

La evolución del vidrio romano de Emerita Augusta

T. PALOMAR*, M. GARCÍA HERAS*,
R. SABIO**, J. M.^a RINCÓN***, M. A. VILLEGAS*

RESUMEN

El vidrio de Emerita Augusta (Mérida, Badajoz), como otras producciones artesanales, refleja la calidad de las relaciones comerciales en el Mediterráneo. En este trabajo se ha realizado un estudio arqueométrico con muestras de vidrio de varios yacimientos arqueológicos de diferente cronología con el objetivo de estudiar la evolución tecnológica del vidrio romano de Emerita Augusta. También se han estudiado las patologías de degradación de las muestras y se han relacionado con la calidad del vidrio original. Se ha observado que la composición del vidrio ha experimentado una evolución hacia vidrios con mayor contenido de óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O) y que presentan un estado avanzado de deterioro.

PALABRAS CLAVE: Vidrio romano, Mérida, estudio arqueométrico, evolución tecnológica, degradación.

ABSTRACT:

The glass from Emerita Augusta (Mérida, Badajoz), as other craft productions, reflects the quality of the commercial relationships in the Mediterranean Basin. In this paper, an archaeometric study of glass samples from several archaeological sites with different chronologies has been made in order to study the technological evolution of Roman glass from Emerita Augusta. The decay pathologies of the samples were also studied and related with the quality of the original glass. It has been observed that the glass composition has experienced an evolution to glasses with a higher content of alkaline oxides (Na_2O , K_2O), which present an advanced decay state.

KEYWORDS: Roman glass, Mérida, archaeometric study, technological evolution, degradation.

* Instituto de Historia. Centro de Ciencias Humanas y Sociales, CSIC (Madrid).

** Museo Nacional de Arte Romano (Mérida).

*** Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, CSIC (Madrid).

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El vidrio es un material abundante en los yacimientos arqueológicos romanos. En general aparece fragmentado y es difícil asignarlo a una determinada tipología. Su caracterización químico-física permite obtener información sobre la tecnología y las materias primas utilizadas en su elaboración. Muchos son los trabajos que presentan los resultados analíticos de un conjunto de muestras pertenecientes a una determinada localización y cronología¹, pero son pocos los trabajos que se han centrado en el estudio de su evolución tecnológica con vidrios de diferente cronología².

En la Península Ibérica, la evolución del vidrio fue similar a la de otras zonas del Imperio Romano de occidente, como Italia y Francia. Durante los primeros siglos, la llegada de maestros vidrieros y materias primas de gran calidad supusieron el auge de la producción de vidrio³. Tras la caída del Imperio Romano, las relaciones comerciales se vieron interrumpidas y, como consecuencia, las materias primas utilizadas hasta entonces comenzaron a escasear. La utilización de materiales de peor calidad y la re-fusión (reciclaje) introdujo muchas impurezas en el vidrio, lo que disminuyó su calidad y oscureció su color⁴.

En las principales ciudades romanas de la Península Ibérica como Caesaraugusta, Tarraco o Emerita Augusta, han aparecido vidrios de diferentes cronologías y que presentan una amplia variedad de tipologías, colores y modos de conformado⁵. No obstante, hasta la fecha, son pocos los conjuntos que

¹ PAYNTER, S.: "Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham", *Journal of Archaeological Science*, 33, 2006, pp. 1037-1057; ARLETTI, R.; VEZZALINI, G.; BIAGGIO SIMONA, S.; MASELLI SCOTTI, F.: "Archaeometrical studies of Roman Imperial Age glass from Canton Ticino", *Archaeometry*, 50, 2008, pp. 606-626.

² SILVESTRI, A.; MOLIN, G.; SALVIULO, G.: "Roman and Medieval glass from the Italian area: Bulk characterization and relationships with production technologies", *Archaeometry*, 47, 2005, pp. 797-816.

³ VIGIL PASCUAL, M.: *El vidrio en el mundo antiguo*, Instituto Español de Arqueología. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Bibliotheca Archaeologica VII, Madrid, 1969.

⁴ SÁNCHEZ DEL PRADO, M.D.: "El vidrio romano en el *Conventus Carthaginensis*", *Jornadas sobre el vidrio en la España Romana*, Fundación Centro Nacional del Vidrio, La Granja (Segovia), 2004.

⁵ CALDERA DE CASTRO, M.P.: "El vidrio romano emeritense", *Augusta Emerita I. Excavaciones arqueológicas en España*, Ministerio de Cultura. Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Madrid, 1983.

se han estudiado arqueométricamente, y éstos proceden de yacimientos localizados en la costa⁶ y en las principales vías de comunicación⁷.

El objetivo principal de este trabajo ha consistido en el estudio por primera vez de la evolución tecnológica del vidrio romano emeritense. Para ello, se ha realizado una caracterización químico-física de fragmentos procedentes de yacimientos de diversa cronología de la ciudad de Emerita Augusta (Mérida, Badajoz). También se han estudiado las diferentes patologías de degradación presentes en los vidrios con el fin de establecer los posibles mecanismos de degradación que han experimentado.

1.2. Contexto arqueológico

La ciudad de Emerita Augusta (Mérida, Badajoz) fue una de las ciudades más importantes de la Península Ibérica durante la época imperial. Fue la capital de la provincia de Lusitania y de ella partían importantes vías de comunicación como la Vía de la Plata que la unía con Asturica Augusta (Astorga, León).

