

APROXIMACIÓN ARQUEOMÉTRICA A UN CONJUNTO DE VIDRIOS DE LA CIUDAD ROMANA DE *SEGOBRIGA* (SAELICES, CUENCA)

ARCHAEOMETRIC APPROACH OF A SET OF GLASSES FROM THE ROMAN TOWN OF *SEGOBRIGA* (SAELICES, CUENCA)

Alejandro Pinilla Gisbert¹, Manuel García-Heras² y Rosario Cebrián Fernández³

Recibido: 10/05/2022 · Aceptado: 6/07/2022
DOI: <https://doi.org/10.5944/etfi.15.2022.33583>

Resumen

Se ha realizado una aproximación arqueométrica a un conjunto de vidrios romanos procedentes de *Segobriga* (Saelices, Cuenca) con el propósito de conocer sus peculiaridades tecnológicas, las características de las materias primas y su estado de conservación. Mediante el uso de técnicas químico-físicas convencionales (UV-Vis, FRX, MEBC y EDS) se ha determinado que se trata de vidrios de silicato sódico cálcico a los que se aportó natrón mineral como fundente. El material es de gran calidad con respecto a otros vidrios hispanos debido a la selección de arenas ricas en cuarzo y pobres en impurezas de hierro. Además, los vidrieros usaron óxidos de manganeso y de antimonio para decolorar el vidrio. La materia prima procede probablemente del Mediterráneo Oriental y viajó a los talleres occidentales y del interior peninsular. Los vidrios han experimentado una degradación superficial causada por el ataque del agua durante el enterramiento y la acumulación de depósitos ricos en carbonatos.

Palabras clave

Vidrio romano; *Segobriga*; Arqueometría; Mediterráneo Oriental; Alto Imperio; Bajo Imperio; producción; alteraciones postdeposicionales.

1. Ayudante de Investigación en Instituto de Historia (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC); alejandro.pinilla@cchs.cisc.es. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9386-1907>

2. Científico Titular (pendiente de nombramiento Investigador Científico) en Instituto de Historia (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC); manuel.gheras@cchs.cisc.es. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4468-2694>

3. Profesora Titular en la Facultad de Geografía e Historia (Universidad Complutense de Madrid, UCM). marcebri@uclm.es. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5560-1191>

Abstract

An archaeometric approach of a set of Roman glasses from *Segobriga* (Saelices, Cuenca) has been made in order to know their technological peculiarities, the characteristics of raw materials and their state of conservation. Through the use of conventional chemical-physical techniques (UV-Vis, XRF, FESEM and EDS) it has been determined that it deals with soda lime silica glasses to which mineral natron was added as flux. The material is of high quality compared to other glasses from Hispania due to selection of quartz-rich and poor in iron impurities sands. Besides, glassmakers used manganese and antimony oxides to decolorize glass. Raw material probably came from Eastern Mediterranean and was traded to western workshops and inland of the Iberian Peninsula. The glasses have experienced a surface degradation caused by water attack during burial and the accumulation of carbonate-rich deposits.

Keywords

Roman glass; *Segobriga*; Archaeometry; Eastern Mediterranean; Early Roman Empire; Late Roman Empire; production; postdepositional alterations.

.....

1. INTRODUCCIÓN

Las investigaciones arqueológicas sobre vidrio hispano son numerosas, especialmente a partir de la década de los 80 del siglo XX. Estas se pusieron de manifiesto a través de estudios regionales, recopilaciones de colecciones de museos (e.g. Caldera de Castro 1983; Aurrecoechea 1990; Paz y Ortiz 2004; Da Cruz 2009) y trabajos de síntesis a escala peninsular (Price 1981; Sánchez de Prado 2016 y 2018). Estas investigaciones se enfocaron en el desarrollo crono-tipológico de los recipientes de vidrio, su distribución geográfica y su afinidad con otros centros de producción del Mediterráneo. No obstante, los estudios arqueométricos del vidrio en Hispania han sido y todavía siguen siendo escasos a pesar del desarrollo de distintas investigaciones en las últimas décadas.

El uso de técnicas de caracterización arqueométrica en vidrios de yacimientos hispanorromanos está permitiendo conocer, aún a pequeña escala, aspectos relacionados con la producción, los procesos tecnológicos y los mecanismos de alteración de los objetos de vidrio que llegaron o se produjeron en la Península Ibérica (e.g. Carmona *et al.* 2008; Palomar *et al.* 2012; De Juan *et al.* 2019). Sin embargo, aún se desconoce mucho acerca de la afinidad composicional del vidrio hispano con respecto al del resto del Mediterráneo, marcando obstáculos para conocer aspectos como la comercialización o la procedencia de las materias primas. Este vacío en la investigación se hace evidente en el interior peninsular y en concreto en ciudades de gran importancia en la articulación del territorio de la Meseta como *Segobriga* (Saelices, Cuenca), donde las investigaciones arqueométricas sobre vidrio han sido de momento muy escasas (Rincón 1984).

En este artículo se presentan los resultados arqueométricos de una selección de diez muestras de vidrio procedentes de las excavaciones del foro y muralla de *Segobriga* (Figura 1), ciudad de importante pujanza económica en Hispania y proveedora de *lapis specularis* al resto del Imperio (Cebrián 2020a). El conjunto de muestras es reducido ya que este estudio parte de la necesidad de realizar una primera aproximación arqueométrica de una pequeña parte del vidrio hallado en *Segobriga* en el marco de un Trabajo Fin de Máster. El objetivo es realizar un acercamiento a las características y procedencia de las materias primas, la producción y procesos tecnológicos del vidrio a través de la determinación de los cromóforos (especies químicas responsables de la coloración) y de su composición química, comparándolo con otros vidrios de Hispania y del resto del Imperio. Además, se evaluaron el estado de conservación y los mecanismos de alteración que experimentaron los vidrios desde su momento de enterramiento. Esta última evaluación ha permitido poner en relación el estado de conservación con los datos arqueométricos relativos a la durabilidad química de los vidrios estudiados.



FIGURA 1. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DEL YACIMIENTO DE SEGOBRIGA (SAELICES, CUENCA) Y PLANO GENERAL CON LOS PRINCIPALES EDIFICIOS EXCAVADOS DEL ÁREA MONUMENTAL. Planimetría: R. Cebrián

2. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

Las sucesivas campañas de excavación en *Segobriga* han permitido constatar una presencia relevante del vidrio en distintos contextos arqueológicos de la ciudad. Las excavaciones del teatro en los años 60 del siglo XX, bajo la dirección de Almagro Basch, hicieron posible recuperar un conjunto de recipientes de vidrio de distintas tipologías (platos, cuencos, botellas, jarras, ungüentarios, etc.) (Losada y Donoso 1965; Sánchez de Prado 2018: 157-163). Las intervenciones en la necrópolis de incineración septentrional de la ciudad excavada en los años 70 del siglo XX permitieron ampliar el estudio del vidrio, especialmente en forma de urnas cinerarias y ungüentarios que formaban parte de los ajueres funerarios (Almagro Basch 1979).

La frecuente presencia de vasos, cuencos y platos, especialmente en el anfiteatro, indican que la actividad de comer y beber era habitual en el interior de este edificio. Además, la constatación de vidrios bajoimperiales en los edificios de espectáculos de la ciudad demuestra que hubo una continuidad en la ocupación del teatro y anfiteatro, que fueron reutilizados como espacios de viviendas (Sánchez de Prado 2018: 180-181). Otros vidrios publicados abarcan una amplia variedad de objetos como botellas, cubiletes, cuencos, vasos y copas hallados en el lienzo norte de la muralla y la puerta principal (Almagro-Gorbea y Lorio 1989: 34, fig. 6, n° 3; 45, fig. 9, n° 4-5; 84, fig. 33, n° 8-9; 143, fig. 69, n° 1-13; 154, fig. 75, n° 4-5) así como cuencos, platos, ungüentarios, jarras y copas hallados en el entorno de las termas monumentales (Sánchez de Prado 2004: fig. 2, n° 2 y 8-10; fig. 3, n° 2 y II; fig. 4, n° 1-2, 4, 7-8 y 10).

Los vidrios analizados proceden, por una parte, de los trabajos arqueológicos realizados en las campañas de los años 2001 y 2003 en el foro de *Segobriga*

(S-02 a S-04 y S-06 a S-10). El centro cívico se diseñó en época augustea temprana con planta prácticamente cuadrangular como una plaza rodeada de pórticos, presidida por una basílica al este y un templo al oeste. El área abierta del foro fue rodeada por dos galerías columnadas en los lados norte, sur y oeste. En este último, interrumpidas en su zona central por la fachada del templo que presidía la plaza. En cambio, por el este se dispusieron once tramos de escaleras independientes, monumentalizados con *antae* para acoger pedestales de estatuas ecuestres, que sirvieron de acceso directo desde la plaza a la basílica jurídica. Al sur del pórtico meridional se situaron siete estancias idénticas, de planta rectangular, probablemente con funciones comerciales (*tabernae*) en su fase inicial, junto a la *curia* (Cebrián 2020b).



FIGURA 2. VISTA GENERAL DESDE EL OESTE DEL ESPACIO PÚBLICO DE SEGOBRIGA CON INDICACIÓN DEL LUGAR DE PROCEDENCIA DE LAS UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS QUE CONTENÍAN LAS MUESTRAS DE VIDRIO ANALIZADAS EN ESTE TRABAJO. Imagen de dron tomada por J. Miranda

La constatación arqueológica del abandono, ruina, expolio y reocupación del espacio urbano de la ciudad a partir de finales del siglo III y primera mitad de la siguiente centuria supone el punto de inicio del proceso de transformación de *Segobriga* hacia la ciudad tardoantigua. Junto a estructuras de carácter doméstico y artesanal instaladas sobre los restos del foro, se han documentado numerosas evidencias de *spolia* de materiales arquitectónicos, que modificaron sustancialmente la fisonomía inicial del espacio público altoimperial. En este contexto general se sitúan las muestras de vidrio estudiadas, que se hallaron en rellenos de zanjas relacionadas con el expolio de la *curia* y de la esquina suroccidental del pórtico anexo (Figura 2). Los estratos de los que proceden se fechan entre la segunda mitad del siglo IV y el V, estableciéndose la cronología a partir de la presencia de formas tardías de *terra sigillata* hispánica, producciones africanas de *terra sigillata* clara D, de cocina y ánforas, aunque son asimismo numerosos materiales cerámicos del siglo I d.C. Una de estas fosas (UE 7512) se abrió en el ángulo nororiental de la *curia* para el saqueo de la sillería de su construcción, que acabó provocando el hundimiento de sus muros y cubierta hacia finales del siglo IV o inicios del V d.C. De aquí proceden las muestras S-09 y S-10, correspondiendo la primera a un fragmento de vidrio de ventana.

