

## NOTAS PARA EL ESTUDIO CIENTÍFICO DEL VIDRIO ANTIGUO

### *Some remarks for the scientific study of ancient glass*

Manuel GARCÍA HERAS y M.<sup>a</sup> Ángeles VILLEGAS BRONCANO  
*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.  
Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid*

Fecha de aceptación de la versión definitiva: 10-10-03

BIBLID [0514-7336 (2004) 57; 377-390]

**RESUMEN:** La aplicación de métodos científicos experimentales para el estudio, contextualización y conservación del vidrio antiguo ha sido hasta el momento muy limitada. Este trabajo incide en la importancia que ha tenido el vidrio a lo largo de la historia, exponiendo las técnicas de análisis disponibles en la actualidad para el estudio sistemático tanto de sus características fisicoquímicas como de los mecanismos y procesos que originan su degradación. El conocimiento de ambos aspectos resulta determinante para definir los criterios de actuación más adecuados en las tareas de conservación de este tipo de material.

*Palabras clave:* Vidrio. Historia del vidrio. Arqueometría. Conservación. Técnicas de caracterización.

**ABSTRACT:** The application of experimental scientific methods to the study, contextualization, and conservation of ancient glass materials has not yet made much impact on research issues. This paper focuses on the relevance of glass throughout history, showing current available analytical techniques for the systematic study of either the physico-chemical characteristics of glass or the mechanisms and processes that cause its degradation. The knowledge of both aspects is of great importance to define the most adequate criteria in the conservation of this kind of material.

*Key words:* Glass. History of glass. Archaeometry. Conservation. Characterization techniques.

### 1. Introducción

La investigación mediante métodos científicos experimentales sobre materiales arqueológicos y, en general, sobre todos aquellos materiales relacionados con el Patrimonio Histórico y Cultural, es todavía muy limitada en España y a menudo está infravalorada. Esto es especialmente cierto en el caso del vidrio, el cual se ha estudiado en pocas ocasiones, siendo frecuente que se omita en la relación de materiales de interés histórico o artístico y que esté ausente en los eventos científicos especializados (p. e., Gómez Tubío *et al.*, 2001). El patrimonio vidriero es

muy variado y abundante y, a pesar de ser casi un desconocido en ciencia y tecnología de materiales, ocupa un lugar destacado en disciplinas como la historia, el arte y la restauración. Entre los diversos objetos de vidrio, las vidrieras, y especialmente las vidrieras medievales, destacan como los bienes más conocidos y preciados. Las vidrieras históricas han recibido en varios países europeos una atención considerable con el fin de preservar su ya maltrecha integridad. Dicha integridad no sólo es interesante desde el punto de vista de los procesos de restauración y protección que atenúan su intenso deterioro a lo largo de los siglos, como ocurre en cualquier pieza de museo,

sino que les devuelven su función arquitectónica de cerramiento, de espacio de representación iconográfica, así como su papel óptico como filtro matizador de la luz en el interior de los recintos.

En la actualidad la comunidad científica, al menos en parte, se siente motivada hacia el estudio de los procesos y mecanismos quimicofísicos que provocan la alteración de los materiales que forman parte de los bienes culturales e históricos. Así, la restauración y conservación del patrimonio vidriero se lleva a cabo atendiendo a tres principios básicos:

- mínima intervención
- reversibilidad en las tareas de restauración y protección
- distinción del material de sustitución respecto al histórico.

Consecuentemente, la aplicación de estos principios deja abierta una puerta a tratamientos posteriores en el tiempo y a la posibilidad de que los objetos históricos se beneficien en el futuro de nuevas metodologías, aún por desarrollar. Por otro lado, estos criterios favorecen la veracidad de la intervención frente al estado de conservación del objeto, ya que no trata de mimetizar la intervención, sino que la distingue discretamente.

## 2. El vidrio a lo largo de la historia

Como se ha indicado anteriormente, no son sólo las vidrieras medievales y modernas las que constituyen el patrimonio vidriero, aunque formen una parte muy considerable del mismo. En los siguientes apartados se traza un pequeño esbozo de la evolución histórica del vidrio desde un punto de vista tecnológico y artístico que demuestra la importancia que ha tenido este material a lo largo de los siglos.

### 2.1. El vidrio en la Antigüedad

Uno de los vidriados más antiguos que se conocen lo descubrió sir Flinders Petrie en Egipto y podría fecharse en torno al 12000 a. C. En

realidad, se trata de un recubrimiento vítreo de color verde que se aplicó sobre unas pequeñas piedras quizás procedentes de alguna civilización asiática. De todos modos, alrededor del 9000 a. C. los egipcios ya conocían la técnica del vidriado, como lo demuestra la existencia de figurillas de arena recubiertas mediante capas vítreas verdes o la presencia, en época ya de la primera dinastía, de fragmentos opacos de vidrio azul y verde (Petrie, 1915). Estos colores intensos, que son producto de una elevada concentración de óxidos metálicos, es lo que hace que muchos autores mantengan que se trate de simples escorias metalúrgicas y que deriven el origen de la artesanía vidriera al desarrollo de la metalurgia (Fernández Navarro, 1985: 6; Henderson, 1985; Rehren *et al.*, 1998).

Parece que muchos de estos fragmentos procedían de Mesopotamia y Asiria, lo que hace pensar que la artesanía del vidrio se desarrolló aquí antes que en Egipto (Brill *et al.*, 1970). De hecho, en las excavaciones del cementerio de Ur se encontraron numerosas cuentas de vidrio en contextos del 2500 a. C. (Harden, 1956). Sin embargo, todo indica que en Egipto no se inició la manufactura regular de vidrio hasta alrededor del 1500 a. C. con la XVIII dinastía. A estas fechas corresponde precisamente la primera pieza que se ha situado históricamente con certeza y que consiste en una perla de vidrio azul turquesa del ojo de una estatua con el sello del faraón Amenhotep I. Bajo esta dinastía, entre los años 1587 y 1327 a. C., es cuando la producción vidriera egipcia alcanza su máximo esplendor, siendo conocida fundamentalmente a partir de los datos aportados por la factoría de Tell-el-Amarna (Fig. 1) (Lilyquist y Brill, 1993). En cualquier caso, resulta significativo que el desarrollo de la producción vidriera egipcia se produjera inmediatamente después de la conquista de Asiria por Tutmosis III (1501-1447 a. C.), lo que parece constituir un argumento de que esta producción fuera importada de Asiria.