Los fragmentos de vidrio estudiados proceden de yacimientos de la antigua ciudad romana. Las muestras de vidrio procedentes de la Casa del Anfiteatro (M-1 y M-2) se localizaron bajo el pavimento musivo y se situaron

⁶ RAMÓN PERIS, M.A.: "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, pp. 261-286; DOMINGUEZ-BELLA, S.; JURADO-FRESNADILLO, G.: "Análisis arqueométrico de los vidrios romanos de la Casa del Obispo (Cádiz)", *Avances en Arqueometría: 2003, 2004*, pp. 129-137; DOMENECH-CARBO, M.T.; DOMENECH-CARBO, A.; OSETE-CORTINA, L.; SAURI-PERIS, M.C.: "A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment", *Microchimica Acta*, 154, 2006, pp. 123-142; GARCIA-HERAS, M.; SÁNCHEZ DE PRADO, M.D.; CARMONA, N.; TENDERO, M.; RONDA, A.M.; VILLEGAS, M.A.: "Analytical study of Roman glasses from Southeastern Spain", *Archaeologia Polona*, 45, 2007, pp. 63-78.

⁷ RINCÓN, J.M.ª: "Análisis y microestructura de vidrios romanos de Mérida y Segóbriga", *Revista de Arqueología*, 43, 1984, pp. 34-39; GÓMEZ-TUBÍO, B.; ONTALBA SALAMANCA, M.Á.; ORTEGA-FELIU, I.; RESPALDIZA, M.Á.; AMORES CARREDANO, F.; GONZÁLEZ-ACUÑA, D.: "PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249, 2006, pp. 616-621; CARMONA, N.; VILLEGAS, M.Á.; CASTELLANOS, M.A.; MONTERO RUIZ, I.; GARCÍA-HERAS, M.: "Análisis de vidrios romanos del yacimiento de la Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid)", *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometría (Madrid, 8-10 octubre 2007)*, Madrid, 2008.

cronológicamente en los ss. I-II d.C., fecha estimada de la construcción de la casa⁸. El fragmento M-1 presenta la forma Isings 41 a⁹ y tiene 7 cm de diámetro de base y 3,5 cm de altura.

Los fragmentos M-3, M-4 y M-5 proceden del solar que actualmente ocupa el Museo Nacional de Arte Romano (Mérida, Badajoz). El solar estaba situado en las afueras de la antigua ciudad romana y se utilizó como vertedero, por lo que los objetos localizados fueron de naturaleza y cronología variada. Las características de los fragmentos estudiados permitieron situarlos en la época imperial. El yacimiento de la Alcazaba presentó una secuencia diacrónica y completa desde su fundación hasta la actualidad. Los fragmentos M-6, M-7, M-8 y M-9 se localizaron en un corredor situado entre la muralla de la antigua ciudad y el dique romano, espacio que pudo servir de vertedero. La Zona del Ensanche se excavó en 1948 y en ella se localizaron evidencias de actividad industrial. La presencia de cañas de soplar y restos de fusión (M-10 y M-11 son algunos de los restos de fabricación encontrados) hizo pensar en el emplazamiento de un taller de vidrio. Las características del material encontrado situaron el yacimiento en el s. IV d.C.¹⁰. Por último, las muestras M-12 y M-13 procedieron del yacimiento de la basílica de Casa Herrera, situado a unos 6 km de la ciudad. El fragmento M-12 se localizó en el interior de una sepultura y la muestra M-13 en la habitación noroeste exterior de la basílica. La arquitectura y la escultura decorativa presente permitieron situar el yacimiento en los ss. IV-VI d.C.¹¹.

⁸ GARCÍA SANDOVAL, E.: *Informe sobre las casas romanas de Mérida y excavaciones en la "Casa del Anfiteatro"*, Excavaciones arqueológicas en España, 1966.

⁹ ISINGS, C.: *Roman glass from dated finds*, Archaeologica Traiectina, Groningen and Djakarta, 1957.

¹⁰ LANG, J.; PRICE, J.: "Iron Tubes from a Late Roman Glassmaking site at Mérida (Badajoz), in Spain", *Journal of Archaeological Science*, 2, 1975, pp. 289-296; PRICE, J.: *Roman glass from Spain: a catalogue of glass at the Roman towns of Tarragona, Mérida, Itálica and Carmona with a discussion of the vessel forms from these towns and other Roman Sites in Spain*, Boston, 1981.

¹¹ CABALLERO ZOREDA, L.; ULBERT, T.: *La basílica paleocristiana de Casa Herrera en las cercanías de Mérida (Badajoz)*, Excavaciones Arqueológicas en España, 1976.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Descripción de las muestras

El conjunto está formado por 12 vidrios y un fragmento de vidrio mosaico de yacimientos arqueológicos de la ciudad de Mérida. Las muestras se seleccionaron con el objetivo de tener una amplia variedad de material (Fig. 1, Tabla I). Las muestras proceden de cinco yacimientos diferentes (Casa del Anfiteatro, Solar MNAR, Alcazaba, Zona del Ensanche y Casa Herrera) y de períodos cronológicos comprendidos entre los ss. I y VI d.C. En cuanto al conformado, las muestras corresponden a fragmentos de vidrio plano, vidrio conformado en molde, vidrio mosaico y vidrio soplado. La coloración de las muestras fue verde esmeralda, azul claro, ligeramente grisáceo y verde amarillento en diferentes tonalidades. Todos los vidrios estudiados están depositados en el Museo Nacional de Arte Romano (Mérida, Badajoz).

2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de los vidrios han sido las siguientes: observación con lupa binocular, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de barrido mediante electrones retrodispersados (BSE), microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrofotometría visible (VIS).