Por lo que respecta a las muestras S-01 y S-05 se hallaron en el año 2001 en sendos niveles de tierra compactada, con fragmentos de teja y restos de carbón, en la excavación del tramo de muralla adosado por el oeste a la estructura de la denominada Puerta Norte (Figura 2). El material arqueológico documentado remite a contextos altoimperiales de época antonina, aunque no es posible precisar su funcionalidad, dado que los trabajos se circunscribieron a áreas muy concretas en el marco de trabajos de restauración del lienzo murario.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS

El conjunto estudiado está formado por fragmentos de recipientes presentes en la vajilla de mesa romana y una placa de vidrio de ventana con cronologías que van desde el siglo I al siglo V d.C. (Tabla 1, Figuras 3 y 4). La selección de los vidrios de *Segobriga* responde a la necesidad de realizar una primera aproximación arqueométrica a un conjunto limitado pero significativo desde el punto de vista crono-tipológico. La selección de vidrios tanto alto como bajoimperiales tiene por interés buscar posibles tendencias en las características de los vidrios segobrigenses, que sirvan para trazar las primeras hipótesis de trabajo analítico sobre este material. Las muestras estudiadas son las siguientes:

- * Muestra S-01. Se corresponde con un borde de cuenco de costillas Isings 3 realizado a molde, una forma muy habitual dentro de la vajilla romana del siglo I d.C. para la presentación de alimentos (Isings 1957: 17-21). El borde está levemente biselado como consecuencia de la práctica de un acabado de pulido al fuego en la parte superior del cuenco. La muestra es de una tonalidad azul clara y presenta depósitos terrosos en la superficie.
- * Muestra S-02. Se corresponde con un borde de botella cilíndrica Isings 51a de vidrio soplado a molde, un recipiente de almacenamiento adecuado para el transporte de líquidos. Este contenedor es muy común en las producciones vidrieras de Europa desde bien entrado el siglo I d.C. hasta el siglo III d.C. (Isings 1957: 67-68). La muestra es de una tonalidad verde y presenta depósitos terrosos en la superficie.
- * Muestra S-03. Se corresponde con un borde de vaso Isings 106b de vidrio soplado al aire, recipiente con una característica base cóncava, cuerpo troncocónico y borde ligeramente engrosado. Se trata de una tipología habitual en las producciones de vidrio romano desde mediados del siglo IV hasta el siglo V d.C. (Isings 1957: 127). La muestra es incolora y presenta depósitos terrosos en la superficie.
- * Muestras S-04 y S-06. Se corresponden con dos bordes de cuenco Isings 116 de vidrio soplado al aire, tipología de poca profundidad y presentes de forma habitual en la vajilla de mesa romana entre los siglos IV y V d.C. (Isings 1957: 143-147). Las muestras son incoloras y presentan tanto capa de irisación como depósitos oscuros y terrosos en la superficie.

Muestra	Inventario	Cronología (siglo)	Espesor (mm)	Color	Observaciones
S-01	01-2767-058	I d.C.	3	Azul claro	Depósitos terrosos en superficie
S-02	01-5281-039	I d.C.	8	Verde	Depósitos terrosos en superficie
S-03	01-5487-008	IV d.C.	1,5	Incoloro	Depósitos terrosos en superficie
S-04	01-5205-106	IV-V d.C.	1	Incoloro	Capa de irisación, depósitos oscuros y terrosos en superficie
S-05	01-2763-047	I d.C.	3	Incoloro	Capa de irisación
S-06	01-5321-025	IV-V d.C.	1	Incoloro	Depósitos oscuros y terrosos en superficie
S-07	03-7554-009	I d.C.	1	Incoloro	Capa de irisación
S-08	03-7463-206	IV d.C.	1	Incoloro	---
S-09	03-7488-101	desde fin I d.C.	3	Incoloro	Capa de irisación y depósitos terrosos en superficie
S-10	03-7511-119	II-III d.C.	< 1	Incoloro	Evidencias de solarizado

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS MUESTRAS DE VIDRIO ESTUDIADAS

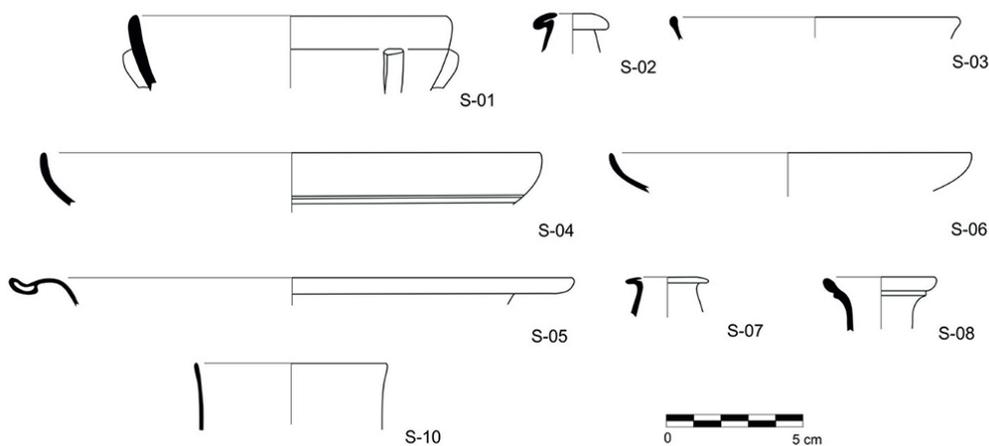


FIGURA 3. DIBUJOS DE LOS RECIPIENTES DE VIDRIO DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

- * Muestra S-05. Se corresponde con un borde y fragmentos de cuenco Isings 43 soplado al aire, recipiente con dos características asas de cordón aplicadas al borde exvasado. Es una producción habitual en las mesas romanas durante el siglo I d.C. y la primera mitad del siglo II d.C. (Isings 1957: 59). La muestra es incolora y presenta capa de iriscación.
- * Muestra S-07. Se corresponde con un borde de botella Isings 16, un recipiente de cuerpo cónico y cuello estrecho habitual del siglo I d.C. adecuado para el servicio de líquidos en la mesa (Isings 1957: 34-35). La muestra es incolora y presenta capa de iriscación.
- * Muestra S-08. Se corresponde con un borde de jarra Isings 12Ib de vidrio soplado, un recipiente presente en las producciones romanas del siglo IV d.C. caracterizado por un cuerpo piriforme, un asa y un cuello estrecho con decoración a base de hilos y también apropiado para servir líquidos (Isings 1957: 152; Sánchez de Prado 1984: 98). La muestra es incolora y no se aprecian a nivel macroscópico capas de alteración o depósitos.

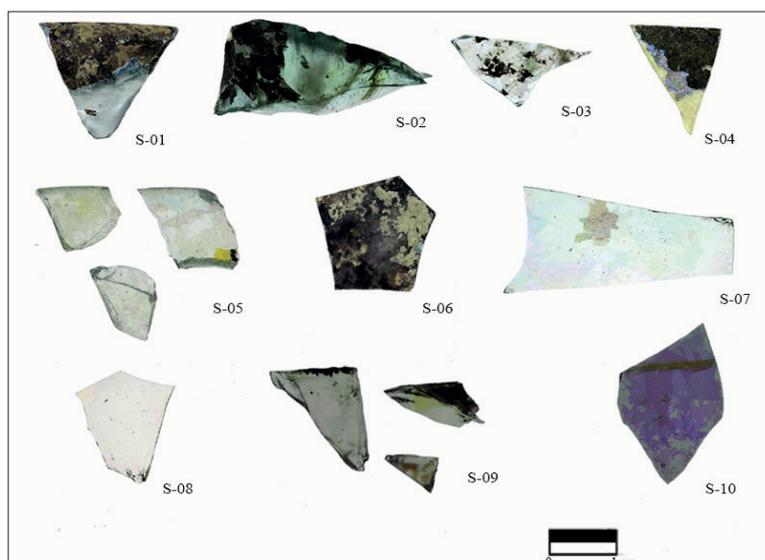


FIGURA 4. FOTOGRAFÍAS CON LUZ TRANSMITIDA Y REFLEJADA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

- * Muestra S-09. Se corresponde con un borde y fragmentos de vidrio de ventana fundido por colado. La muestra es incolora y presenta tanto capa de irisación como depósitos terrosos en la superficie.
- * Muestra S-10. Se corresponde con un fragmento de la fina copa Isings 86 de vidrio soplado al aire, caracterizada por un pie acampanado, cuerpo cilíndrico y decoración con fino hilo horizontal bajo el borde. Es un recipiente adecuado para beber y es particularmente habitual en los talleres renanos de los siglos II y III d.C. (Isings 1957: 103). La muestra es incolora y presenta evidencias de haber experimentado un fenómeno de solarización como consecuencia de su exposición a la radiación solar.

4. TÉCNICAS Y METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Las muestras se observaron y analizaron utilizando las siguientes técnicas de caracterización arqueométrica: espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) y microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDS).

