

DETERIORO DE VIDRIOS EN MEDIO SUBMARINO

Noemí CARMONA TEJERO

Fundación Centro Nacional del Vidrio. Real Fábrica de Cristales
Pº Pocillo 1, 40100 La Granja de San Ildefonso (Segovia)

Manuel GARCÍA HERAS

CENIM. Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid

Cristina GIL PUENTE

Fundación Centro Nacional del Vidrio. Real Fábrica de Cristales
Pº Pocillo 1, 40100 La Granja de San Ildefonso (Segovia)

Mª Ángeles VILLEGAS BRONCANO

CENIM. Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid

Autor responsable de la correspondencia: mavillegas@cenim.csic.es

*A nuestro Profesor, el Dr. José M^a Fernández Navarro,
con motivo de su septuagésimo aniversario*

1. Introducción

Dentro de la amplia variedad de materiales arqueológicos, el vidrio es uno de los que se estudia frecuentemente cuando se halla en yacimientos enterrados (BRILL, 1999; HARTMANN *et alii*, 1997; McCRAY y KINGERY, 1998). Sin embargo, el estudio del deterioro experimentado por los vidrios arqueológicos de procedencia subacuática es prácticamente una especialidad desconocida y poco habitual. Las alteraciones quimicofísicas de los vidrios pertenecientes a las vidrieras históricas, así como las de otros objetos de vidrio de museos, han sido el objetivo de numerosos trabajos de investigación (LILYQUIST y BRILL, 1993; CARMONA TEJERO, 2002; BIMSON y FREESTONE, 1987; MÜLLER, 1992). En ellos se ha puesto de manifiesto la interacción del medio inmediato con el vidrio y cómo dependiendo de la composición particular del vidrio y de la mayor o menor agresividad química del medio, se desencadenan y desarrollan una serie de mecanismos de corrosión del vidrio (NEWTON y PAUL, 1980; NEWTON y DAVISON, 1989; GARCÍA HERAS *et alii*, 2003).

En general el vidrio es un material de muy buena resistencia química. Su mayor o menor interacción con el medio ambiente depende fundamentalmente de su composición química, lo que determina su "atacabilidad". Evidentemente, las características del medio (humedad relativa, concentración de sales, presencia de gases contaminantes, grado de acidez-basidad, microorganismos, temperatura, etc.) constituyen los factores externos inmediatos que agravan la alteración de la superficie de los vidrios y dificultan su conservación. El deterioro del vidrio comienza siempre en su superficie, como consecuencia de su interacción con el aire y los gases que en él van disueltos (vapor de agua, CO₂, SO₂, NO_x, etc.) (FERNÁNDEZ NAVARRO, 2000). Cuando el vidrio se encuentra enterrado, son la humedad del suelo y las diferentes especies químicas y biológicas del entorno (sales, iones metálicos, microorganismos y otros seres vivos) los que intervienen en el proceso de degradación superficial. En el caso de vidrios en contacto con medios acuo-

sos, cabe esperar una interacción muy intensa entre la superficie de aquéllos y las especies químicas disueltas en el agua. La acidez-basicidad del agua, que varía dependiendo de los compuestos químicos presentes, juega un papel muy importante en el proceso de corrosión, como se verá más adelante.

Por su naturaleza frágil, desde el punto de vista mecánico, los vidrios procedentes de determinados períodos de la Historia o de diversos entornos, especialmente difíciles de explorar, han llegado a nuestros días muy fragmentados, por lo que resultan escasos y siempre difíciles de fechar y de estudiar. Debido a estas limitaciones, el presente trabajo se planteó como un estudio del comportamiento químico de distintos vidrios en un medio submarino simulado. Para ello se preparó una disolución con una composición semejante a la del agua marina, aunque mucho más concentrada, y en ella se sumergieron cinco vidrios de distinta composición, que se seleccionaron como los más representativos que pueden encontrarse en objetos arqueológicos subacuáticos. Los ensayos de ataque acelerado se llevaron a cabo en caliente y en frío, mediante una serie de ciclos, tras los cuales los vidrios se extrajeron y se estudiaron con diversas técnicas analíticas y de observación.

