mientras que en las procedentes de agua de mar se hallan cloruros.

En cuanto a la formación de picaduras, en los vidrios arqueológicos son de pequeño tamaño y están interconectadas cubriendo por completo la superficie. Por el contrario, los vidrios modelo sometidos al experimento de ataque químico acelerado demostraron que, después de 179 días, las grietas formadas durante los primeros días se alargaron, ensancharon e interconectaron. Si la degradación continúa con el mismo mecanismo, las picaduras podrían cubrir completamente la superficie del vidrio modelo.

4 – CONCLUSIONES

Se ha determinado la composición química y las patologías de degradación de un conjunto de vidrios subacuáticos de época romana hallados en el puerto de Mazarrón (Murcia). Todos los vidrios estudiados son de silicato sódico cálcico de base natrón. El elevado contenido en óxido de sodio concuerda con el de vidrios de época tardorromana, lo cual confirma la cronología propuesta en la bibliografía (siglos III-VI d.C.). Los vidrios presentaron en su superficie picaduras interconectadas de pequeño tamaño y/o picaduras aisladas con círculos concéntricos externos. Los microanálisis químicos realizados en las picaduras demostraron una importante disminución de los óxidos alcalinos en los vidrios con menor contenido de SiO_2 y CaO . Las capas desalcalinizadas aparecieron homogéneas y presentaron una disminución de ~ 70% de Na_2O y un aumento relativo de los óxidos formadores de la red vítrea (SiO_2 , Al_2O_3), como consecuencia del intercambio iónico inherente al ataque hidrolítico. Por último, los depósitos oscuros que aparecieron encima de la capa de degradación presentaron un enriquecimiento de MnO de hasta el 14,8% en peso.

El experimento de ataque químico acelerado mediante simulación de laboratorio con agua de río y agua de mar sintéticas, demostró que el mecanismo de ataque en ambos casos fue similar. La degradación da lugar a la formación de grietas durante los primeros días del ensayo, posteriormente, se ensancharon y alargaron posteriormente hasta formar picaduras. El porcentaje de superficie degradada frente al tiempo de inmersión muestra una relación lineal. La velocidad de ataque químico estimada es nueve veces mayor en agua de mar que en agua de río.

La comparación de los vidrios arqueológicos y los vidrios modelo revela patologías comunes. La ulterior precipitación de sales en la superficie se produce como consecuencia de un secado insuficiente, siendo los carbonatos y los cloruros las sales más habituales para el agua de río y de mar, respectivamente. Las picaduras formadas por la acción del agua sintética en el vidrio modelo crecen y se interconectan al aumentar el tiempo de inmersión hasta cubrir toda la superficie del vidrio, de un modo semejante a como aparecieron en el vidrio arqueológico. Los experimentos de simulación de ataque químico acelerado con vidrio modelo en aguas sintéticas de río y de mar han demostrado su utilidad para determinar los patrones de degradación equivalentes observados en los vidrios subacuáticos estudiados de época tardorromana.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena (Murcia) las facilidades prestadas para el estudio de los vidrios subacuáticos seleccionados; la financiación parcial de los programas Consolider Ingenio 2010 ref. TCP-CSD 2007-00058 y Geomateriales s2009/MAT-1629; y el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage). T. Palomar agradece una beca predoctoral FPU al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).

REFERENCIAS

- CARMONA, N.; GARCIA-HERAS, M.; GIL, C. & VILLEGAS, M. A. (2005) – Chemical degradation of glasses under simulated marine medium. *Materials Chemistry and Physics* 94 (1), p. 92-102.
- COX, G. A. & FORD, B. A. (1989) – The corrosion of glass on the sea bed. *Journal of Materials Science*. 24 (9), p. 3146-3153.
- DAL BIANCO, B.; BERTONCELLO, R.; MILANESE, L. & BARISON, S. (2004) – Glasses on the seabed: surface study of chemical corrosion in sunken Roman glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 343 (1-3), p. 91-100.
- ISINGS, C. (1957) – *Roman Glass from Dated Finds*. Groningen and Djakarta: Archaeologica Traiectina.
- MCKENZIE, R. M. (1980) – The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research* 18 (1) p. 61-73.
- MEYBECK, M. (1979) – Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 21 (3), p. 215-246.
- MILLERO, F. J. (2006) – *Chemical Oceanography*. 3^a ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- NEGUERUELA, I. (2003) – Panorama del Museo Nacional de Arqueología Marítima y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Subacuáticas (Cartagena). *Monte Buciero* 9, p. 149-187.
- PALOMAR, T.; GARCÍA-HERAS, M.; SABIO, R.; RINCÓN, J. M. & VILLEGAS, M. A. (2011) – La evolución del vidrio romano de Emerita Augusta. *Revista de Estudios Extremeños* 67 (3), p. 1143-1162.
- PÉREZ BONET, M. A. (1988) – La economía tardorromana del sureste peninsular: el ejemplo del Puerto de Mazarrón (Murcia). *Antigüedad y Cristianismo* 5, p. 471-501.