Las especies químicas responsables de aportar color a los vidrios, conocidas como cromóforos, se determinaron mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) con un equipo Ocean Optics HR 4000 CG. Los fragmentos de las muestras estudiadas se desbastaron mediante pulido a espejo con partículas de óxido de cerio en suspensión hasta conseguir una lámina planoparalela de aproximadamente 1 mm de espesor.

La composición química elemental de las muestras se determinó mediante FRX con un equipo PANalytical modelo Magi-X, de dispersión de longitudes de onda, provisto de un tubo de rayos X de ánodo de rodio de 2,4 kW. Las determinaciones analíticas semicuantitativas se realizaron mediante el programa informático IQ⁺ (PANalytical), basado en patrones fundamentales de óxidos sintéticos y minerales naturales bien caracterizados. Las muestras se analizaron en polvo preparado en forma de perla. Las perlas se obtuvieron por fusión a 1100° C de una mezcla homogénea de 0,3 g del vidrio en polvo molido en mortero y mano de ágata con 5,5 g de borato de litio (Li₂B₄O₇), empleando una perladora Perl'X3 de Philips. Las muestras S-04, S-06, S-08 y S-10 no pudieron analizarse por FRX debido a que los fragmentos no ofrecían un tamaño suficiente como para obtener una muestra en polvo. La calidad de los datos analíticos se verificó con dos patrones de vidrio certificados de referencia de la *Society of Glass Technology* (Sheffield, Reino Unido): Patrón de vidrio núm. 7 (vidrio de silicato sódico cálcico) y Patrón de vidrio núm. 10 (vidrio de silicato sódico cálcico ámbar). El error o coeficiente de variación para los óxidos mayoritarios varía en torno a 0,30 % para SiO₂, 0,40 % para Na₂O, y aproximadamente 1,00 % para CaO; mientras que para los óxidos minoritarios el error se sitúa en torno a 0,50 % para Al₂O₃, 3,50 % para K₂O, entre 10,00-10,50 % para MgO y cerca de 12,00 % para Fe₂O₃ y TiO₂. El error para PbO se encuentra por debajo del 2,00 %, mientras que para Cl⁻ y para SO₃ se halla entre 2,00 y 3,00 %.

Otros óxidos como MnO y Sb_2O_3 , no cubiertos por los patrones mencionados pero medidos de forma rutinaria por el sistema FRX utilizado, muestran coeficientes de variación inferiores a ~8,00 y 10,00 %, respectivamente.

Se realizó una exploración estadística de la composición química del vidrio de *Segobriga* comparándolo con la información composicional de otros vidrios ya conocidos de Hispania y del Imperio. Mediante diagramas binarios y ternarios se pretende rastrear la afinidad de las muestras de *Segobriga* con distintos grupos composicionales de vidrio romano ya conocidos y elaborar hipótesis acerca de la posible procedencia de las materias primas.

La observación de las muestras mediante MEBEC se llevó a cabo tanto en superficie como en sección transversal, embutiendo las muestras en probetas con una resina epoxi que posteriormente se pulió a espejo con una suspensión acuosa de óxido de cerio. Las muestras se recubrieron con una delgada capa de grafito como medio conductor con un vaporizador JEOL JEE4b. Se llevó a cabo con un equipo de cátodo frío Hitachi S-4800, trabajando con tensiones de aceleración de 15 kV. Las micrografías se obtuvieron con modo de electrones retrodispersados (BSE). Los microanálisis por EDS se realizaron con un espectrómetro Oxford X-Max de 20 mm² con resolución de 125 eV (Mn $K\alpha$) acoplado al microscopio mencionado. La composición química de las muestras S-04, S-06, S-08 y S-10, que no pudo obtenerse mediante FRX, se estimó a partir del promedio de tres medidas realizadas en las secciones sobre áreas del cuerpo de vidrio limpio para evitar las capas externas de alteración del material. El sistema EDS empleado se calibra de forma rutinaria usando metales puros y patrones sintéticos. No obstante, la calidad de los datos se verificó además con los patrones de vidrio certificados de referencia mencionados anteriormente para FRX. El error o coeficiente de variación para los óxidos mayoritarios se sitúa en torno a 0,20 % para SiO_2 , entre 0,79 y 0,95 % para Na_2O , y entre 1,63 y 2,08 % para CaO; mientras que para los óxidos minoritarios varía entre 6,09 y 10,69 % para MgO, entre 9,91 y 11,78 % para K_2O , entre 6,50 y 11,55 % para Al_2O_3 y sobre 11,50 % para Fe_2O_3 . Otros óxidos como PbO o MnO, no cubiertos por los patrones mencionados, se miden rutinariamente con el sistema EDS, y muestran coeficientes de variación inferiores a 1,00 % para PbO y en torno a 8,00 % para MnO y Sb_2O_3 . El error para Cl⁻ se sitúa alrededor de 5,50 %.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. DETERMINACIÓN DE CROMÓFOROS

Los cromóforos identificados mediante espectrofotometría UV-Vis corresponden al par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, presente en todas las muestras incoloras y de tonalidad natural analizadas por esta técnica (S-01, S-02, S-03, S-05, S-07 y S-09). La absorción del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ indica la presencia de óxido de hierro en los vidrios procedente de las impurezas contenidas en las propias arenas empleadas para la elaboración del material. Estos óxidos son los responsables de aportar una tonalidad residual azulada

o verdosa en las muestras S-01 y S-02 (Fernández Navarro 2003: 302), mientras que no se expresan cromáticamente en el resto de vidrios incoloros.

Las mayores intensidades de absorbancia del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se registraron en los espectros de las muestras S-01, de tonalidad azulada, y S-02, de tonalidad verde. La tonalidad azulada residual de la muestra S-01 (Figura 5A) se debe a una dominancia cromática de los iones ferrosos Fe^{2+} responsables de la tonalidad azul, con una banda en torno a los 940-950 nm, frente a los iones férricos Fe^{3+} responsables de impartir una tonalidad amarillenta, visible en una banda de menor intensidad en torno a 380 nm.

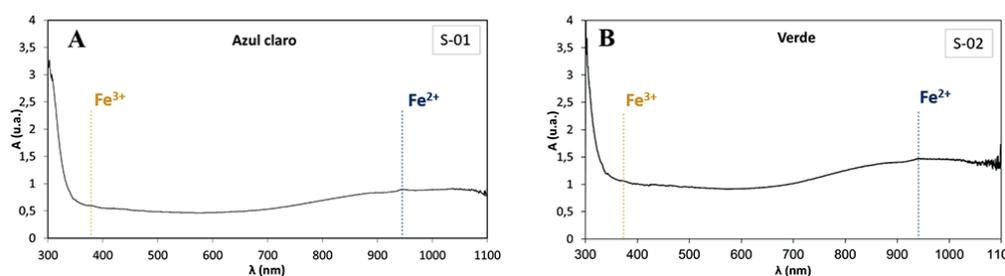


FIGURA 5. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE LOS DOS VIDRIOS DE TONALIDAD NATURAL. A) MUESTRA S-01; B) MUESTRA S-02

El tono verde de la muestra S-02 (Figura 5B) se debe a una combinación cromática del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Esta se da entre los colores azules aportados por los iones Fe^{2+} , visibles en la banda de absorción en torno a los 940-950 nm, y los colores amarillos aportados por los iones Fe^{3+} , cuyo máximo característico en la banda se sitúa en 380 nm y tiene una intensidad de absorbancia menor.

En las muestras incoloras analizadas (S-03, S-05, S-07 y S-09) la señal de las bandas de absorción del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es más débil, no siendo suficiente para la expresión cromática de tonalidades verdes o azuladas. La propiedad incolora de estas muestras se puede deber a la escasa presencia de iones de hierro en la composición del vidrio o bien al posible uso de agentes decolorantes, cuestión que se abordará posteriormente.

5.2. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL

La composición química elemental se obtuvo mediante FRX en seis de las muestras, mientras que en las cuatro restantes se obtuvo mediante EDS debido a que el tamaño de estos cuatro fragmentos no era suficiente para obtener una muestra en polvo (Tabla 2). Algunos de los óxidos presentes en la tabla no se han detectado en ciertas muestras mediante estas técnicas instrumentales ya que, o bien sus concentraciones relativas son tan pequeñas que escapan al límite de detección de los equipos analíticos, o bien las muestras estudiadas no los contienen. Los resultados indican que todos son vidrios de silicato sódico cálcico habituales en época romana y con unas concentraciones relativas bastante homogéneas. El diagrama ternario (Figura 6A) evidencia un elevado grado de homogeneidad entre las muestras atendiendo a los contenidos relativos de vitrificantes (SiO_2), fundentes

(Na₂O y K₂O) y otros óxidos (MgO, CaO, Al₂O₃, MnO y Fe₂O₃). No obstante, se pueden apreciar algunas variaciones:

- * Las muestras S-05, S-08 y S-10 tienen un contenido más elevado de fundentes con respecto al resto de vidrios estudiados.
- * Las muestras del siglo I d.C. S-01, S-02 y S-07 contienen unas concentraciones relativas intermedias de los distintos óxidos con respecto al resto de vidrios estudiados.
- * Las muestras bajoimperiales S-04 y S-06 y el vidrio de ventana S-09 tienen menores concentraciones de SiO₂ con respecto al resto de vidrios estudiados.
- * La muestra S-03 tiene unas concentraciones muy bajas de fundentes con respecto al resto de vidrios estudiados.

En comparación con otros vidrios hispanorromanos ya publicados (Figura 6B), los vidrios de *Segobriga* son de gran calidad, ya que contienen mayor concentración relativa de vitrificantes y menor de fundentes alcalinos que otros vidrios de la Meseta como Dehesa de la Oliva (Carmona *et al.* 2008: 322), Cubas de la Sagra (Agua *et al.* 2015: 62), *Augusta Emerita* (Palomar *et al.* 2012: 202) y de algunos ámbitos de la Bética como Casa del Obispo (Jurado y Domínguez-Bella 2004: Tabla I). Por su parte, existe una similitud composicional con los vidrios de *Pax Iulia* (Beja, Portugal) (Schiavon *et al.* 2012: 980) y los paneles de ventana de Cortalago (Huelva) y Santa Rosa (Córdoba) (Velo 2019: 440-444). Estas características confieren al vidrio una mayor resistencia a la meteorización y a los ataques mecánicos y químicos que pueden experimentar.