A partir de este momento la vidriería egipcia mantuvo su primacía hasta mediados del último milenio a. C., momento en el que los fenicios tomaron el relevo, empezando a distribuir sus producciones a lo largo del arco mediterráneo. Esta hegemonía se mantuvo hasta principios de la era

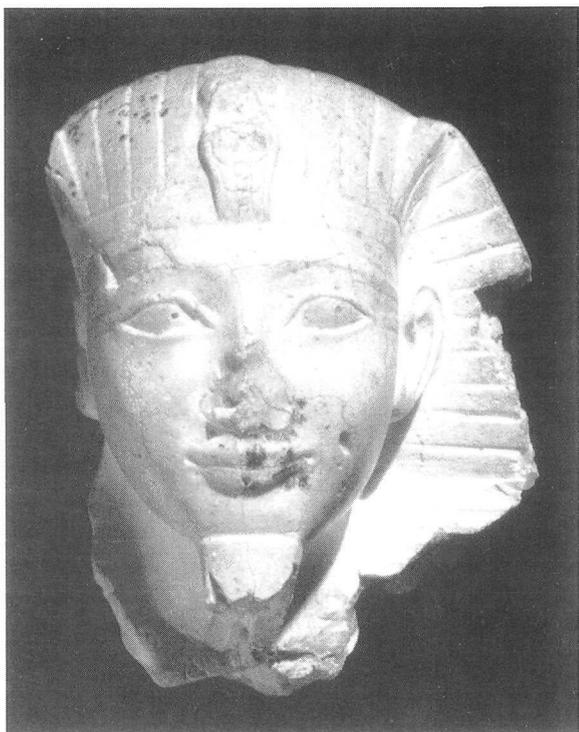


FIG. 1. Cabeza de Amenhotep II, realizada en vidrio colado y tallado (1436-1411 a. C.).

cristiana en que los artesanos romanos eclipsaron el esplendor de las manufacturas fenicias.

En la Antigüedad el vidrio tenía una aplicación eminentemente ornamental imitando las piedras preciosas. Por ello los vidrios más antiguos son coloreados y raramente se encuentran vidrios incoloros y transparentes (ver p. e. Rehren, 2001). Las piezas más frecuentes del repertorio egipcio eran pequeños recipientes de vidrio hueco moldeados por la técnica del núcleo de arena (vasos, ungüentarios, ánforas, jarros, etc.), cuencos y vasos obtenidos por prensado en caliente dentro de un molde, recipientes obtenidos por la técnica de tallado y grabado, semejante al procedimiento usado con las piedras duras, y vasos, cuencos y recipientes obtenidos por la técnica *mille fiori*. Por el contrario, el vidrio asirio se caracterizó por ser prácticamente incoloro. Normalmente se producían cuencos, aríbalos y alabastrones que se fabricaban por prensado en

caliente o por torneado y tallado en frío de bloques de vidrio (Fig. 2). Hay que mencionar que en la biblioteca de tablillas cuneiformes del palacio de Asurbanipal (668-626 a. C.), se encontraron varios documentos entre los que había fórmulas para preparar vidrio incoloro y coloreado, así como amplios detalles sobre la construcción y el funcionamiento de hornos (Forbes, 1956).

La artesanía vidriera fenicia se desarrolló primero en la ciudad de Chezib, al sur de Tiro y después en ciudades como Sidón en donde, a mediados del siglo II a. C., se introdujo la innovación de la caña de soplar vidrio que puede considerarse como la primera innovación revolucionaria en los procedimientos de elaboración de este material (Fernández Navarro, 1985: 13). El empleo de esta técnica trajo consigo una mejora de la calidad del vidrio ya que el trabajo a temperaturas superiores permitía elaborar un mayor repertorio de formas, adelgazar considerablemente las paredes de los recipientes y aumentar la producción por ser un procedimiento mucho más rápido. Las piezas fabricadas en Sidón a menudo llevaban la marca o firma del taller que las produjo. Entre ellos los más afamados fueron los de Ariston, Artas y Ennion.

## 2.2. El vidrio en Roma

A mediados del siglo I a. C. Roma ya dominaba Egipto y una parte considerable de las costas

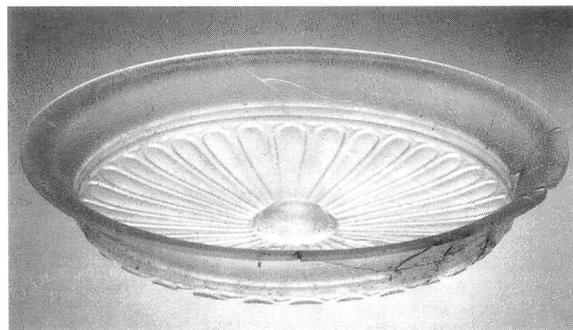


FIG. 2. Plato persa de vidrio incoloro obtenido por colado en molde (siglo V a. C.).

del Mediterráneo oriental, lo que supuso que muchos artesanos vidrieros procedentes de Sidón, Alejandría y otras regiones se establecieran en la metrópoli. De esta forma, mientras que los vidrieros procedentes de Alejandría introdujeron procedimientos como el tallado, el pulido o las técnicas *mille fiori*, aquellos procedentes de colonias como Sidón y otros enclaves orientales aportaron la técnica del vidrio soplado (Fischer y McGray, 1999).

Con el Imperio Romano, la artesanía vidriera alcanzó una expansión y repercusión social hasta entonces no conocida en ningún otro lugar. Esta expansión trajo consigo la profusión de talleres en muchos lugares del Imperio (p. e. Nenna *et al.*, 1997) y la producción de piezas en serie, con lo que el vidrio perdió su anterior carácter suntuario adquiriendo un gran valor práctico y utilitario hasta el punto de convertirse en un producto de consumo que se extendió a todas las clases sociales. Entre los recipientes que han llegado a nuestros días destacan: vasijas ungüentarios de pequeño tamaño, con paredes muy delgadas y fabricadas por soplado al aire; urnas cinerarias de gran tamaño, con forma de olla o de cilindro, con asas y tapadera; botellas cilíndricas, cónicas y prismáticas, con asa; jarros de diversas formas, cazos, embudos, tazas de dos asas y copas (Fig. 3);



FIG. 3. Jarra romana procedente de la necrópolis de Fuente de Baños, Cuenca (siglos IV-V).

cuencos decorativos con nervaduras en relieve o bien decoradas con cabujones, de las épocas más tardías; o lupas que se construían con una ampolla de vidrio rellena de agua.

La utilización del vidrio como elemento arquitectónico parece que fue una de las innovaciones más importantes de los artesanos vidrieros romanos ya que lo utilizaron en pavimentos, placas para revestimiento de paredes y en cerramiento de huecos y ventanas. En todo caso, estas aplicaciones debían ser consideradas muy lujosas ya que el vidrio no consiguió desplazar a la mica, el alabastro y otros materiales habitualmente utilizados en los cerramientos de esa época. Estas placas se prepararon por colado de la masa de vidrio fundido sobre una superficie plana, siendo su composición muy parecida a la del vidrio convencional actual. Esta técnica no volvería a utilizarse de forma regular hasta fines del siglo XVII en Francia (Fernández Navarro, 1985: 16).

En la artesanía vidriera romana el color perdió su importancia primitiva y la producción estuvo más orientada a la fabricación de vidrio incoloro (Mirti *et al.*, 1993). Los artesanos romanos estaban divididos en dos grupos: los *vitrearii* que trabajaban el vidrio por soplado y moldeado, y los *diatretarii* que se especializaban en corte, tallado y pulido (Fig. 4).