Las observaciones con lupa binocular se han realizado con un equipo marca Leica modelo MZ16, provisto de una cámara fotográfica Leica modelo DC300. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevaron a cabo con un microscopio Hitachi modelo S-3400-N (CCHS). Las muestras se observaron en superficie y en sección pulida. Previamente fueron recubiertas con carbono como medio conductor, utilizando un recubridor Sputter Coater Polaron SC7620. La muestra M-5 fue la única muestra que no se recubrió y se observó en superficie mediante electrones retrodispersados (BSE). Los microanálisis por EDS se efectuaron con un espectrómetro microanalizador Bruker AXS (133eV) acoplado al microscopio.

Los análisis químicos semicuantitativos efectuados por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) se realizaron con un equipo PANalytical Axios, equipado con un tubo de rodio de 60kV.

El color de las muestras de vidrio se determinó mediante espectrofotometría visible (VIS) con un equipo Ocean Optics modelo HR 4000 CG. Los espectros se registraron en el intervalo de longitud de onda de 250-1100 nm.

Las muestras consistieron en láminas plano-paralelas de 1 mm de espesor, aproximadamente, pulidas especularmente por ambas caras.

3. RESULTADOS

3.1. Composición química del vidrio

Se han analizado los vidrios mediante FRX excepto los fragmentos M-7, M-12 y M-13 en los que se ha utilizado SEM-EDS porque no poseían el tamaño suficiente para un análisis semicuantitativo de FRX. En la muestra M-5 no se pudo analizar su cuerpo interno porque no era destruible por razones de catalogación del museo.

El estudio analítico del cuerpo interno de las muestras ha demostrado que todos los vidrios son de silicato sódico cálcico aunque presentan pequeñas variaciones composicionales (Tabla II). La representación de la composición de los vidrios en un diagrama ternario ha demostrado que la mayoría de éstos se concentran en un único grupo centrado alrededor de 66 % en peso de SiO_2 , 17 % de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ y 12 % de $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 2 a). Los fragmentos procedentes de Casa Herrera (M-12 y M-13) presentan una ligera desviación hacia contenidos inferiores de SiO_2 y superiores de Na_2O , lo que resulta habitual en los vidrios más tardíos.

La representación en el diagrama ternario de la composición de vidrios romanos de otras localizaciones de la Península Ibérica¹² ha desvelado un re-

¹² RAMÓN PERIS, M.A.: "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, pp. 261-286; CARMONA, N.; VILLEGAS, M.Á.; CASTELLANOS, M.A.; MONTERO RUIZ, I.; GARCÍA-HERAS, M.: "Análisis de vidrios romanos del yacimiento de la Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid)", *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometría (Madrid, 8-10 octubre 2007)*, Madrid, 2008; GÓMEZ-TUBÍO, B.; ONTALBA SALAMANCA, M.Á.; ORTEGA-FELIU, I.; RESPALDIZA, M.Á.; AMORES CARREDANO, F.; GONZÁLEZ-ACUÑA, D.: "PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249, 2006, pp. 616-621; GARCIA-HERAS, M.; SÁNCHEZ DE PRADO, M.D.; CARMONA, N.; TENDERO, M.; RONDA, A.M.; VILLEGAS, M.A.: "Analytical study of Roman glasses from Southeastern Spain", *Archaeologia Polona*, 45, 2007, pp. 63-78; RINCÓN, J.M.^a: "Análisis y microestructura de vidrios romanos de Mérida y Segóbriga", *Revista de Arqueología*, 43, 1984, pp. 34-39; DOMENECH-CARBO, M.T.; DOMENECH-CARBO, A.; OSETE-CORTINA, L.; SAURI-PERIS, M.C.: "A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment", *Microchimica Acta*, 154, 2006, pp. 123-142; DOMINGUEZ-BELLA, S.; JURADO-FRESNADILLO, G.: "Análisis arqueométrico de los vidrios romanos de la Casa del Obispo (Cádiz)", *Avances en Arqueometría: 2003, 2004*, pp. 129-137.

sultado similar (Fig. 2 b). Las muestras altoimperiales se centran alrededor del grupo descrito anteriormente por las muestras estudiadas en este trabajo, excepto los vidrios de Partida de Mura (Liria, Valencia) que presentan contenidos de SiO_2 próximos al 74% en peso¹³, un vidrio de la Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid) que presentó un 22,51 % de Na_2O ¹⁴ y dos fragmentos de Casa del Obispo (Cádiz) con contenidos de MgO cercanos al 4 % en peso¹⁵. La composición de los vidrios más tardíos presenta una mayor variabilidad. Muchos fragmentos tienen composiciones similares a los vidrios de la época imperial aunque también presentan una mayor dispersión debido a la decadencia que tuvo la industria vidriera por la ausencia de materias primas para la elaboración de vidrio.

En el caso de los fragmentos M-1 y M-2, de color verde esmeralda, se ha detectado una elevada concentración de CuO (4,2 % en peso) y un pequeño porcentaje de SnO_2 (~ 0,2 % en peso). Su incorporación al vidrio pudo ser mediante la adición de virutas de bronce.

3.2. Estudio del color

Se han determinado las especies coloreadas de todos los vidrios excepto de las muestras M-12 y M-13 porque eran fragmentos de pequeñas dimensiones, y del vidrio M-5 porque no era destruible.