Muestra	Cronología (siglos)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	PbO	Análisis
S-01	I d.C.	15,31	0,31	2,44	71,84	0,13	0,11	1,02	0,49	7,55	0,44	0,36	---	---	FRX
S-07	I d.C.	14,81	0,44	2,26	71,16	0,17	---	1,19	0,68	7,89	0,95	0,45	---	---	FRX
S-02	I d.C.	15,72	0,40	2,62	70,28	0,18	0,15	1,10	0,61	7,91	0,28	0,49	0,17	0,08	FRX
S-05	I d.C.	18,32	0,39	1,88	68,67	---	0,31	1,49	0,39	5,89	---	0,31	2,35	---	FRX
S-09	desde finales I d.C.	16,50	0,45	2,43	68,37	0,11	0,31	1,00	0,55	8,35	1,52	0,39	---	---	FRX
S-10	II-III d.C.	17,90	0,40	1,42	73,18	0,07	0,23	1,37	0,46	5,18	0,17	0,44	---	---	EDS
S-03	IV d.C.	13,10	0,42	2,70	73,70	---	---	1,19	0,72	6,40	---	0,60	---	1,17	FRX
S-08	IV d.C.	18,02	0,44	1,91	71,92	0,03	0,18	1,32	0,52	6,32	0,09	0,63	---	---	EDS
S-04	IV-V d.C.	16,31	1,29	2,20	68,92	---	0,30	0,89	0,72	7,94	1,74	0,86	---	---	EDS
S-06	IV-V d.C.	15,57	1,06	2,35	67,88	0,32	0,46	0,87	0,82	7,99	1,78	1,19	---	---	EDS
--- No determinado															

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS VIDRIOS DE SEGOBRIGA OBTENIDA POR FRX Y EDS (% EN PESO). MUESTRAS ORDENADAS CRONOLÓGICAMENTE

Las elevadas concentraciones de SiO₂ en las muestras de *Segobriga* (en un intervalo entre 67,9 y 73,7 % en peso) y las concentraciones variables de Al₂O₃ (en un intervalo entre 1,4 y 2,7 % en peso), que cumplen su función como vitrificantes en la red del vidrio, evidencian que se usaron unas arenas ricas en cuarzo con cantidades moderadas de alúmina presentes en minerales como el feldespato o el piroxeno. Además, las concentraciones de sílice son superiores a gran parte de los vidrios del ámbito peninsular representados en la gráfica (Figura 6B). El CaO presente en los vidrios de *Segobriga* (en un intervalo entre 5,2 y 8,35 % en peso) actúa como estabilizante

de la red del vidrio y pudo ser aportado a la mezcla vitrificable a partir de restos de conchas marinas, de minerales de carbonato cálcico presentes en las arenas o quizás fue añadido artificialmente por el vidriero.

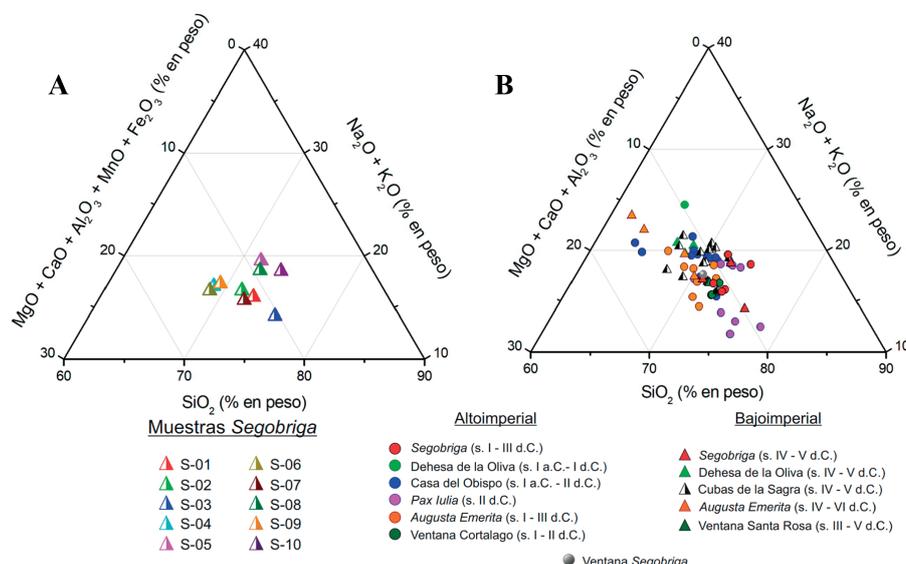


FIGURA 6. A) DIAGRAMA TERNARIO DE LAS CONCENTRACIONES RELATIVAS DE SiO₂ - Na₂O + K₂O - MgO + CaO + Al₂O₃ + MnO + Fe₂O₃ (% EN PESO) DE LOS VIDRIOS DE SEGOBRIGA; B) DIAGRAMA TERNARIO DE LAS CONCENTRACIONES RELATIVAS DE SiO₂ - Na₂O + K₂O - MgO + CaO + Al₂O₃ (% EN PESO) DE LOS VIDRIOS DE SEGOBRIGA Y OTROS VIDRIOS HISPANOS. DATOS NORMALIZADOS A 100 % EN PESO

Las concentraciones de Na₂O, añadido como fundente, son razonables en relación a los contenidos de sílice y son equiparables a otros vidrios hispanos como los paneles de ventana de Cortalago y Santa Rosa en la Bética, así como los vidrios altoimperiales de *Augusta Emerita*. No obstante, los porcentajes de óxidos alcalinos son menores con respecto a vidrios de la Meseta como los de Cubas de la Sagra y Dehesa de la Oliva, y otros de la Bética como los de Casa del Obispo (Figura 6B). La muestra S-03 presenta una menor concentración de fundentes (13,10 % en peso de Na₂O). Unido a unos elevados porcentajes de sílice y alúmina, se infiere que debieron ser necesarias unas temperaturas más elevadas para poder fundir y trabajar este vidrio (Carmona *et al.* 2008: 323).

Estos fundentes se aportaron al vidrio empleando natrón mineral, tal como se deduce de las concentraciones relativas moderadas de las impurezas de MgO y K₂O en todos los vidrios, inferiores a 1,5 y 1 % en peso, respectivamente. El Na₂O pudo extraerse de los lagos de *Wadi el-Natrun* (El Valle del Natrón) en el Bajo Egipto, uno de los principales proveedores de sodio mineral en época romana (Shortland *et al.* 2006: 521). Este mineral se incluía a la mezcla vitrificable para disminuir el punto de fusión de los vidrios.

Junto al MgO y el K₂O, los vidrios de *Segobriga* incorporan otros óxidos que se añadían en forma de impurezas o aditivos secundarios de las propias arenas, del natrón mineral o de la fuente de óxido de calcio. Son evidentes en el Cl⁻, P₂O₅ y SO₃, con concentraciones residuales que no superan en ningún caso 1,5 % en peso. Los contenidos de Fe₂O₃ se encuentran generalmente por debajo de 1 % en peso, a

excepción de la muestra S-06 que los supera ligeramente (1,2 % en peso). Los óxidos de hierro en concentraciones residuales son un indicio de que fueron aportados al vidrio mediante impurezas presentes en las propias arenas en forma de minerales ricos en este metal pesado, como es el caso de la magnetita (Aerts et al., 2003, 664). Estas concentraciones relativas de Fe_2O_3 coinciden con las débiles señales de los iones férricos y ferrosos en los datos de espectrofotometría UV-Vis. En consecuencia, las elevadas concentraciones de SiO_2 y los contenidos generalmente bajos de Fe_2O_3 sugieren que las arenas utilizadas como fuente de sílice eran de gran pureza, dando lugar a un vidrio de gran calidad.

A diferencia del resto de muestras estudiadas, los cuencos bajoimperiales S-04 y S-06 tienen unos porcentajes relevantes de aditivos secundarios, impurezas y contaminantes: los contenidos de MgO y K_2O son relativamente elevados para ser vidrios de base natrón (MgO en 1,1-1,3 % en peso y K_2O en 0,7-0,8 % en peso), los porcentajes de SO_3 son elevados (0,3 y 0,5 % en peso, respectivamente) y tienen unas concentraciones de impurezas de hierro algo mayores al resto del conjunto (0,9 y 1,2 % en peso, respectivamente), lo que evidencia una menor calidad del producto final. Estos óxidos pudieron aportarse de forma accidental a la producción final como contaminantes durante la quema de combustible en el horno de refundición (Freestone 2015: 30) y ser producto de la mezcla de vidrios durante el proceso del reciclado, actividad habitual en la producción de vidrio romano.

Destacan los elevados porcentajes de PbO en la muestra S-03 (1,17 % en peso), una concentración que no es común encontrarla en vidrios romanos transparentes e incoloros tanto del Alto como del Bajo Imperio. Estos contenidos anómalos en la muestra pueden deberse a una elevada aportación de impurezas de plomo procedente de las materias primas del vidrio. No obstante, la concentración de PbO en la muestra S-02 (0,08 % en peso) se ajusta a los porcentajes habituales propios de las impurezas de plomo en el vidrio romano.