Entre otras innovaciones acaecidas en época romana, también hay que mencionar los vidrios camafeo de los siglos I y II d. C. que se fabricaban a partir de un vidrio base muy oscuro recubierto de una capa de vidrio blanco opaco que se tallaba en distintos espesores formando diferentes motivos y sombras. Asimismo, los artesanos romanos incorporaron en los siglos III y IV d. C. la técnica de la pintura sobre vidrio con colores vitrificables. Para ello utilizaban suspensiones orgánicas de esmaltes de colores con los que pintaban con pinceles la superficie del vidrio, calentándola posteriormente hasta conseguir la fusión del esmalte. Otro modo de decoración en uso durante el siglo III d. C. fue el dorado en frío que se llevaba a cabo adhiriendo finos panes de oro con resina a la superficie del vidrio, cubriéndolos después con una capa delgada de vidrio o de resina transparente.

La escisión del Imperio Romano a la muerte del emperador Teodosio en el imperio de Oriente y el imperio de Occidente, supuso una separación

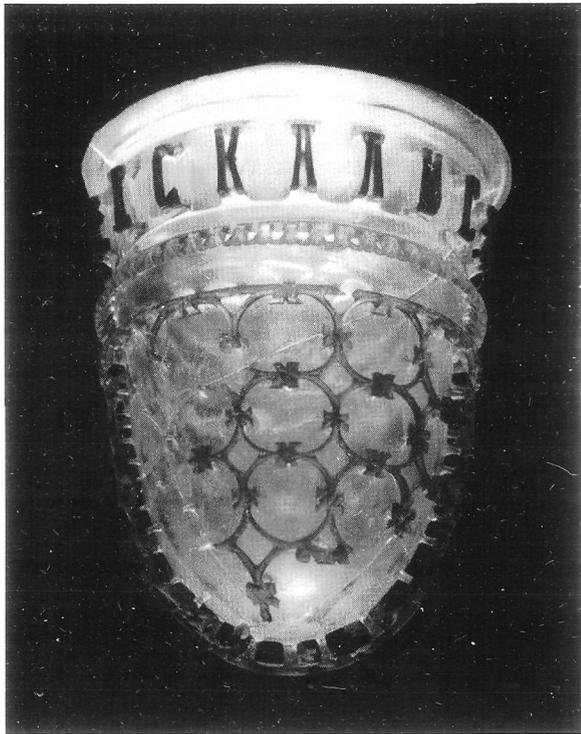


FIG. 4. Vaso diatreta romano hallado en la ciudad de Colonia, Alemania.

entre dos tendencias culturales y artísticas. Así, el mayor centro vidriero del imperio oriental se situó en la ciudad de Constantinopla desde la que los artesanos bizantinos combinaron el estilo clásico occidental y la tradición oriental en una producción que se concentró principalmente en técnicas decorativas como el dorado en frío o el esmaltado y un interés por la imitación de piedras preciosas. De todos modos, su principal innovación consistió en la introducción del vidrio en la fabricación de teselas para realizar mosaicos, una técnica que fue ampliamente desarrollada en Bizancio.

### 2.3. El vidrio en la Edad Media y Moderna

La invasión de los bárbaros dio lugar en Europa a una importante sucesión de cambios sociales, culturales y políticos. Aunque la fabricación de vidrio no llegó a desaparecer, los talleres fueron poco a poco quedando relegados al principio en

focos aislados en los bosques centroeuropeos, consiguiendo preservar las técnicas de soplado pero sin desarrollar ninguna innovación importante. Las zonas en las que perduró la tecnología vidriera fueron Bizancio; el área comprendida entre el Sena y el Rin; Normandía, desde la que poco después pasó a Inglaterra; y el norte de Italia.

Después de la caída del Imperio Romano, los artesanos germanos se mantuvieron aislados de otras influencias en los bosques y desarrollaron un estilo propio que perduró hasta el siglo XVI. Primeramente, produjeron piezas de estilo tardorromano y no fue hasta entrado el siglo XV cuando comenzaron a introducir novedades como los cuencos de paredes onduladas, cuernos libatorios, vasos de tentáculos, vasos con cabujones puntiagudos, vasos *Römer*, o los típicos vasos *Passglas* (Fig. 5).

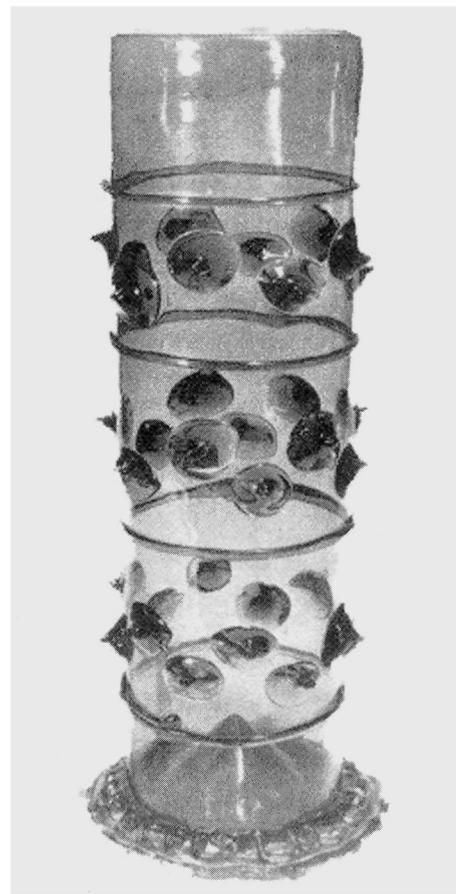


FIG. 5. Vaso Passglas germano (siglo XVI) (según Fernández Navarro, 1985: fig. 21).

Los artesanos vidrieros asentados en los bosques europeos perduraron varios siglos gracias a su aislamiento y al carácter familiar de sus producciones, lo que aseguró el secreto de su artesanía. En los bosques estos artesanos encontraron garantizada su fuente de energía y la materia prima para la obtención de potasa a partir de las cenizas de la madera, ya que los centros vidrieros estaban muy alejados de las costas donde se obtenía la sosa a partir de plantas marinas. A partir del año 800, aproximadamente, se conocen documentos escritos sobre la producción de vidrio. El vidrio del primer período medieval o *waldglas* (vidrio de bosque) era muy similar al vidrio romano de los últimos años del imperio, en su composición y coloración verdosa. El repertorio formal, no obstante, era menos variado y con una menor profusión decorativa. Con el paso del tiempo el vidrio germano evolucionó al vidrio de Bohemia, que ya desde el siglo XVI empezó a competir con el vidrio veneciano. Sin lugar a dudas el decorado mejor dominado por los germanos fue la talla y el grabado a la rueda. Los más afamados vidrieros se ubicaron principalmente en la región de Lorena (Piganiol, 1966).