Los vidrios presentan cuatro coloraciones diferentes: verde esmeralda, azul claro, ligeramente grisáceo y verde amarillento en diferentes tonalidades (Tabla I). El color verde esmeralda, que presentan los fragmentos M-1 y M-2, está relacionado con la presencia de la banda del ión Cu^{2+} (776 nm) (Fig. 3). La intensidad y amplitud de esta banda se atribuye al elevado contenido de CuO

¹³ DOMENECH-CARBO, M.T.; DOMENECH-CARBO, A.; OSETE-CORTINA, L.; SAURIPERIS, M.C.: "A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment", *Microchimica Acta*, 154, 2006, pp. 123-142.

¹⁴ CARMONA, N.; VILLEGAS, M.Á.; CASTELLANOS, M.A.; MONTERO RUIZ, I.; GARCÍA-HERAS, M.: "Análisis de vidrios romanos del yacimiento de la Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid)", *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometría (Madrid, 8-10 octubre 2007)*, Madrid, 2008.

¹⁵ DOMINGUEZ-BELLA, S.; JURADO-FRESNADILLO, G.: "Análisis arqueométrico de los vidrios romanos de la Casa del Obispo (Cádiz)", *Avances en Arqueometría: 2003, 2004*, pp. 129-137.

del cuerpo del vidrio (Tabla II). No se descarta la presencia de otras especies coloreadas cuyas bandas de absorción queden enmascaradas por la amplitud de la banda.

El estudio llevado a cabo demuestra que todos los vidrios presentan alguna de las bandas correspondientes a los iones ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) (Fig. 3). El óxido de hierro es una impureza habitual en el vidrio romano porque se encuentra en la arena utilizada como materia prima. El color del vidrio dependerá de las concentraciones relativas de ambos iones¹⁶.

La muestra M-3 (ligeramente grisácea) presenta las bandas correspondientes a los iones Fe^{3+} (379, 419 y 436 nm) y Mn^{3+} (508 nm) (Fig. 3). La adición de óxido de manganeso en pequeñas cantidades compensa cromáticamente la coloración verdosa debida a los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dando lugar a un vidrio casi incoloro. Por el contrario, si el vidrio presenta elevadas concentraciones de los óxidos de hierro y de manganeso, el color predominante será pardo amarillento, como en el caso del fragmento M-11.

La representación de los contenidos de los cromóforos de las muestras estudiadas en un gráfico binario (porcentajes en peso de Fe_2O_3 versus MnO) diferencia dos grupos (Fig. 4). La mayoría de los vidrios presentan contenidos similares de ambos óxidos, siendo las muestras más tardías las que presentan los mayores porcentajes. Por el contrario, los fragmentos de vidrio plano presentan un contenido mayor de óxido de manganeso, probablemente adicionado con el objetivo de eliminar la coloración residual debida al hierro y, por tanto, dando lugar a un vidrio casi incoloro.

3.3. Decoraciones superficiales

El único fragmento que presenta decoraciones superficiales fue la muestra M-5. Se trata de un fragmento de borde de un objeto realizado en vidrio mosaico. La muestra está compuesta por motivos circulares de color blanco y negro en una base de vidrio ligeramente amarillo (Fig. 5 a). En función de la curvatura del fragmento, la pieza completa podría tener un diámetro aproximado de 8 cm.

¹⁶ FÉRNANDEZ NAVARRO, J.M.: *El vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Textos Universitarios, Madrid, 2003.

Se han analizado de forma no destructiva mediante SEM-BSE-EDS las diferentes zonas presentes en la superficie del fragmento. El vidrio base amarillo es un vidrio de silicato sódico cálcico que presenta una capa de desalcalinización superficial desprendida en algunas zonas. La zona oscura de la decoración está formada por pequeños agregados de óxido de manganeso en la superficie del vidrio (Fig. 5 b). Respecto a los motivos blancos, éstos atraviesan el fragmento y presentan el mismo dibujo en ambas caras. Los análisis realizados en las zonas blancas presentan una composición con un elevado contenido de Sb_2O_3 (próximo al 18 % en peso).

3.4. Estado de conservación

Las muestras estudiadas presentan diferentes patologías de degradación: cráteres, capas desalcalinizadas, agregados pardos y depósitos oscuros interlaminares.

En la superficie de todos los vidrios se observan cráteres. Éstos presentan tres morfologías diferentes: cráteres aislados (Fig. 6 a), cráteres aislados de forma alargada (Fig. 6 b) y cráteres interconectados en forma de red (Fig. 6 c). El tamaño de los cráteres circulares, aislados o interconectados, varía entre 100 y 250 μm .

Asimismo, en todos los fragmentos se observan capas superficiales desalcalinizadas. La mayoría de estas capas aparecieron fracturadas como consecuencia de su meteorización y/o manipulación posterior, y además presentaron diferentes colores de interferencia debidos a los efectos ópticos de la difracción de la luz en las capas superpuestas (Fig. 7 a). Éstas están distribuidas de forma paralela a la superficie del fragmento (Fig. 7 a y c), aunque en la muestra M-6 también se observó una red continua de picaduras en la capa de irisación (Fig. 7 b).

Respecto a los depósitos, se localizaron de dos tipos diferentes: agregados pardos superficiales y depósitos oscuros interlaminares. Los agregados pardos superficiales se localizaron únicamente en el fragmento M-10 y se presentaron como depósitos circulares aislados ($\sim 20 \mu\text{m}$ de diámetro) que al crecer daban lugar a una capa única (Fig. 8 a). Los depósitos presentan elevados contenidos de óxido de hierro y de manganeso (15 y 18 % en peso, respectivamente). La muestra M-10 es el vidrio con mayor contenido de óxidos de hierro y manganeso (Tabla II).