Las concentraciones relativas de MnO en algunas de las muestras de Segobriga ponen de manifiesto el uso de este óxido como decolorante para enmascarar las tonalidades verde-azuladas residuales aportadas por las impurezas de hierro. Las muestras altoimperiales S-01 y S-07, las bajoimperiales S-04 y S-06 y el vidrio de ventana S-09 contienen unas concentraciones de MnO por encima de las de Fe_2O_3 , por lo que fueron cantidades probablemente añadidas intencionalmente por el vidriero como decolorante, a través de aportaciones de minerales como la pirolusita o la rodocrosita. Destaca la alta concentración de MnO en el vidrio de ventana S-09 (1,52 % en peso) en relación a las impurezas de hierro (0,39 % en peso), debido probablemente al deseo del vidriero de asegurar la decoloración del panel. Esta relación de elevados porcentajes de MnO con respecto a los de Fe_2O_3 es habitual encontrarla en otros vidrios de ventana del ámbito hispano como los de la Bética (Velo 2019: 334 y 344). La decoloración con MnO, conocido popularmente como *jabón de vidriero* (García-Heras et al. 2012: 86), es un proceso frecuente en el mundo romano desde el Alto hasta el Bajo Imperio (De Juan y Schibille 2017a: 200).

El cuenco altoimperial S-05 presenta unos contenidos relevantes de Sb_2O_3 (2,35 % en peso), empleado como decolorante y añadido a la mezcla vitrificable en forma de minerales como la estibina o la antimonia (Jackson 2005: 764). Es otro método

de decoloración muy presente en el mundo romano junto al MnO, especialmente en vidrios de los siglos II y III d.C.

5.3. ESTUDIO COMPARATIVO CON VIDRIOS MEDITERRÁNEOS

La exploración estadística mediante diagramas binarios (Figuras 7 y 8) ha permitido rastrear las afinidades composicionales entre los vidrios de *Segobriga* y otros vidrios romanos de base natrón. Estos últimos pertenecen a grupos composicionales bien conocidos y donde la procedencia de materias primas está relativamente bien definida.

En este estudio exploratorio las muestras se han puesto en relación con los siguientes grupos composicionales:

- * *High-Sb*: grupo de vidrios decolorados con óxido de antimonio presente en las producciones de vidrio en Hispania entre los siglos I y III d.C. (De Juan y Schibille 2017a: 198 y 200). Las arenas empleadas suelen ser de gran calidad y los vidrios contienen elevadas concentraciones de Na₂O y bajas de CaO, Fe₂O₃ y Al₂O₃ (Jackson y Paynter 2016: 70 y 73). Aunque no está claro el origen de sus materias primas, algunos autores sugieren que la producción primaria de los vidrios procede de Egipto (Rosenow y Rehren 2014). De este grupo se han seleccionado vidrios altoimperiales procedentes de *York*, *Mancetter* y *Leicester* pertenecientes al Grupo 1A de Jackson (2005, 778) y de *Canton Ticino* (Suiza) (Arletti *et al.* 2008: 614).
- * *Rom-Mn*: grupo de vidrios decolorados con óxido de manganeso presente en las producciones tanto del Alto como del Bajo Imperio y ampliamente documentado en Hispania en el Levante peninsular (García-Heras *et al.* 2007), la Meseta central (Agua *et al.* 2015), el noroeste peninsular (Da Cruz 2009, I: 40 y ss.) y *Augusta Emerita* (Palomar *et al.* 2012). La procedencia y producción primaria de estos vidrios suele situarse en los talleres de la región sirio-palestina. De este grupo se han seleccionado muestras de vidrio bajoimperiales procedentes de la Necrópolis de *Yasmina* (Cartago) con elevadas (*High Mn*) y moderadas (*Low Mn*) concentraciones de óxido de manganeso (Schibille *et al.* 2017: 1228).
- * *Levantine I*: grupo de vidrios tardíos (siglo IV d.C. en adelante) que tiene una similitud composicional con *Rom-Mn*. Es un conjunto que se encuentra especialmente en el Mediterráneo Oriental, Italia y Reino Unido. En Hispania aún se desconoce mucho este grupo, presente en algunos vidrios de Ciudad de Vascos (Toledo) (De Juan y Schibille 2017b) y *Tarraco* (Rius *et al.* 1989). Los vidrios *Levantine I* suelen presentar unos porcentajes elevados de CaO, Al₂O₃ y menores de Na₂O, Fe₂O₃ y TiO₂ (Gliozzo *et al.* 2012: 624). Su producción primaria tuvo lugar en los centros vidrieros de la costa sirio-palestina. De este grupo se han seleccionado vidrios bajoimperiales hallados en *Jalame* (Galilea) (Brill 1999, II: 71 y 73) y otros procedentes de Francia y el Líbano conocidos como Grupo 3.1 en el artículo que los estudia (Foy *et al.* 2003: 72).

- * *Roman “naturally” coloured blue-green and yellow glasses o RBGY 2*: grupo de vidrios de tonalidad verde azulada, amarillenta o incolora con composición semejante a *Levantine I*, aunque con concentraciones inferiores de Na_2O , CaO , Al_2O_3 y MnO . La producción primaria pudo también tener lugar en la costa sirio-palestina. De este grupo se han seleccionado vidrios altoimperiales procedentes de *Augusta Praetoria* (Aosta, Italia), identificados como Grupo C en el artículo que los estudia (Mirti *et al.* 1993: 237) y vidrios bajoimperiales procedentes de *Thamusida* (Rabat, Marruecos) (Gliozzo *et al.* 2012: 616).
- * *High iron, manganese and titanium o HIMT*: grupo de vidrios tardíos (siglo IV d.C. en adelante) con unos porcentajes elevados de Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 . Está presente de forma amplia en el Mediterráneo, incluyendo las distintas regiones hispanas (*e.g.* Gómez-Tubío *et al.* 2006; Navarro 2010; Palomar *et al.* 2012). Este grupo de vidrios procede de Egipto, como sugieren los estudios isotópicos llevados a cabo (Schibille *et al.* 2017: 1224). De este grupo se han seleccionado vidrios bajoimperiales y tardíos hallados en Cartago (Freestone 1994) y otros procedentes de Francia y Egipto e identificados como Grupo 1 en el artículo que los estudia (Foy *et al.* 2003: 83).
- * *High iron, manganese and titanium 2 o HIMT 2 o Foy-2*: grupo de vidrios con concentraciones menores de Fe_2O_3 , MnO y TiO_2 con respecto al grupo anterior. Está presente en yacimientos de Francia, Reino Unido y el Mediterráneo Oriental. Son vidrios que suelen contener unos porcentajes relevantes de aditivos secundarios incorporados en el proceso de reciclado y su procedencia es aún desconocida, aunque probablemente se sitúa en el Mediterráneo Oriental (Schibille *et al.* 2017: 1233). De este grupo se han seleccionado vidrios tardoantiguos y altomedievales procedentes de Francia e identificados como Grupo 2.1 en el artículo que los estudia (Foy *et al.* 2003: 84) (*Foy-2*).
- * Otros vidrios: se incluyen vidrios no adscritos a grupos composicionales conocidos procedentes de *Aquileia* (Arletti *et al.* 2008: 615), importante centro vidriero del Mediterráneo Occidental, y fechados entre los siglos I y IV d.C.

Los análisis estadísticos mediante diagramas binarios evidencian una afinidad composicional clara entre distintos subgrupos de vidrios de *Segobriga* y los grupos de referencia anteriormente descritos. Las muestras del siglo I d.C. S-01, S-02 y S-07 pertenecen a vidrios cuyas arenas son muy ricas en sílice, contienen una elevada concentración relativa de CaO y una baja concentración de fundentes y MgO . Los diagramas binarios $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ y MgO-CaO (Figuras 7A y 8A) indican que estos vidrios tienen una gran afinidad composicional con el grupo de tonalidad natural *RBGY 2*, aunque S-07 presente una mayor concentración relativa de MnO (Tabla 2 y Figura 8B).

El vidrio de ventana S-09, con elevadas concentraciones relativas de CaO y MnO , guarda una afinidad composicional evidente con los grupos *Levantine I* y *RBGY 2* como así se observa en los diagramas $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ y MgO-CaO (Figuras 7A, 7B y 8A). Sus concentraciones relativas de SiO_2 son algo menores y sus concentraciones de fundentes y CaO son mayores con respecto a las muestras

primarios localizados en Egipto. Además, el fácil acceso de los vidrieros egipcios al natrón mineral del Bajo Egipto puede explicar que las muestras contengan unas elevadas concentraciones de Na_2O . Las tipologías de las muestras S-08 y S-10 son muy populares en el Mediterráneo Occidental (Sánchez de Prado 1984: 98 y 2016: 501-506 y 555), por lo que los productos finales pudieron elaborarse en talleres secundarios de las provincias occidentales a partir de vidrio en bruto egipcio.

A pesar de que los cuencos bajoimperiales S-04 y S-06 tienen unas proporciones de $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ y de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ similares a los grupos de vidrios levantinos (Figura 7), las elevadas concentraciones relativas de impurezas como MgO , Fe_2O_3 y MnO sugieren una proximidad a la composición del grupo *Foy-2*, que se evidencia en el diagrama $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 8B). Se desconoce la procedencia de este grupo composicional afín a *HIMT*, por lo que no se pueden extraer conclusiones claras acerca del origen de estas muestras. Por su cronología bajoimperial y las evidencias de uso de vidrio reciclado, es posible que estos cuencos se elaboraran en talleres secundarios de Hispania con fragmentos de vidrio procedentes del Mediterráneo Oriental.