El vidrio que se desarrolló en el norte de Italia y, más concretamente, en Venecia tras la caída del imperio romano se destacó por su gran valor artístico. Aunque quizás con anterioridad persistiera alguna actividad relacionada con la fabricación de vidrio, la artesanía veneciana puede decirse que comenzó su andadura en torno al siglo XI, desarrollándose durante casi seis siglos. La hegemonía de Venecia se basó en las relaciones comerciales que mantuvo con diversas ciudades del Mediterráneo oriental, lo que permitió a los vidrieros venecianos importar piezas de vidrio, materias primas y también artesanos expertos. Los secretos y las fórmulas de los vidrieros se transmitían de generación en generación, protegiendo así su conocimiento en agrupaciones gremiales que empezaron a formarse hacia 1224. Durante el siglo XIII la industria vidriera veneciana llegó a ser la industria más importante de Venecia hasta el punto que la multiplicación del número de hornos llegó a constituir un serio peligro, de modo que en 1291 se decretó el traslado de todos los hornos a la isla de Murano, preservando al mismo tiempo los secretos de esta industria de posibles

espionajes. Los maestros vidrieros gozaban de ciertos privilegios sociales, pero, por otra parte, se los confinaba en su lugar de trabajo bajo pena de muerte. Los principales productos fabricados fueron teselas o pequeños bloques de vidrio coloreado para mosaicos y vidrio hueco prensado de estilo tardorromano. Posteriormente, a principios del siglo XIII, el estilo veneciano se vio influido por el bizantino y esto se tradujo en la incorporación de decoraciones esmaltadas. Cuando Constantinopla fue tomada por los turcos en 1453, los vidrieros orientales se trasladaron a Venecia incorporando innovaciones en el diseño y la forma de las piezas (copas y cálices con pedestal, relicarios, jarras, etc.). Entre las decoraciones más típicas destacan el *lacticinio* y la técnica de *mille fiori*. Además también asimilaron las técnicas de tallado de cristal de roca, con lo que los vidrios venecianos alcanzaron una gran perfección técnica y ornamental (Fig. 6) (Fernández Navarro, 1985: 25-28).

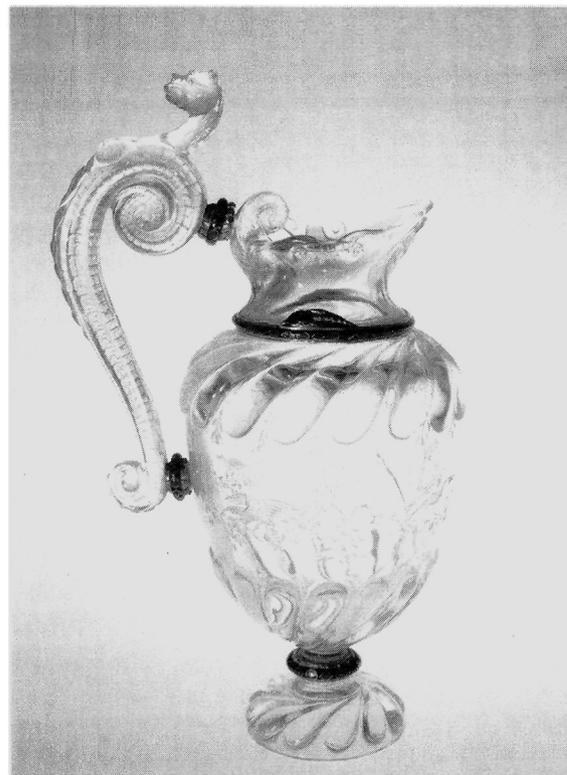


FIG. 6. Jarra de vidrio veneciano (siglo XVI).

A principios del siglo XIV se inicia la fabricación de espejos cuya técnica fue ampliándose y mejorándose progresivamente. El monopolio vidriero de Venecia se mantuvo hasta finales del siglo XVI en que la nobleza de otros países como España, Países Bajos, Inglaterra o los estados alemanes, comenzó a demandar un vidrio más artístico.

Por otro lado y de forma paralela, a lo largo de la Edad Media se fue desarrollando el vidrio plano dirigido a la producción de vidrieras, en especial con la arquitectura gótica. El vidrio plano se obtenía a partir de cilindros o manchones que se abrían y estiraban, o bien a partir de cibas o discos obtenidos por soplado y centrifugación. La fabricación de vidrio plano fue, si cabe, más importante en Normandía que en la región de Lorena. La primera referencia del uso de vidrieras se remonta a la reconstrucción de la catedral

de Reims (Nieto Alcaide, 1974). Las vidrieras se construían engarzando fragmentos coloreados de vidrio en perfiles de plomo en forma de doble T (Fig. 7). Asimismo, la representación de imágenes se llevaba a cabo pintando los vidrios con grisallas, pinturas indelebles y vitrificables, o bien por cementación, método con el que se obtenían los tonos rojo y amarillo rubí.

En el siglo XVI el número de talleres que producía vidrio plano llegó a ser tan elevado que se hizo difícil su subsistencia debido a la fuerte competencia y a las limitaciones impuestas en el consumo de leña. Sin embargo, algunos talleres normandos siguieron funcionando hasta algo después de la Revolución francesa. Además, a partir de 1665 se fundó en Francia la Real Manufactura de Espejos que se fusionó con la Vidriería de Tournaville de Normandía, dando lugar a Saint Gobain, empresa que aún existe en la actualidad y que constituye una de las compañías más importantes en la producción de vidrio a nivel mundial.

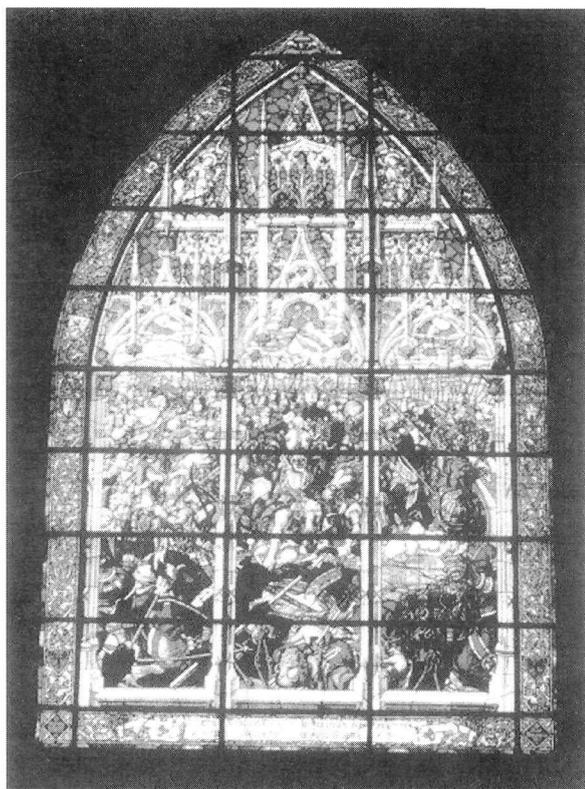


FIG. 7. Vidriera de la Colegiata de Roncesvalles, con escenas de la batalla de las Navas de Tolosa (siglo XIII).