Las muestras M-3, M-7, M-9, M-11, M-12 y M-13 presentaron depósitos oscuros interlaminares. Estos depósitos se localizaron tanto superficial-

mente (Fig. 8 b) como entre las capas de irisación del vidrio (Fig. 8 c). Están formados por depósitos esféricos interconectados ($\sim 2 \mu\text{m}$ de diámetro). El análisis de los depósitos y de las capas de irisación más externas demostró la existencia de elevados contenidos de óxido de manganeso y de hierro (~ 30 y 12 % en peso, respectivamente), mientras que en la superficie subyacente se detectó exclusivamente una concentración baja de óxido de hierro ($1,6$ % en peso). En la sección transversal de la muestra M-9 se localizaron depósitos oscuros entre las capas de desalcalinización. El análisis de dichos depósitos demostró que en ellos el contenido de óxido de manganeso era próximo al 30 % en peso, y de óxido de hierro al 3 %, mientras que en las capas adyacentes el contenido de óxido de manganeso fue inferior al $0,5$ % en peso y el de óxido de hierro al 4 % en peso. También se detectó un contenido de óxido de plomo próximo al 2 % en peso en los depósitos internos, a diferencia del cuerpo del vidrio en el que dicho óxido no se detectó por FRX.

4. DISCUSIÓN

Las muestras de vidrio altoimperial (M-1 – M-9) presentan una coloración variada: verde esmeralda, azul claro, ligeramente grisáceo y verde amarillento en diferentes tonalidades. En cuanto al conformado, las muestras estudiadas corresponden a fragmentos de vidrio plano, vidrio conformado en molde, vidrio mosaico y vidrio soplado. Los vidrios presentan una composición muy similar próxima al 66 % en peso de SiO_2 , 17 % de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ y 12 % de $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Se trata, por tanto, de un tipo de vidrio con una red compacta y estable frente a la degradación química. Las patologías superficiales observadas en las muestras están relacionadas con dicha estabilidad. Las muestras presentan alteraciones superficiales en forma de cráteres y capas desalcalinizadas. Únicamente el fragmento M-3 presentó pequeños depósitos negros aislados entre sus capas de irisación.

En cuanto a las muestras de vidrio tardorromano (M-10 – M-13), los fragmentos presentaron similitudes entre sí en su coloración y tipo de degradación. El diagrama ternario de composiciones químicas (Fig. 2 a) muestra una disminución de SiO_2 y un aumento de Na_2O en algunas muestras, como consecuencia del probable reciclaje del vidrio, así como la utilización de materias primas de peor calidad respecto a los siglos anteriores. El resultado es un vidrio con un retículo estructural más abierto que favorece la entrada de agua y contaminantes ambientales, así como la salida de los óxidos más extraíbles (Na_2O , K_2O). Todas las muestras en las que se han localizado los depósitos oscuros interlaminares presentan contenidos de Na_2O superiores al 16 % en

peso, siendo las muestras con mayor contenido de este óxido (M-12 y M-13) las que presentan los depósitos más abundantes y repartidos homogéneamente por la superficie.

El elevado contenido de los óxidos de hierro y manganeso, junto a la inestabilidad del vidrio debida al alto porcentaje de óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O), pudieron ser los responsables de la formación de depósitos oscuros en la superficie y entre las capas de irisación más externas. Los depósitos se pudieron formar por la precipitación de MnO_2 en las grietas formadas entre las capas de irisación. Los depósitos más cercanos a la superficie mostraron elevados contenidos de óxidos de hierro y manganeso, mientras que en los más internos se detectó óxido de manganeso y un pequeño porcentaje de óxido de plomo. Las características propias del MnO_2 precipitado permiten la adsorción física de iones metálicos¹⁷. Esta propiedad pudo permitir que los depósitos más internos se enriquecieran en los iones lixiviados del vidrio, mientras que los más próximos a la superficie se enriqueciesen con los iones aportados por el agua del suelo. La variación composicional de los depósitos está, por tanto, relacionada con su entorno más próximo durante el enterramiento.

5. CONCLUSIONES

La caracterización de un conjunto de vidrios procedente del Museo Nacional de Arte Romano (Mérida, Badajoz) ha permitido estudiar por primera vez la evolución de la tecnología del vidrio romano emeritense. Todos los fragmentos estudiados son vidrios de silicato sódico cálcico, aunque las piezas más tardías (procedentes de la Zona del Ensanche y Casa Herrera) presentan porcentajes inferiores de SiO_2 y superiores de Na_2O . Esta variación se puede atribuir a la decadencia de la industria vidriera de la época por la escasez de materias primas y a la re-fusión (reciclado) de vidrio. Una evolución similar de la composición de los vidrios se ha observado en otras zonas de la Península Ibérica para cronologías similares.

En cuanto a la coloración de los vidrios, las muestras estudiadas presentan diversas coloraciones: verde esmeralda, azul claro, ligeramente grisáceo y verde amarillento en diferentes tonalidades. El óxido de hierro está presente en

¹⁷ MCKENZIE, R.M.: "The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron", *Australian Journal of Soil Research*, 18, 1980, pp. 61-73.

todas las muestras porque procede de la arena utilizada como materia prima. En los vidrios planos, el contenido de óxido de manganeso es muy superior al de hierro, ya que probablemente se adicionara el MnO_2 intencionadamente como decolorante. El principal cromóforo del vidrio verde esmeralda es el ión Cu^{2+} , posiblemente incorporado a partir de virutas de bronce.