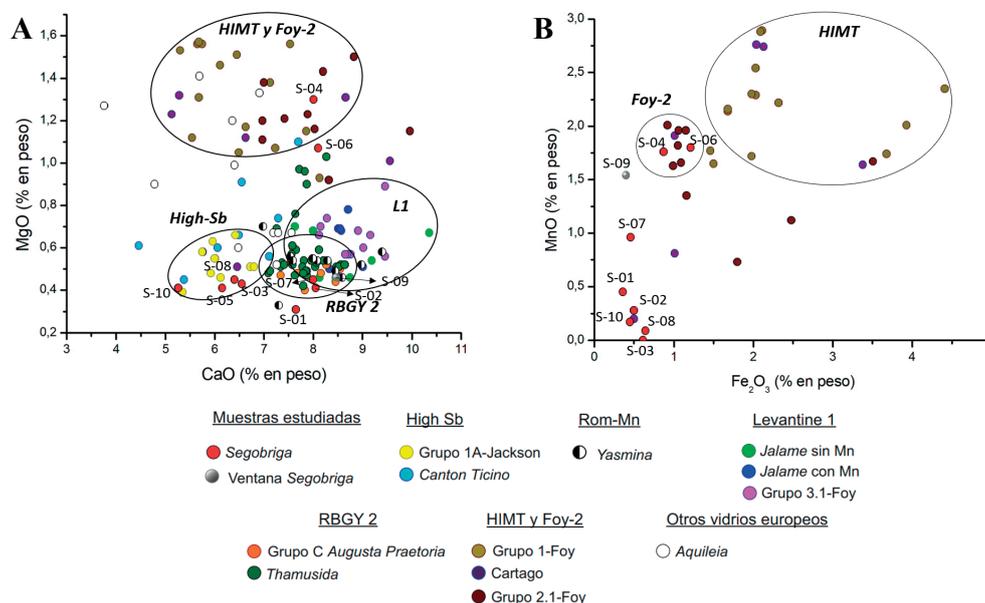


FIGURA 8. A) DIAGRAMA BINARIO DE LAS CONCENTRACIONES RELATIVAS DE MgO-CAO (% EN PESO) DE LAS MUESTRAS DE SEGOBRIGA Y OTROS EJEMPLOS A LO LARGO DEL IMPERIO. DATOS NORMALIZADOS A 100 % EN PESO; B) DIAGRAMA BINARIO DE LAS CONCENTRACIONES RELATIVAS DE $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ (% EN PESO) DE LAS MUESTRAS DE SEGOBRIGA Y OTROS EJEMPLOS DE LOS GRUPOS HIMT Y FOY-2. DATOS NORMALIZADOS A 100 % EN PESO

La composición química del vaso bajoimperial S-03, con unas concentraciones muy elevadas de SiO_2 (Figura 7A), no se ajusta a un grupo composicional en particular según el estudio estadístico realizado. Además, si bien es un vidrio con una tipología bajoimperial, presenta similitudes composicionales con los vidrios altoimperiales de *Segobriga*, de mayor calidad en su producción. Por todo ello, es difícil de rastrear el origen de dicha muestra a través del estudio estadístico realizado.

5.4. MECANISMOS DE ALTERACIÓN

Los vidrios de silicato sódico cálcico se caracterizan por tener una elevada resistencia química con respecto a vidrios de otras familias como los potásico cálcicos. No obstante, los vidrios romanos no están exentos de patologías y alteraciones, especialmente cuando han permanecido en un medio de enterramiento durante largo tiempo.

En líneas generales, todos los vidrios estudiados mediante MEBEC-EDS presentaron patologías que son comunes en vidrios arqueológicos. Las muestras S-01, S-02 y S-09 se observaron y microanalizaron en superficie, mientras que las muestras S-04, S-06, S-08 y S-10 se hicieron en sección transversal.

En la superficie de los vidrios se han detectado picaduras y cráteres producto del ataque focalizado del agua presente en el medio de enterramiento. El resultado de este contacto continuo con el agua es la formación de una red de picaduras organizadas en celdas de abeja, tal como se identifica en la micrografía de la superficie de la muestra S-09 (Figura 9A, zona 1). Este fenómeno de alteración es visible también en la imagen de la sección transversal de la muestra S-04 (Figura 9B, zona 1), donde se puede observar una superficie degradada e irregular resultado de una alteración desigual en los distintos puntos de la superficie. Con la formación de estas picaduras el proceso de corrosión se acelera y facilita la penetración de las moléculas de agua a las capas más internas para continuar el ataque hidrolítico (Fernández Navarro 2003: 541-542; Palomar 2013: 24).

La interacción del vidrio con el terreno húmedo del yacimiento ha provocado la formación de unas finas capas de gel de sílice superpuestas en láminas por encima del vidrio inalterado. El agua se fija a la superficie del vidrio mediante puentes de hidrógeno en forma de finas películas (Fernández Navarro 2003: 536; Palomar 2013: 4; Velo 2019: 358). El ataque provoca un intercambio iónico entre los iones alcalinos del vidrio y los iones H^+ del agua, provocando la extracción de los iones Na^+ de la superficie. De este modo, se produce un fenómeno de desalcalinización superficial y un enriquecimiento relativo de las concentraciones de los óxidos formadores de red (SiO_2 y Al_2O_3). La superposición de estas finas capas provoca las características irisaciones en la pátina del vidrio debido a la refracción de la luz (Palomar 2013: 23-24). Estas habituales capas de alteración del vidrio suelen actuar como protectoras de la superficie del vidrio, ya que evita la penetración del agua y la continuidad del ataque hidrolítico (Hench 1982: C9-628).

La formación de las capas de gel de sílice queda patente en la micrografía de la superficie de la muestra S-09 (Figura 9A, zona 1), donde se identifica una capa superficial afectada por líneas de fisura y descamaciones. Los microanálisis EDS demuestran que se ha producido una desalcalinización superficial, con una disminución casi completa de las concentraciones de Na_2O y CaO (0,3 y 1,4 % en peso, respectivamente) y un aumento de la concentración relativa de SiO_2 y Al_2O_3 (77,5 y 9,2 % en peso, respectivamente). En la micrografía de la sección transversal de la muestra S-04 (Figura 9B, zona 2) se observa que las capas de gel de sílice se han desprendido del cuerpo vítreo y son de un considerable espesor (máximo de unos 80 μm), producto de la presencia continuada de agua en el sedimento y la

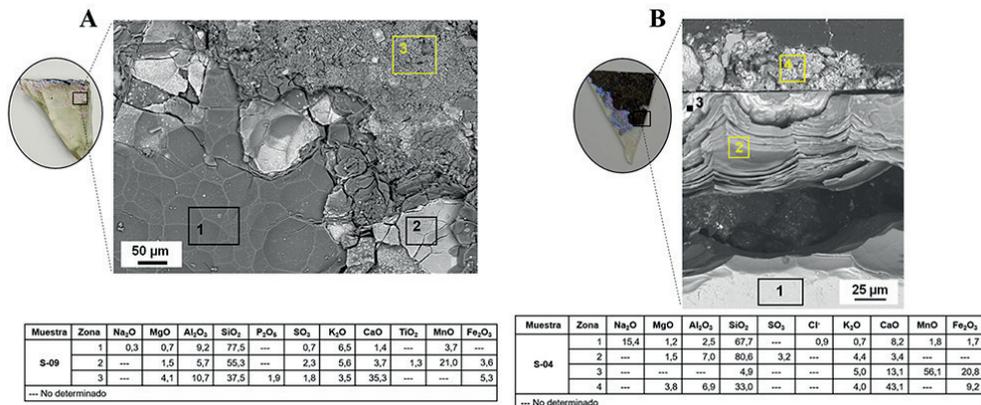


FIGURA 9. MICROGRAFÍAS DE MEBEC Y RESULTADOS DE LOS MICROANÁLISIS EDS (% EN PESO). A) SUPERFICIE DE LA MUESTRA S-09; B) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA S-04

menor estabilidad química del cuenco bajoimperial. Su morfología es accidentada y hemisférica, producto de un avance irregular del proceso de degradación y un ataque desigual del agua (Silvestri *et al.* 2005: 1342). Los microanálisis EDS indican que se ha producido una desalcalinización superficial en estas capas, con una completa o casi completa desaparición de la concentración de Na₂O y un enriquecimiento relativo de SiO₂ (80,6 % en peso) y de Al₂O₃ (7,0 % en peso).

En algunos de los vidrios estudiados se han formado unos depósitos oscuros en la superficie que son ricos en MnO y Fe₂O₃. En estado reducido el manganeso (Mn²⁺) y el hierro (Fe²⁺) aportan al vidrio un tono amarillo débil/incoloro y azulado, respectivamente. Sin embargo, en su mayor estado de oxidación, Mn⁴⁺ (como se presenta en la pirolusita, MnO₂) el manganeso aporta una tonalidad marrón oscura. El contacto con el agua y el oxígeno del medio de enterramiento ha provocado una oxidación de los iones Mn²⁺ y/o Mn³⁺ de la superficie procedentes del interior del vidrio a Mn⁴⁺, que aporta este tono marrón oscuro o negro. En el proceso también se ha producido una oxidación de los iones Fe²⁺ a Fe³⁺, dotando al vidrio de una tonalidad levemente amarilla que, en adición cromática con el marrón del Mn³⁺, ennegrece aún más la capa formada. Estos depósitos quedan adheridos a la superficie del vidrio debido a su baja solubilidad en medio acuoso (Schalm *et al.* 2011; Palomar 2013: 89). En la imagen de la superficie de la muestra S-09 (Figura 9A, zona 2) se observan unas capas que interactúan con las láminas de gel de sílice. Los microanálisis EDS indican que tienen una concentración relevante de MnO (21,0 % en peso) y menor de Fe₂O₃ (3,6 % en peso), probablemente procedentes del interior del propio vidrio. Estos depósitos oscuros son visibles tanto a nivel macroscópico como microscópico en la muestra S-04 (Figura 9B, zona 3) encima de las capas de gel de sílice. Los microanálisis EDS confirman que son capas enriquecidas en MnO (56,1 % en peso) y Fe₂O₃ (20,8 % en peso), por lo que la tonalidad ennegrecida debe ser consecuencia de la oxidación de los iones de manganeso y de hierro en el medio de enterramiento.