#### 2.4. El vidrio en la Península Ibérica

Desde la Edad del Bronce son conocidos numerosos yacimientos en los que se documenta la presencia de cuentas de collar y otros pequeños adornos de vidrio. Sin embargo, no será hasta el período de las colonizaciones fenicia, griega y púnica, cuando se generalice la presencia de objetos de vidrio fruto de la actividad comercial de estos pueblos (p. e. Ruano *et al.*, 1995).

En la Hispania romana los principales centros vidrieros se situaron a lo largo de la costa mediterránea, debido a la abundancia de *barrilla*, una planta cuyas cenizas contenían un elevado porcentaje de carbonato sódico. Los visigodos continuaron más tarde con la tradición romana, aunque a tenor de los escasos ejemplos que se conocen, la producción de vidrio debió experimentar un gran retroceso. La artesanía visigoda dio especial importancia a los vidrios que servían de adorno en joyas y piezas de orfebrería, como ocurre en las coronas del tesoro de Guarrazar de Toledo, donde las piezas de vidrio alternan con perlas y zafiros. Por otro lado, las piezas de vidrio

de la España musulmana son poco numerosas, realizándose a partir de cánones orientales. Los talleres hispano-musulmanes se situaron preferentemente en la costa andaluza en donde, entre otros ejemplos, destaca el centro vidriero que existió en Almería desde el siglo XIII.

En la España cristiana, sin embargo, la industria vidriera más importante se localizó en Barcelona en donde ya hacia 1433 se organizó el *Gremio de vidrieros de soplo y horno*. Durante esta época el vidrio catalán alcanzó un notable prestigio asimilando influencias del vidrio veneciano como las decoraciones doradas y los esmaltados. La producción vidriera catalana decae a mediados del siglo XVII, en que se vuelve a formas simples y populares como cantarillos, jarras, pilas de agua bendita o porrones.

Durante el Renacimiento la vidriera española alcanza un desarrollo importante motivado por la construcción de nuevos templos de grandes dimensiones cuyos vanos había que decorar con vidrieras. Además, en esta época también se repusieron y completaron muchos paneles en aquellos templos de arquitectura gótica. Desde el punto de vista iconográfico, la evolución artística de la vidriera en el siglo XVI es paralela a la de la pintura española de este momento (Nieto Alcaide, 1970).

A principios del siglo XVIII, Felipe V quiso impulsar la industria vidriera y encargó a Juan Goyeneche la fundación de una fábrica en Nuevo Baztán. Dicha factoría produjo vidrio de calidad aunque durante pocos años debido a la escasez de combustible. Esta fábrica sirvió de precedente a la que sería la Real Fábrica de Cristales de La Granja de San Ildefonso en Segovia que, sin duda, constituyó y aún es el mayor exponente del vidrio artístico español. En 1736 la Real Fábrica de Cristales comenzó a producir para la Casa Real vidrio plano soplado para ventanas y vidrio colado para espejos. Posteriormente, la producción se amplió con la incorporación de maestros vidrieros franceses y alemanes que fabricaron además vasos, copas, jarras, botellas y otros objetos de vajilla. Se utilizaba vidrio común y vidrio cristal (con un 24% en peso de óxido de plomo, aproximadamente), mientras que las piezas eran decoradas con esmaltes, dorados, talla y grabado. Asimismo, la Real Fábrica de Cristales

produjo arañas y candeleros en una gran variedad de estilos, formas y colores, que se destinaron a palacios y edificios religiosos (Fig. 8) (Ruiz Alcón, 1985). La Real Fábrica de Cristales cesó su actividad en 1972 y la reanudó en 1982 como Fundación Centro Nacional del Vidrio. En la actualidad produce réplicas de las piezas históricas utilizando vidrio cristal al plomo.

### 3. El estado de conservación y los tratamientos de limpieza del vidrio antiguo

Las piezas y fragmentos de vidrio histórico se encuentran frecuentemente deteriorados en su superficie como consecuencia de un mecanismo de ataque quimicofísico. La alteración comienza a manifestarse en forma de picaduras de tamaño variable que evolucionan a cráteres con depósitos



FIG. 8. Lámpara producida en la Real Fábrica de Cristales (1788). Catedral de El Burgo de Osma, Soria.

insolubles. Posteriormente, un avance del proceso de corrosión determina la formación de costras de productos de ataque insolubles y de suciedad (Carmona *et al.*, 2001).

En otros casos también se pueden observar alteraciones superficiales atribuidas a la acción de microorganismos. En vidrieras históricas se ha comprobado en algunos casos la presencia de hongos y líquenes, ya que algunos componentes del vidrio les sirven como nutrientes. Normalmente los microorganismos utilizan los iones que se extraen progresivamente de la masa del vidrio, lo que origina zonas en las que se produce un desequilibrio de la composición, que se empobrece en calcio, magnesio y potasio (Müller *et al.*, 2001).

Los fragmentos de vidrio procedentes de vidrieras también pueden presentar una alteración de las capas de pintura vitrificable o grisallas, que en algunos casos se han conservado mejor o peor que el vidrio base, dependiendo de su composición (Fernández Navarro, 1996). Asimismo, es frecuente encontrar alteraciones químicas o mecánicas (grietas, fisuras) en las capas de decoración compuestas por esmaltes, dorados, aplicaciones de cabujones, etc. En vidrios arqueológicos y en aquellos procedentes de vidrieras es posible detectar la presencia de otros materiales adheridos, como arcillas, resinas y otras materias orgánicas, masillas, restos de mortero, etc. En general, este tipo de depósitos se debe a contaminaciones superficiales por la proximidad y el contacto directo con determinados materiales de construcción, en el caso de los vidrios de vidrieras, y como consecuencia de un enterramiento prolongado en el de piezas arqueológicas.

El estudio de la composición y textura de las costras es muy importante y de gran ayuda a la hora de seleccionar los métodos de limpieza más idóneos. Actualmente el criterio es utilizar los más prudentes según el principio de mínima intervención. La limpieza se puede llevar a cabo en seco utilizando pinceles suaves y escalpelos para retirar las costras más gruesas, o bien en medio húmedo utilizando mezclas de agua y alcoholes, o de acetona, cloruro amónico o tiosulfato sódico, menos frecuentemente. Como ablandadores se han venido usando los ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos y

el ácido etilendiaminotetracético; y como decolorantes peróxido de hidrógeno e hidrazinas (Fernández Navarro, 2000).

#### 4. Causas de la degradación química y física de los vidrios antiguos

De todas las causas que dan lugar a la degradación de los vidrios antiguos, su composición química es la más importante y decisiva, ya que está directamente relacionada con el mecanismo de ataque químico que se produce en su superficie. Existen, por otro lado, una serie de condicionantes del vidrio que pueden afectar a su integridad y estado de conservación como son los defectos del propio vidrio, la existencia de tensiones internas y externas (microgrietas, roturas, etc.), o lesiones debidas a intervenciones anteriores. Otras causas que desarrollan el deterioro de los vidrios son las siguientes: presencia de humedad, lluvia ácida y condensaciones; emisiones gaseosas de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}_2$ ; emisiones ácidas en interiores y vitrinas; daños mecánicos como golpes, presión del viento o vibraciones; efecto térmico, temperatura ambiente y choques térmicos; interacción con la luz, como la exposición al sol y los sistemas de iluminación; presencia de microorganismos y efecto de otros seres vivos (plantas y animales); y, finalmente, el vandalismo.