En cuanto a las patologías de degradación, las muestras altoimperiales presentan leves desvitrificaciones en la superficie y capas de desalcalinización. Por el contrario, los fragmentos de vidrio tardorromano presentan además agregados pardos superficiales y depósitos oscuros interlaminares. Esta diferencia está relacionada con la composición química del cuerpo interno de las muestras. El vidrio altoimperial posee una estructura química más compacta y estable que ha ralentizado su ataque químico, mientras que las muestras tardorromanas presentan una estructura reticular más abierta que ha favorecido la extracción de los óxidos alcalinos acelerando su velocidad de corrosión.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección del Museo Nacional de Arte Romano (Mérida, Badajoz), en especial a D. José María Álvarez Martínez, las facilidades dadas para la realización de este trabajo y el acceso a las muestras. También agradecen la financiación parcial de los Programas Consolider Ingenio 2010 ref. TCP-CSD 2007-00058 y Geomateriales ref. S2009/MAT-1629, así como el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio (TECHNOHERITAGE). T. Palomar agradece una beca predoctoral FPU del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).

7. BIBLIOGRAFÍA

- ARLETTI, R.; VEZZALINI, G.; BIAGGIO SIMONA, S.; MASELLI SCOTTI, F.: "Archaeometrical studies of Roman Imperial Age glass from Canton Ticino", *Archaeometry*, 50, 2008, pp. 606-626.
- CABALLERO ZOREDA, L.; ULBERT, T.: *La basílica paleocristiana de Casa Herrera en las cercanías de Mérida (Badajoz)*, Excavaciones Arqueológicas en España, 1976.
- CALDERA DE CASTRO, M. P.: "El vidrio romano emeritense", *Augusta Emerita I. Excavaciones arqueológicas en España*, Ministerio de Cultura. Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Madrid, 1983.

- CARMONA, N.; VILLEGAS, M. Á.; CASTELLANOS, M. A.; MONTERO RUIZ, I.; GARCÍA-HERAS, M.: "Análisis de vidrios romanos del yacimiento de la Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid)", *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometría (Madrid, 8-10 octubre 2007)*, Madrid, 2008.
- DOMENECH-CARBO, M. T.; DOMENECH-CARBO, A.; OSETE-CORTINA, L.; SAURI-PERIS, M. C.: "A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment", *Microchimica Acta*, 154, 2006, pp. 123-142.
- DOMINGUEZ-BELLA, S.; JURADO-FRESNADILLO, G.: "Análisis arqueométrico de los vidrios romanos de la Casa del Obispo (Cádiz)", *Avances en Arqueometría: 2003, 2004*, pp. 129-137.
- FÉRNANDEZ NAVARRO, J. M.: *El vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Textos Universitarios, Madrid, 2003.
- GARCIA-HERAS, M.; SÁNCHEZ DE PRADO, M. D.; CARMONA, N.; TENDER, M.; RONDA, A. M.; VILLEGAS, M. A.: "Analytical study of Roman glasses from Southeastern Spain", *Archaeologia Polona*, 45, 2007, pp. 63-78.
- GARCÍA SANDOVAL, E.: *Informe sobre las casas romanas de Mérida y excavaciones en la "Casa del Anfiteatro"*, Excavaciones arqueológicas en España, 1966.
- GÓMEZ-TUBÍO, B.; ONTALBA SALAMANCA, M. Á.; ORTEGA-FELIU, I.; RESPALDIZA, M. Á.; AMORES CARREDANO, F.; GONZÁLEZ-ACUÑA, D.: "PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249, 2006, pp. 616-621.
- ISINGS, C.: *Roman glass from dated finds*, Archaeologica Traiectina, Groningen and Djakarta, 1957.
- LANG, J.; PRICE, J.: "Iron Tubes from a Late Roman Glassmaking site at Mérida (Badajoz), in Spain", *Journal of Archaeological Science*, 2, 1975, pp. 289-296.
- MCKENZIE, R. M.: "The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron", *Australian Journal of Soil Research*, 18, 1980, pp. 61-73.
- PAYNTER, S.: "Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham", *Journal of Archaeological Science*, 33, 2006, pp. 1037-1057.

- PRICE, J.: *Roman glass from Spain: a catalogue of glass at the Roman towns of Tarragona, Mérida, Itálica and Carmona with a discussion of the vessel forms from these towns and other Roman Sites in Spain*, Boston, 1981.
- RAMÓN PERIS, M. A.: “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, pp. 261-286.
- RINCÓN, J. M.^a: “Análisis y microestructura de vidrios romanos de Mérida y Segóbriga”, *Revista de Arqueología*, 43, 1984, pp. 34-39.
- SÁNCHEZ DEL PRADO, M. D.: “El vidrio romano en el *Conventus Carthaginensis*”, *Jornadas sobre el vidrio en la España Romana*, Fundación Centro Nacional del Vidrio, La Granja (Segovia), 2004.
- SILVESTRI, A.; MOLIN, G.; SALVIULO, G.: “Roman and Medieval glass from the Italian area: Bulk characterization and relationships with production technologies”, *Archaeometry*, 47, 2005, pp. 797-816.
- VIGIL PASCUAL, M.: *El vidrio en el mundo antiguo*, Instituto Español de Arqueología. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Bibliotheca Archaeologica VII, Madrid, 1969.