Sobre las anteriores capas de alteración se han detectado depósitos blanquecinos o parduzcos que han formado costras insolubles en superficie y cuyo material procede del propio medio de enterramiento. En la imagen de la superficie de la

muestra S-09 (Figura 9A, zona 3) se aprecia una acumulación de depósitos de apariencia cristalina sobre la capa rica en manganeso y hierro. Los resultados de EDS demuestran que esta costra tiene unas elevadas concentraciones de CaO (35,3 % en peso), de Al_2O_3 (10,7 % en peso) y de Fe_2O_3 (5,3 % en peso) procedentes con bastante probabilidad del propio sedimento. Además, las concentraciones de P_2O_5 (1,9 % en peso) y de SO_3 (1,8 % en peso) ponen de manifiesto la presencia de fosfatos y sulfatos en el medio de enterramiento. En la micrografía de la sección transversal de la muestra S-04 (Figura 9B, zona 4) se aprecia una distribución homogénea de los depósitos terrosos por encima de las capas ricas en manganeso. Estas acumulaciones se corresponden con las costras de color parduzco visibles a nivel macroscópico. Los microanálisis EDS de la muestra S-04 ponen de manifiesto que los depósitos son ricos en CaO (43,1 % en peso) y en Fe_2O_3 (9,2 % en peso), procedentes del sedimento calcáreo del medio de enterramiento.

Además de los depósitos calcáreos habituales, en algunas zonas de la superficie de las muestras S-01 y S-09 se identificaron pequeños depósitos de 2-3 μm de tamaño y ricos en CuO y en SnO_2 (Figura 10), con una relación entre ambos óxidos compatible con la aleación del bronce. Estos depósitos han podido formarse como consecuencia de una contaminación del vidrio con elementos metálicos de bronce hallados en el mismo medio de enterramiento.

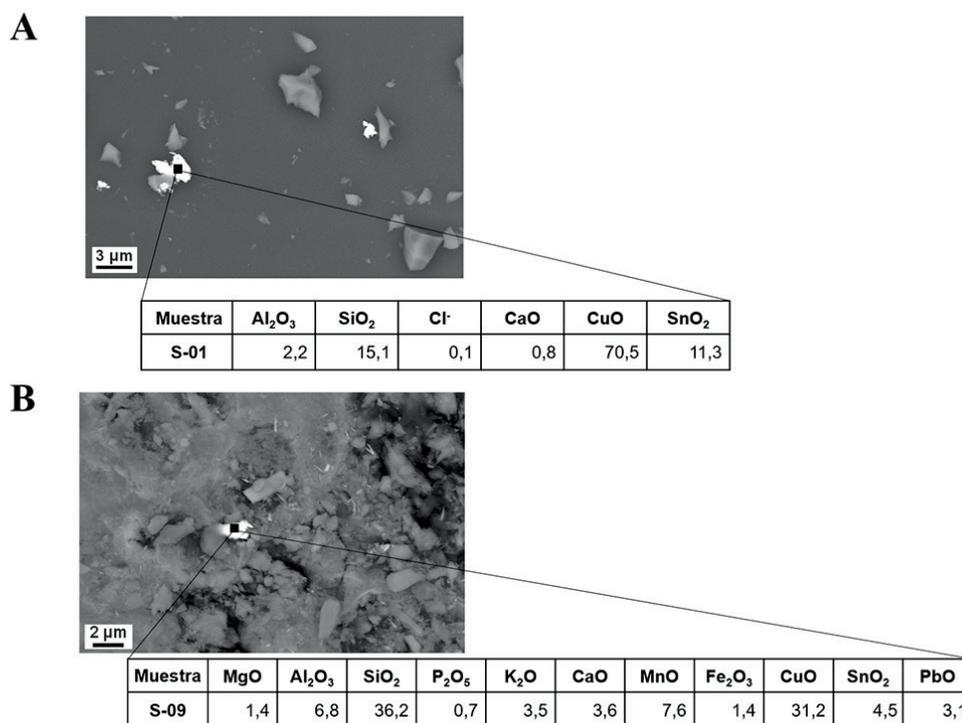


FIGURA 10. MICROGRAFÍAS DE MEBEC DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS S-01 Y S-09 Y RESULTADOS DE LOS MICROANÁLISIS EDS (% EN PESO) DE LOS DEPÓSITOS DE SnO_2 Y DE CuO . A) MUESTRA S-01; B) MUESTRA S-09

6. CONCLUSIONES

La aproximación arqueométrica a un conjunto de vidrios de *Segobriga* ha permitido conocer aspectos relacionados con los procesos tecnológicos, las características de las materias primas, la posible procedencia y los fenómenos de alteración del material.

Todas las muestras son vidrios de silicato sódico cálcico y su fuente de sodio es el natrón mineral, por lo que se ajustan a la composición habitual del vidrio en el mundo romano. En líneas generales, los vidrios se elaboraron con unas arenas muy ricas en sílice y con bajos niveles de impurezas de hierro, por lo que eran de gran calidad. Los resultados indican que se hizo uso tanto del óxido de manganeso como del óxido de antimonio para decolorar el vidrio. Tan solo las muestras S-01 y S-02 mantienen una tonalidad natural fruto de las impurezas de hierro, una coloración habitual de la primera centuria de nuestra era.

Es probable que las materias primas de los vidrios de *Segobriga* procedan de las vidrierías del Mediterráneo Oriental y que su producción tuviera una continuidad en los talleres secundarios de Europa Occidental e incluso de Hispania. De este modo, el comercio del vidrio debió utilizar las mismas rutas del *lapis specularis* que tenía la ciudad meseteña con el Mediterráneo a través del puerto de *Carthago Nova*, como ya se ha señalado en estudios previos (Cebrián y Hortelano 2017).

Las muestras S-01, S-02 y S-07, vidrios del siglo I d.C. de gran calidad y durabilidad química, proceden probablemente del entorno de la región sirio-palestina. El vidrio de ventana S-09, también de posible procedencia levantina, tiene una gran afinidad composicional con otros paneles de la Bética, especialmente con los ejemplares bajoimperiales. El vidrio altoimperial S-05 y probablemente el también altoimperial S-10 y el bajoimperial S-08, producidos con unas arenas muy ricas en sílice y pobres en alúmina, se decoloraron con óxido de antimonio, un procedimiento menos habitual que el óxido de manganeso en el vidrio hispano. Es probable que estos vidrios procedan del entorno de Egipto. Los cuencos S-04 y S-06, con menores concentraciones de sílice y mayores de impurezas, son un reflejo de la pérdida de la calidad del vidrio y la generalización de la actividad del reciclado conforme avanza la época bajoimperial. Por último, la muestra bajoimperial S-03 presenta unas bajas concentraciones relativas de fundentes y unas elevadas concentraciones de PbO que hacen difícil la categorización de la pieza. Su composición resulta muy afín a los vidrios altoimperiales, por lo que es posible que sea de cronología más antigua.

El estudio de la microestructura y los microanálisis EDS han permitido conocer tanto los mecanismos de alteración experimentados por los vidrios como la composición química de las partes inalteradas de los mismos. Se han identificado patologías habituales de los vidrios arqueológicos que permanecen en un medio de enterramiento húmedo. El contacto prolongado al ataque del agua ha provocado la aparición de picaduras en las capas menos alteradas del vidrio y capas desalcalinizadas de gel de sílice. Esta desalcalinización fue más notable en las muestras S-04 y S-06 debido a su menor durabilidad química. En el espacio interlaminar y sobre las capas de gel de sílice se han formado depósitos oscuros

ricos en óxido de manganeso y óxido de hierro fruto de la interacción del vidrio con el medio rico en agua y oxígeno. Por último, todos los vidrios presentaron depósitos superficiales con elevados contenidos de especies carbonatadas y otras sales como los fosfatos procedentes del sedimento calcáreo del yacimiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa TOP Heritage (Ref. S2018/NMT-4372) financiado por la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo, al Proyecto HERICARE (Ref. PID2019-104220RB-I00/MCIN/AEI/10.13039/501100011033) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, al apoyo profesional de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC Patrimonio Abierto: Investigación y Sociedad (PTI-PAIS) y a la Red TechnoHeritage de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural. También expresan su agradecimiento al Ldo. Fernando Agua Martínez y a la Dra. M^a Ángeles Villegas Broncano, miembros del grupo de investigación CERVITRUM (Cultura Material y Patrimonio) del Instituto de Historia, CSIC, Madrid, por su apoyo y colaboración. Finalmente, Alejandro Pinilla Gisbert agradece un contrato de Ayudante de Investigación del programa de Garantía Juvenil de la Comunidad de Madrid (Ref. CAM20-IH-AI-01), en el marco del cual y junto a una beca previa de iniciación a la investigación del programa JAE-Intro del CSIC, se llevaron a cabo los análisis arqueométricos de una selección de muestras de vidrios de Segobriga, que derivó en su Trabajo Fin de Máster El vidrio en Hispania. Un caso de estudio arqueométrico en Segobriga (calificación de Matrícula de Honor). El trabajo fue tutorizado por Rosario Cebrián Fernández y Manuel García Heras.