La superficie del vidrio es, en principio, bastante resistente a la agresión de los agentes químicos, en buena parte debido a su casi nula porosidad. En ausencia de humedad esta resistencia a la degradación química es aún mejor. Sin embargo, cuando el ambiente en el que se encuentra un vidrio es húmedo puede considerarse que su proceso de degradación comienza, pudiendo alcanzar diferentes niveles de avance y gravedad dependiendo del pH del medio, del porcentaje de humedad relativa, de la temperatura y de otros factores. Las etapas en las que se produce el mecanismo de ataque químico a un vidrio se pueden esquematizar en los siguientes apartados.

1. Hidratación superficial. En presencia de humedad ambiental la superficie del vidrio se hidrata formando una fina capa de agua

adsorbida. Las moléculas de agua se enlazan mediante puentes de hidrógeno a los grupos silanoles (Si-OH) de la superficie del vidrio. En la capa de hidratación o capa de gel de sílice se van disolviendo los gases contaminantes de la atmósfera, como el SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>. Si el ambiente es ácido, lo que ocurre con relativa frecuencia en zonas contaminadas, urbanas e industriales, se difunden a la capa de hidratación los iones H<sup>+</sup> asociados con el agua, formando iones hidronio H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. El resultado es que la capa de hidratación adquiere un pH ácido y lo que comenzó siendo una hidratación en medio neutro se convierte en un medio muy favorable para el desarrollo de un ataque en medio ácido.

2. Ataque en medio ácido. En esta segunda etapa los iones H<sup>+</sup> se intercambian con los iones alcalinos presentes en el vidrio en sus capas más externas. Así se produce una desalcalinización superficial, que será tanto más intensa cuanto mayor proporción de iones alcalinos tenga el vidrio y cuanto más ácido sea el medio. Por otro lado, cuanto mayor es el volumen del ión alcalino que se intercambia, más fácilmente se extrae pues estará más débilmente unido a la red vítrea. Por esta razón los vidrios ricos en potasio son más atacables que los vidrios ricos en sodio. El resultado es que, además de la desalcalinización del vidrio, el medio se enriquece en iones alcalinos y en iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) resultantes de la disociación del agua. Como consecuencia de esto el pH del medio aumenta por encima de 7, es decir, el medio se hace alcalino.
3. Ataque en medio alcalino. En esta etapa de ataque químico más severo, el medio enriquecido en iones OH<sup>-</sup> y en iones alcalinos comienza un proceso de destrucción de la red polimérica del vidrio. Los iones OH<sup>-</sup> rompen los enlaces siloxano (Si-O-Si) o puentes de oxígeno, lo que deja puntos de discontinuidad en la red vítrea con la formación de oxígenos no puente (Si-O<sup>-</sup>). Dicha red vítrea se distorsiona, queda más abierta y permite, en un avance posterior, la fácil entrada de moléculas de agua y de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, que continúan e intensifican la degradación del vidrio.

Cuando las condiciones de conservación del vidrio en un ambiente húmedo son estáticas, es decir, no se produce la eliminación de los productos de ataque, por ejemplo, por la lluvia, se favorece la evolución del ataque hidrolítico en medio neutro a un ataque ácido, si el ambiente presenta gases contaminantes. Posteriormente, cuando el ataque químico progresa se convierte en un ataque alcalino, mucho más intenso y peligroso para la integridad del vidrio. Es por ello por lo que la presencia de gases de características ácidas disueltos en la atmósfera o en el medio inmediato son muy importantes a la hora de preservar los objetos de vidrio de un proceso de corrosión química que arruina su superficie y, en ocasiones, la destruye por completo provocando considerables pérdidas de masa.

## 5. Técnicas de estudio del vidrio antiguo

El estudio científico del deterioro experimentado por los objetos o fragmentos de vidrio antiguo se puede dividir en las siguientes etapas:

- a. observación del estado de conservación general
- b. identificación de alteraciones concretas: en la superficie, en la masa interna, en las decoraciones, etc.
- c. realización de análisis químicos y aplicación de diversas técnicas de caracterización químicofísica
- d. establecimiento de los mecanismos de ataque que han tenido lugar
- e. selección de los procedimientos de limpieza y restauración más adecuados
- f. aplicación de sistemas de protección eficaces
- g. estrategia de conservación, a ser posible de carácter preventivo.

Las técnicas más comúnmente utilizadas para desarrollar esta metodología se exponen a continuación.

### 5.1. Microscopio óptico de iluminación convencional (no destructivo)

Las observaciones que se llevan a cabo mediante este tipo de microscopía (Fig. 9) permiten



FIG. 9. Imagen de microscopía óptica (MO) de la superficie de un vidrio romano.

evaluar el estado de conservación general de la pieza. Asimismo, se pueden estudiar sus defectos, roturas, otros materiales adheridos, estado de las decoraciones, presencia de picaduras, cráteres y costras de corrosión, etc.

### 5.2. Microscopio electrónico de barrido y espectrometría de rayos X por dispersión de energías (semidestructivo)

Mediante las observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB) se puede estudiar la textura y microestructura de la superficie de los vidrios: picaduras, cráteres, microfisuras, líneas de fractura, depósitos y costras de corrosión, etc. (Fig. 10). El interés de esta técnica consiste en que simultáneamente a la observación se pueden llevar a cabo microanálisis puntuales en zonas limitadas por espectrometría de rayos X por dispersión de energías (EDX) (Rincón, 1993). De este modo se pueden realizar análisis semicuantitativos de distintas zonas más o menos atacadas de las muestras a estudiar. También es posible obtener perfilogramas de concentración de un determinado elemento utilizando secciones pulidas de los vidrios; o determinar la línea de avance del ataque, el grosor de las costras de corrosión y de las decoraciones de esmaltes y dorados, la profundidad de los cráteres y picaduras, etc.