Tabla I
Resumen de las características principales
de los fragmentos de vidrio estudiados

Nombre	Yacimiento	Cronología	Conformado	Color
M-1	Casa del Anfiteatro	I-II d.C.	Molde (Isings 41 a)	Verde esmeralda
M-2	Casa del Anfiteatro	I-II d.C.	Molde	Verde esmeralda
M-3	Solar MNAR ^a	Altoimperial	Plano	Ligeramente grisáceo
M-4	Solar MNAR ^a	Altoimperial	Plano	Amarillento
M-5	Solar MNAR ^a	Altoimperial	Mosaico	Amarillento
M-6	Alcazaba	Altoimperial	Molde	Azul claro
M-7	Alcazaba	Altoimperial	Soplado	Amarillento
M-8	Alcazaba	Altoimperial	Plano	Verdoso
M-9	Alcazaba	Altoimperial	Resto de fabricación	Verdoso
M-10	Zona del Ensanche	IV d.C.	Resto de fabricación	Verde oliva
M-11	Zona del Ensanche	IV d.C.	Resto de fabricación	Verde oliva
M-12	Casa Herrera	IV-VI d.C.	Indeterminado	Verde oliva
M-13	Casa Herrera	IV-VI d.C.	Indeterminado	Verde oliva

^a MNAR: Museo Nacional de Arte Romano (Mérida, Badajoz)

Tabla II
Análisis del cuerpo interno de las muestras estudiadas
mediante FRX y SEM-EDS. Resultados normalizados al 100% en peso

Comp. (% peso)	Muestras ^a											
	M-1 FRX	M-2 FRX	M-3 FRX	M-4 FRX	M-6 FRX	M-7 EDS	M-8 FRX	M-9 FRX	M-10 FRX	M-11 FRX	M-12 EDS	M-13 EDS
Na ₂ O	15,3	15,9	16,7	13,3	15,7	17,9	14,2	16,0	15,4	17,8	21,4	19,3
MgO	1,2	1,0	0,7	0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	1,0	1,0	1,3	0,8
Al ₂ O ₃	2,4	1,7	2,2	2,5	2,6	2,4	2,5	2,1	2,3	2,7	3,4	2,6
SiO ₂	62,1	65,2	66,5	69,1	68,4	62,5	67,7	69,9	64,0	63,2	59,0	59,4
P ₂ O ₅	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1	n.d.	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	n.d.
SO ₂	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,2
Cl	1,0	1,2	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	0,9	0,9	0,9	0,9
K ₂ O	1,3	1,1	0,7	0,6	0,7	0,8	0,5	0,7	0,5	0,4	1,0	1,3
CaO	8,0	6,7	8,7	10,0	9,0	9,7	10,1	7,7	8,1	7,6	9,4	10,1
TiO ₂	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,7	0,6	0,7	n.d.
MnO	1,3	0,7	1,9	2,1	0,5	2,6	2,4	0,8	3,4	2,7	1,1	2,0
Fe ₂ O ₃	1,8	1,2	0,9	0,5	0,7	1,9	0,5	0,6	3,4	2,6	1,3	3,3
CuO	4,2	4,2	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SrO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	n.d.	0,1	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.
SnO ₂	0,2	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.
PbO	0,2	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^a Abreviaturas: n.d. (no detectado).



Fig. 1. Imágenes de las muestras con luz transmitida y luz reflejada. Escalas en centímetros.

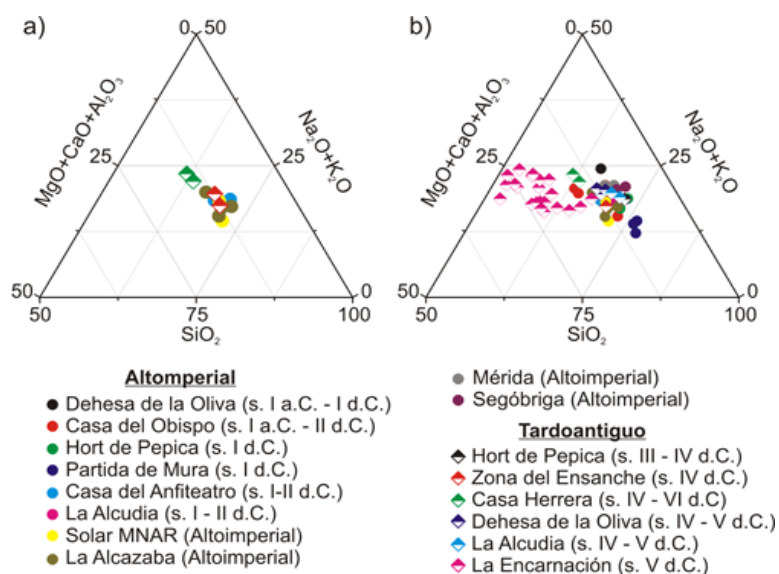


Fig. 2. Detalle del diagrama ternario de los óxidos principales del vidrio (% en peso) de a) las muestras de Emerita Augusta y b) las muestras de Emerita Augusta y otras muestras de la Península Ibérica: Dehesa de la Oliva (Madrid) (Carmona, N. et al., 2008), Casa del Obispo (Cádiz) (Dominguez-Bella, S., Jurado-Fresnadillo, G., 2004), Hort de Pepica (Valencia) (Ramón Peris, M.A., 2002-2003), Partida de Mura (Valencia) (Domenech-Carbo, M.T. et al., 2006), La Alcudia (Alicante) (García-Heras, M. et al., 2007), Mérida (Badajoz) (Rincón, J.M.ª, 1984), Segóbriga (Cuenca) (Rincón, J.M.ª, 1984), La Encarnación (Sevilla) (Gómez-Tubío, B. et al., 2006).