BIBLIOGRAFÍA

- Aerts, A., Velde, B., Janssens, K. y Dijkman, D. 2003: «Change in silica sources in Roman and post-Roman glass». *Spectrochimica Acta*, Part B 58: 659-667.
- Agua, F., Conde, J. F., Oñate, P., Sanguino, J., Dávila, A., García-Heras, M. y Villegas, M. A. 2015: «Caracterización y estado de conservación de vidrios tardorromanos del Museo Arqueológico Regional de Madrid procedentes de las necrópolis de Cubas de la Sagra». *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 54 (2): 58-68.
- Almagro Basch, M. 1979: «Necrópolis romana de las parcelas números 45 y 46 de Segóbriga (Saelices, Cuenca)». *Noticiario Arqueológico Hispánico* 7: 213-246.
- Almagro-Gorbea, M. y Lorrio, A. J. 1989: *Segobriga III. La Muralla Norte y la Puerta Principal. Campañas 1986-1987*. Excma. Diputación Provincial de Cuenca. Cuenca.
- Arletti, R., Vezzalini, G., Biaggio, S. y Maselli, F. 2008: «Archaeometrical studies of Roman Imperial age from Canton Ticino». *Archaeometry* 50 (4): 606-626.
- Aurrecochea, J. 1990: «Vidrios romanos del Museo de Ciudad Real». *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la UAM* 17: 203-217.
- Bernárdez, M. J. y Guisado, J. C. 2016: «El Comercio de lapis specularis y las vías romanas en Castilla-La Mancha». En G. Carrasco (coord.): *Vías de comunicación romana en Castilla-La Mancha*. Colección Estudios 152. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. Cuenca: 231-276.
- Brill, R. H. (ed.) 1999: *Chemical Analyses of Early Glasses*. The Corning Museum of Glass. Corning.
- Caldera de Castro, M. P. 1983: «El vidrio romano emeritense». En M. P. Caldera de Castro y A. Velázquez: *Augusta Emerita I*. Excavaciones Arqueológicas en España 126. Ministerio de Cultura. Madrid: 7-80.
- Carmona, N., Villegas, M. A., Castellanos, M. A., Montero, I. y García-Heras, M. 2008: «Análisis de vidrios romanos del yacimiento de La Dehesa de la Oliva (Patones, Madrid)». En S. Rovira, M. García-Heras, M. Gener e I. Montero (eds.): *Actas VII Congreso Ibérico de Arqueometría*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid: 319-328.
- Cebrián, R. 2020a: «Segobriga y su tráfico comercial en la Meseta Meridional en el siglo I d. C.» En G. Carrasco (coord.): *Economía romana en Castilla-La Mancha*. Colección Estudios 168. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. Cuenca: 101-124.
- Cebrián, R. 2020b: «Renovación urbana y arquitectónica de las ciudades romanas de la Celtiberia meridional en época augustea. El modelo del foro de Segobriga (Saelices, Cuenca)». En J. Andreu (coord.): *Parva oppida: imagen, patrones e ideología del despegue monumental de las ciudades en la Tarraconense hispana (siglos I a. C.-I d. C.)*. Fundación Uncastillo. Tudela: 279-310.
- Cebrián, R. y Hortelano, I. 2017: «Carrot amphorae y otras ánforas de origen sirio-palestino procedentes de un contexto vespasiano de Segobriga (Saelices, Hispania Citerior)». *SPAL Revista de Prehistoria y Arqueología* 26: 151-185.
- Da Cruz, M. 2009: *O Vidro Romano no Noroeste Peninsular. Um olhar a partir de Bracara Augusta*, Vol. I y II. Tesis Doctoral. Universidade do Minho.
- De Juan, J. y Schibille, N. 2017a: «La Hispania antigua y medieval a través del vidrio: la aportación de la arqueometría». *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56 (5): 195-204.
- De Juan, J. y Schibille, N. 2017b: «Glass import and production in Hispania during the early medieval period: The glass from Ciudad de Vascos (Toledo)». *PLOS ONE* 12 (7).

- De Juan, J., Schibille, N., Molina, J. y Sánchez de Prado, M. D. 2019: «The supply of glass at Portus Ilicitanus (Alicante, Spain): a meta-analysis of HIMT glasses». *Archaeometry* 61 (3): 647-662.
- Fernández Navarro, J. M. 2003: *El vidrio. Constitución. Fabricación. Propiedades*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 3ª edición. Madrid.
- Foy, D., Picon, M., Vichy, M. y Thirion-Merle, V. 2003: «Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux». En D. Foy y M. D. Nenna (dirs.): *Échanges et commerce du verre dans le monde Antique: Actes du colloque international de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre, Aix-en-Provence et Marseille, juin 2001*. Mergoi. Montagnac: 41-85.
- Freestone, I. C. 1994: «Appendix: chemical analysis of "raw" glass fragments». En H. R. Hurst (red.): *Excavations at Carthage. The British Mission. Volume II, 1. The Circular Harbour, North side. The site and finds other than pottery*. Oxford University Press. Tunisie: 290.
- Freestone, I. C. 2015: «The Recycling and Reuse of Roman Glass: Analytical Approaches». *Journal of Glass Studies* 57: 29-40.
- García-Heras, M., Sánchez de Prado, M. D., Carmona, N., Tendero, M., Ronda, A. M. y Villegas, M. A. 2007: «Analytical study of Roman glasses from Southeastern Spain». *Archaeologia Polona* 45: 63-78.
- García-Heras, M., Fernández Navarro, J. M. y Villegas, M. A. 2012: *Historia del Vidrio. Desarrollo formal, tecnológico y científico*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- Gliozzo, E., Santagostino, A. y D'Acapito, F. 2012: «Waste glass, vessels and window-panes from Thamuseda (Morocco): grouping natron-based blue-green and colourless Roman glasses». *Archaeometry* 55 (4): 609-639.
- Gómez-Tubío, B., Ontalba, M. A., Ortega-Feliu, I., Respaldiza, M. A., Amores, F. y González-Acuña, D. 2006: «PIXE-PIGE analysis of late roman glass fragments». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249: 616-621.
- Hench, L. 1982: «Glass surfaces». *Journal de Physique Colloques* 43 (C9): C9-625-C9-636.
- Isings, C. 1957: *Roman Glass from Dated Finds*. J.B. Wolters. Groningen.
- Jackson, C. M. 2005: «Making colourless glass in the Roman period». *Archaeometry* 47 (4): 763-780.
- Jackson, C. M. y Paynter, S. 2016: «A great big melting pot: exploring patterns of glass supply, consumption and recycling in Roman Coppergate, York». *Archaeometry* 58 (1): 68-95.
- Jurado, G. y Domínguez-Bella, S. 2004: «Análisis arqueométrico de los vidrios romanos de la Casa del Obispo (Cádiz)». En M. J. Feliu, J. Martín, M. C. Edreira, M. C. Fernández, M. P. Martínez, A. Gil y R. Alcántara (eds.): *Avances en Arqueometría 2003*. Universidad de Cádiz. Cádiz: 129-137.
- Losada, H. y Donoso, R. 1965: *Excavaciones en Segóbriga*. Excavaciones Arqueológicas en España 43. Ministerio de Educación Nacional. Madrid.
- Mirti, P., Casoli, A. y Appolonia, L. 1993: «Scientific analysis of Roman glass from Augusta Praetoria». *Archaeometry* 35 (2): 225-240.
- Navarro, J. V. 2010: «Aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido al estudio de los vidrios arqueológicos: las teselas vítreas de los mosaicos de la Villa Romana de Noheda (Cuenca)». En M. del Eguido y D. Juanes (coords.): *La Ciencia y el Arte III: Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Ministerio de Cultura. Madrid: 105-119.
- Palomar, T. 2013: *La interacción de los vidrios históricos con medios atmosféricos, acuáticos y enterramientos*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- Palomar, T., García-Heras, M., Sabio, R., Rincón, J. M. y Villegas, M. A. 2012: «Composition, preservation and production technology of Augusta Emerita roman glasses from the first to the sixth century AD». *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 12 (2): 193-211.
- Paz, J. A. y Ortiz, M. E. 2004: «El vidrio romano en el valle medio del Ebro (provincia de Zaragoza)». En A. Fuentes (ed.): *Jornadas sobre el vidrio en la España Romana*. Fundación Centro Nacional del Vidrio. La Granja de San Ildefonso: 127-175.
- Price, J. 1981: *Roman Glass in Spain: a catalogue of glass found at the Romans Towns of Tarragona, Mérida, Italica and Carmona, with a discussion of the vessel forms from these towns and other Roman sites in Spain*. Tesis Doctoral. University of Wales.
- Rincón, J. M. 1984: «Análisis y microestructura de vidrios romanos de Mérida y Segóbriga». *Revista de Arqueología* 5 (43): 34-39.
- Rius, F. X., Larrechi, M. S., Benet, C., Subias, E., Massart, D. L. y Thielemans, A. 1989: «The application of multivariate techniques to data from Spanish glass-making objects from the Roman Era». *Analytica Chimica Acta* 225: 69-81.
- Rosenow, D. y Rehren, T. 2014: «Herding cats - Roman to Late Antique glass groups from Bubastis, northern Egypt». *Journal of Archaeological Science* 49: 170-184.
- Sánchez de Prado, M. D. 1984: «El vidrio romano en la provincia de Alicante». *Lucentum* 3: 79-100.
- Sánchez de Prado, M. D. 2004: «El vidrio romano en el Conventus Carthaginensis». En A. Fuentes (ed.): *Jornadas sobre el vidrio en la España Romana*. Fundación Centro Nacional del Vidrio. La Granja de San Ildefonso: 79-113.
- Sánchez de Prado, M. D. 2016: *El vidrio romano en el Conventus Carthaginiensis. Comercio y producción*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.
- Sánchez de Prado, M. D. 2018: *La vajilla de vidrio en el ámbito suroriental de la Hispania romana: comercio y producción entre los siglos I-VII d.C.* Publicacions Universitat d'Alcant. Sant Vicent del Raspeig.
- Schalm, O., Proost, K., De Vis, K., Cagno, S., Janssens, K., Mees, F., Jacobs, P. y Caen, J. 2011: «Manganese staining of archaeological glass: the characterization of Mn-rich inclusions in leached layers and a hypothesis of its formation». *Archaeometry* 53: 103-122.
- Schiavon, N., Candeias, A., Ferreira, T., Lopes, M. C., Carneiro, A., Calligaro, T. y Mirao, J. 2012: «A combined multi-analytical approach for the study of Roman glass from South-West Iberia: synchrotron μ -XRF, external-PIXE/PIGE and BSEM-EDS». *Archaeometry* 54 (6): 974-996.
- Schibille, N., Sterrett-Krause, A. y Freestone, I. C. 2017: «Glass groups, glass supply and recycling in late Roman Carthage». *Archaeological and Anthropological Sciences* 9: 1223-1241.
- Shortland, A., Schachner, L., Freestone, I. C. y Tite, M. 2006: «Natron as a flux in the early vitreous materials industry: sources, beginnings and reasons for decline». *Journal of Archaeological Science* 33: 521-530.
- Silvestri, A., Molin, G. y Salviulo, G. 2005: «Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization». *Journal of Non-Crystalline Solids* 351: 1338-1349.
- Velo, A. 2019: *El vidrio de ventana y su empleo en la Arquitectura romana de la Bética*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