### 5.3. Microscopio electrónico de transmisión (destructivo)

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET) permiten obtener información sobre el grado de homogeneidad interna de los vidrios desde el punto de vista de la posible presencia de separación de fases y/o núcleos cristalinos. Desafortunadamente el método de preparación de la muestra hace que esta técnica sea destructiva. Habitualmente se observan en el microscopio réplicas directas de la superficie del vidrio. Se utilizan muestras de vidrio recién fracturadas y atacadas con ácido fluorhídrico diluido durante unos pocos segundos, a las que posteriormente se les deposita una finísima capa de carbón por vaporización a vacío, para obtener la réplica de la superficie a observar. La técnica es muy útil para poner de manifiesto la existencia de separación de fases (inmiscibilidad líquido-líquido en el vidrio) y de qué tipo de separación se trata, su extensión y también para evaluar las desvitrificaciones, núcleos cristalinos, presencia de defectos en la masa del vidrio, etc. La MET resulta casi imprescindible para estudiar vidrios opales u opalinas, que presentan fenómenos de separación de fases y/o núcleos cristalinos. Asimismo, es muy interesante para la caracterización de vidrios rubí,

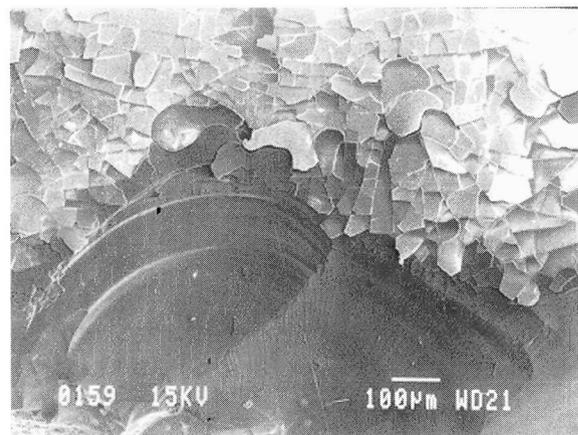


FIG. 10. Imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie de un vidrio romano. La parte superior descamada corresponde a la capa de gel de sílice.

rojos o amarillos, que contienen coloides metálicos de cobre, plata, oro, etc. (Fig. 11).

#### 5.4. Análisis químico convencional (destrutivo)

Los análisis químicos por vía húmeda y la aplicación de diferentes técnicas para la determinación cuantitativa de los óxidos constituyentes del vidrio, son definitivos a la hora de esclarecer de qué tipo de vidrio se trata y, por lo tanto, los mecanismos de ataque a los que se ha podido ver sometido. Conviene siempre disponer de una cantidad de muestra razonable (varios gramos) a fin de minimizar el error en las determinaciones y evitar repetirlos, ya que se trata de procedimientos destructivos, largos y laboriosos. En general, el primer paso consiste en limpiar por desbastado y pulido, si fuera necesario, todas las caras de la muestra para después molerla en un mortero de ágata. La muestra en polvo se pone en disolución mediante una fusión alcalina con carbonato sódico. De este modo se separa la sílice, que se determina por gravimetría, y en la solución restante se determinan los otros elementos, excepto los alcalinos. Estos últimos elementos se

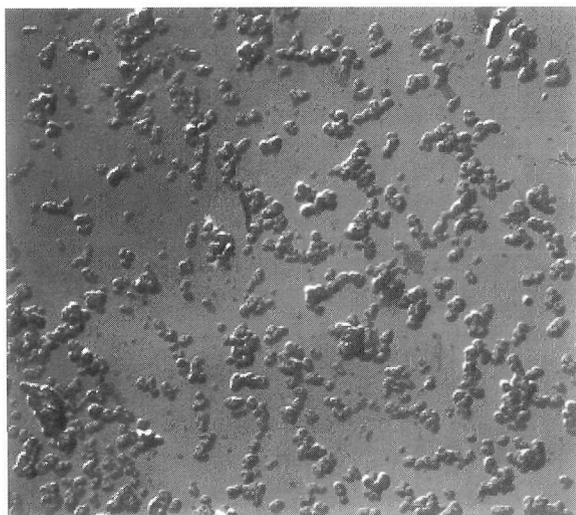


FIG. 11. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión (MET) de un vidrio rubí coloreado por coloides de plata (0,4% de plata, X5600).

determinan por fotometría de llama, una vez que otra porción de la muestra ha sido atacada con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. Después de la puesta en disolución de la muestra, se procede a la determinación cuantitativa de los distintos elementos por medio de cualquiera de las espectrometrías disponibles en la actualidad (Brill, 1999).

#### 5.5. Fluorescencia de rayos X (destrutivo)

La fluorescencia de rayos X (FRX) permite llevar a cabo determinaciones químicas semicuantitativas más rápidas a partir de las muestras de vidrio en polvo previamente limpio. Las determinaciones por FRX son tanto o más exactas que las que se obtienen por EDX.

#### 5.6. Difracción de rayos X (semidestructivo)

Mediante difracción de rayos X (DRX) es posible llevar a cabo una confirmación de la extensión del estado vítreo de las muestras. Esta técnica permite llevar a cabo una caracterización de las fases o núcleos cristalinos, siempre que estén en una concentración razonable, presentes en el vidrio a estudiar, bien porque desvitrificara o porque fuera tratado térmicamente a propósito para promover en él microcristalizaciones. Para ello se requiere disponer de muestra en polvo. Cuando se trata de caracterizar las fases cristalinas presentes en las costras de corrosión, la técnica más útil es la DRX rasante. En este caso es posible utilizar los pequeños fragmentos enteros, sin moler, siendo de esta forma un procedimiento no destructivo.

#### 5.7. Microespectroscopía infrarroja transformada de Fourier (destrutiva)

Esta técnica ofrece la posibilidad de estudiar los vidrios por transmisión y reflectancia en pequeñas áreas, siendo muy útil para la caracterización de vidrios arqueológicos que han desarrollado costras de corrosión. Se suele preparar una sección pulida cuya composición química se analiza por microespectroscopía de reflectancia IR transformada de Fourier. El campo de visión

de muestra es aproximadamente de 200 a 300  $\mu\text{m}$ , pudiéndose observar pequeñas zonas de la muestra de unos 5 x 5  $\mu\text{m}$ . Puesto que las costras de corrosión presentan una reflectancia muy baja, es recomendable realizar análisis en áreas no menores de 30 x 30  $\mu\text{m}$ . Los espectros que se obtienen mediante esta técnica permiten asignar las bandas a modos vibracionales, por ejemplo, a los enlaces siloxano Si-O-Si, los oxígenos no puente Si-O, P=O, C-O, etc. Del análisis de la intensidad relativa de las bandas en los espectros se puede deducir la composición cualitativa de las costras de corrosión, estudiar la desalcalinización de la superficie del vidrio, comprobar la mayor o menor cristalinidad de la masa del vidrio y de la costra de corrosión, etc.

#### 5.8. Secado hipercrítico (no destructivo)

Los vidrios arqueológicos una vez excavados sufren espontáneamente un proceso de secado que puede resultar muy perjudicial tanto para su integridad como para la de los elementos decorativos que soportan. La superficie de dichos vidrios está constituida por una capa porosa hidratada que contiene silicio, oxígeno, aluminio, calcio y elementos alcalinos. Esta superficie alterada y frágil se puede contraer, escamar, agrietar, despegar y romper, si se expone al ambiente ordinario de modo incontrolado, como consecuencia de tensiones debidas a fenómenos de capilaridad (Macquet *et al.*, 1994). Mediante la técnica de secado hipercrítico es posible desecar la delicada superficie de los vidrios arqueológicos sin dañar su integridad. Consiste en introducir la muestra en un autoclave y someterla a una temperatura y presión por encima del punto crítico de temperatura y presión del líquido que rellena sus poros. De este modo el líquido de los poros pasa a su estado gaseoso sin pérdida de continuidad. Lo que se obtiene al final del proceso es aire en los poros del vidrio, con lo cual se elimina la posibilidad de que si hubiera líquido, éste se evaporara repentinamente en un momento dado, provocando problemas en la integridad mecánica del vidrio, ya que los poros se colapsarían y originarían grietas. La conservación posterior del vidrio seco por este procedimiento no requiere condiciones especiales,

salvo si el ambiente presenta una humedad relativa extremadamente elevada o si se trata de un medio muy contaminado. En general, los vidrios arqueológicos secos deberían conservarse según los mismos criterios que se siguen para la adecuada preservación de cualquier objeto histórico.