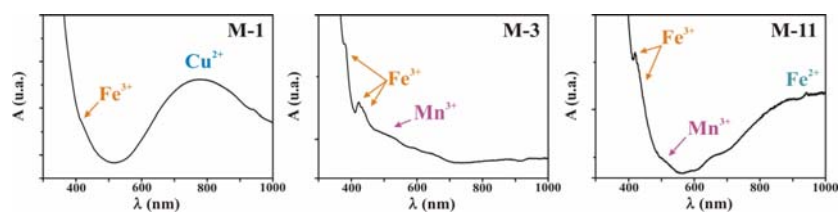


Fig. 3. Espectros UV-VIS-IRP de las muestras: M-1, color verde esmeralda; M-3, ligeramente grisáceo; y M-11, color verde oliva.

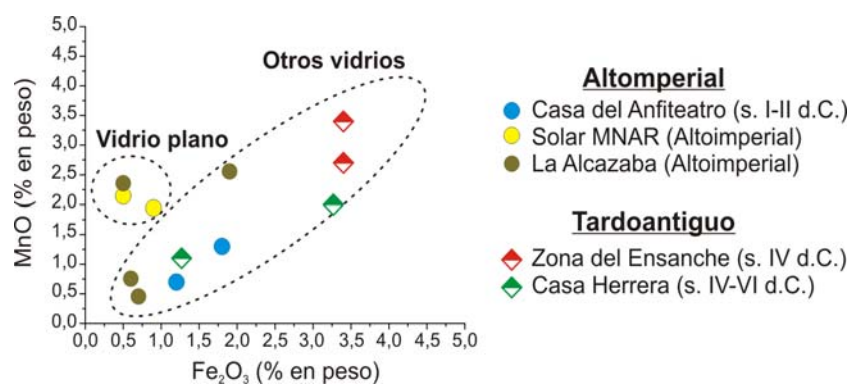


Fig. 4. Representación binaria Fe_2O_3 versus MnO (% en peso).

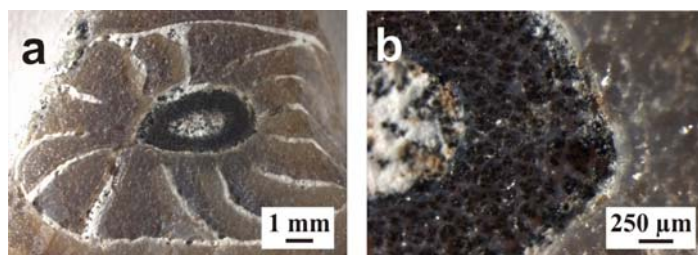


Fig. 5. Imágenes de lupa binocular de la superficie del fragmento M-5, a) motivo completo, b) detalle de los depósitos en la superficie de la zona oscura.

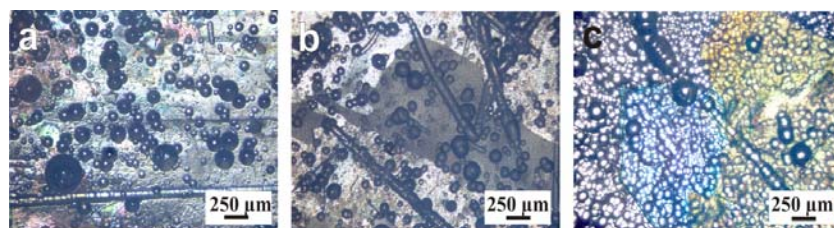


Fig. 6. Imágenes de MO de los cráteres superficiales de las muestras a) M-13, b) M-4 y c) M-3.

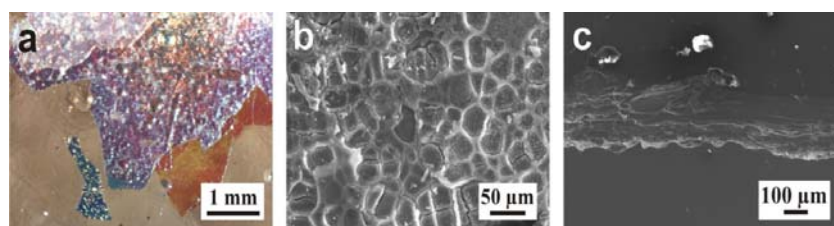


Fig. 7. Imágenes de a) lupa binocular de las capas de irisación de la muestra M-3, b) micrografía de SEM de la capa de irisación irregular de la muestra M-6, c) micrografía de SEM de la capa de irisación en sección transversal de la muestra M-9.

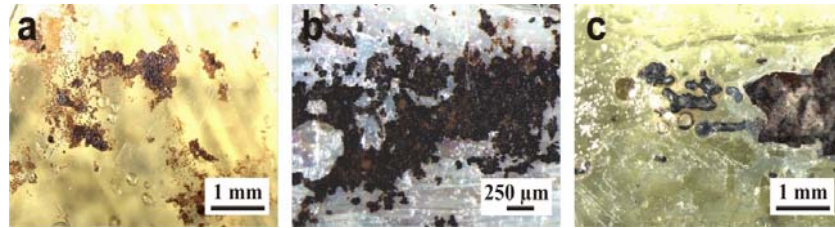


Fig. 8. *Imágenes de lupa binocular de a) los agregados pardos superficiales de la muestra M-10, b) los depósitos oscuros interlaminares de la muestra M-9, c) los depósitos oscuros interlaminares de la muestra M-11.*