## 6. Conclusiones

A pesar de la gran importancia que tiene en su conjunto el patrimonio vidriero, no sólo por su amplia y variada riqueza sino también por su extraordinario valor como documento histórico, artístico y cultural, el estudio científico sistemático del vidrio antiguo es todavía muy limitado. Los datos con los que se cuenta en la actualidad ponen de manifiesto que algunos tipos de vidrio han sufrido importantes procesos de degradación a los que pueden asignarse mecanismos de ataque químico producidos por la concurrencia de distintos agentes de meteorización, ya sean macroambientales, como los sufridos por aquellos vidrios que forman parte de elementos arquitectónicos, o microambientales, en el caso de piezas museísticas y vidrios procedentes de excavaciones arqueológicas. Este deterioro se ha agravado seriamente con la presencia, cada vez más frecuente, de contaminantes de características ácidas. En este sentido, el efecto de la creciente contaminación ambiental ha afectado muy perjudicialmente a ciertos vidrios que poseen las composiciones químicas más lábiles, esto es, los vidrios potásicos, muy utilizados en las vidrieras medievales y que son los que tienen, precisamente, una menor estabilidad química.

Desde la ciencia y tecnología de materiales se dispone de un conjunto razonablemente amplio de técnicas de caracterización fisicoquímica para estudiar el vidrio antiguo y se conocen los procesos y mecanismos de degradación que ha sufrido y sufre este material. Por lo tanto, el paso siguiente debe consistir en la aplicación de la metodología científica más adecuada al estudio de los distintos vidrios antiguos que permita una mejor comprensión y contextualización del propio objeto histórico y garantice su preservación en el futuro.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. La labor del Dr. García Heras ha sido posible gracias a un contrato postdoctoral I3P (CSIC-FSE).

## Bibliografía

- BRILL, R. H. (1999): *Chemical analyses of early glasses*. Corning (Nueva York): The Corning Museum of Glass.
- BRILL, R. H.; BARAG, D. y SALDERN, A. von (eds.) (1970): *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia*. Corning (New York): The Corning Museum of Glass.
- CARMONA TEJERO, N.; VILLEGAS BRONCANO, M.<sup>a</sup> Á. y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.<sup>a</sup> (2001): "Vidrieras históricas: restauración y conservación". En *Actas Congreso Internacional "Restaurar la Memoria". AR&PA 2000*. Valladolid: Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León, pp. 359-370.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.<sup>a</sup> (1985): *El Vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- (1996): "Procesos de alteración de las vidrieras medievales: estudio y tratamientos de protección", *Materiales de Construcción*, 46, pp. 3-25.
- (2000): "Causas del deterioro físico y químico de los vidrios históricos". En FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.<sup>a</sup> y PASTOR, P. (eds.): *Jornadas nacionales sobre restauración y conservación de vidrios (La Granja, 1999)*. La Granja de San Ildefonso: Fundación Centro Nacional del Vidrio, pp. 17-37.
- FISCHER, A. y McGRAY, W. P. (1999): "Glass production activities as practised at Sepphoris, Israel (37 BC-AD 1516)", *Journal of Archaeological Science*, 26, pp. 893-905.
- FORBES, R. J. (1956): *Studies in Ancient Technology*. Leiden: Brill Publishers.
- GÓMEZ TUBÍO, B.; RESPALDIZA, M. A. y PARDO RODRÍGUEZ, M. L. (2001): *III Congreso Nacional de Arqueometría*. Sevilla: Universidad de Sevilla y Fundación El Monte.
- HARDEN, D. B. (1956): *A history of technology, II. Glass and glazes*. Oxford.
- HENDERSON, J. (1985): "The raw materials of early glass production", *Oxford Journal of Archaeology*, 4, pp. 267-291.
- LILYQUIST, C. y BRILL, R. H. (1993): *Studies in early Egyptian glass*. New York: Metropolitan Museum of Art.
- MACQUET, C.; THOMASSIN, J. H. y WOIGNIER, T. (1994): "Super critical drying applied on severely corroded burial glasses", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, pp. 885-889.
- MIRTI, P.; CASOLI, A. y APPOLONIA, L. (1993): "Scientific analysis of Roman glass from Augusta Praetoria", *Archaeometry*, 35, pp. 225-240.
- MÜLLER, E.; DREWELLO, U.; DREWELLO, R.; WEISSMANN, R. y WUERTZ, S. (2001): "In situ analysis of biofilms on historic window glass using confocal laser scanning microscopy", *Journal of Cultural Heritage*, 2, pp. 31-42.
- NENNA, M. D.; VICHY, M. y PICON, M. (1997): "L'atelier de verrier de Lyon, du 1<sup>er</sup> siècle après J.-C., et l'origine des verres", *Revue d'Archéométrie*, 21, pp. 81-87.
- NIETO ALCAIDE, V. (1970): *La vidriera del Renacimiento en España*. Madrid: Instituto Diego Velázquez, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- (1974): *La vidriera y su evolución*. Madrid: Ed. La Muralla.
- PETRIE, F. (1915): *Arts et métiers de l'ancienne Egypte*. Bruxelles-Paris.
- PIGANIOL, P. (1966): *Le verre, son histoire, sa technique*. Paris: Hachette.
- REHREN, Th. (2001): "Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt", *Archaeometry*, 43, pp. 483-489.
- REHREN, Th.; PUSCH, E. y HEROLD, A. (1998): "Glass coloring works within a copper-centered industrial complex in Late Bronze Age Egypt". En MCCRAY, P. y KINGERY, D. (eds.): *The Prehistory and History of glassmaking technology*. Ceramics and Civilization, vol. 8. Westerville (Ohio): The American Ceramic Society, pp. 227-250.
- RINCÓN, J. M.<sup>a</sup> (1993): "Microstructure and microanalysis (SEM/EDX) determination of glasses from Mallorca and Menorca caves", *Trabajos de Prehistoria*, 50, pp. 263-266.
- RUANO, E.; HOFFMAN, P. y RINCÓN, J. M.<sup>a</sup> (1995): "Primeros resultados de los análisis químicos comparativos entre materiales de vidrio prerromano procedentes de diferentes áreas españolas", *Boletín de la Sociedad Española de Amigos de la Arqueología*, 37, pp. 121-137.
- RUIZ ALCÓN, M. T. (1985): *Vidrio y cristal de La Granja*. Madrid: Instituto Diego Velázquez, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- VV.AA. (2001): *Vidrio romano en España. La revolución del vidrio soplado*. La Granja de San Ildefonso: Real Fábrica de Cristales de La Granja.