El principal objetivo del presente trabajo es la caracterización de distintos vidrios sometidos a la acción de un agua marina preparada en el laboratorio y de los mecanismos de alteración química producidos en ellos, en función de las composiciones de dichos vidrios y de las condiciones de los ensayos.

2. Interacción del vidrio con el agua

La interacción de un medio acuoso con la superficie del vidrio se produce en diversas etapas (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985; VILLEGAS BRONCANO y GARCÍA HERAS, 2002). La inmensa mayoría de los vidrios que se pueden encontrar en el Patrimonio Histórico contienen, además de SiO₂, otros óxidos como Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, PbO, etc. Los vidrios comunes utilizados para acristalamientos, por ejemplo, son vidrios del sistema Na₂O-CaO-SiO₂ (vidrios de silicato sódico-cálcico). Los vidrios romanos también pertenecen a este sistema de composición. Los vidrios de Bohemia son del sistema K₂O-CaO-SiO₂ (vidrios de silicato potásico-cálcico). Los vidrios de alta calidad utilizados para objetos decorativos y vidrio de mesa de alta calidad son del sistema K₂O-PbO-SiO₂ (vidrio cristal al plomo). La primera etapa de la interacción del agua con la superficie de estos vidrios multicomponentes es un cambio iónico de los iones alcalinos de la superficie del vidrio (Na⁺, K⁺) con los iones H⁺ del agua, según la ecuación [1]:



Simultáneamente, las moléculas de agua penetran en la capa de gel de sílice formada y producen un leve hinchamiento debido al aumento del volumen estructural.

El siguiente paso de la interacción vidrio-agua es el ataque de los iones hidroxilo (OH⁻) que van quedando libres en el medio acuoso (cada vez más básico) a las uniones siloxano del vidrio, siguiendo la ecuación [2]:



Los enlaces Si-O-Si se rompen y se generan más grupos silanol (Si-OH) y grupos con oxígeno no puente (Si - O⁻). Esto supone la progresiva destrucción del retículo vítreo que comienza a producirse en los pequeños defectos de la superficie del vidrio dando lugar a picaduras. El ataque al vidrio no concluye con la reacción [2], sino que los grupos (Si - O⁻) formados pueden reaccionar con otras moléculas de agua, según la ecuación [3]:



dando lugar a más grupos silanol e iones hidroxilo que hacen cada vez más básico el medio acuoso. De este modo, el pH del agua aumenta considerablemente al aumentar la concentración de iones OH⁻ y lo que comenzó siendo un ataque por agua en medio neutro (pH=7), evoluciona a un ataque mucho más agresivo en medio básico (pH > 7). Por esta razón la acidez-basicidad del medio acuoso (pH) es un factor determinante del tipo de ataque que se produce en los vidrios y de la intensidad de la agresión química que tiene lugar.

Previsiblemente, la interacción del vidrio con el agua marina preparada artificialmente, cuyo pH es ligeramente mayor de 7, puede desarrollarse por un proceso de hidratación intensa que daría lugar a una película relativamente gruesa de gel de sílice, donde se difundirían fácilmente otros iones procedentes de las sales que contiene el agua marina. Como consecuencia del proceso de hidratación y del intercambio de iones alcalinos del vidrio por los iones H⁺ del agua, se puede esperar una desalcalinización superficial en el vidrio relativamente profunda, ya que el vidrio permanece sumergido por períodos prolongados de tiempo. También puede esperarse que, transcurrida una primera etapa del ataque hidrolítico, se establezca un cierto equilibrio de concentraciones de iones en la intercara vidrio-agua marina y en la capa de gel de sílice formada. Cuando la desalcalinización del vidrio sea intensa (dependiendo de la composición particular de cada vidrio), se podrían producir aumentos localizados del pH en las zonas más vulnerables de la superficie del vidrio donde se liberan muchos iones OH⁻. Esta situación favorecería un ataque básico que originaría la destrucción de la red del vidrio, como se ha explicado anteriormente. Esta hipótesis sobre el comportamiento del vidrio en medios subacuáticos marinos, se ha tratado de comprobar experimentalmente en los apartados siguientes.

3. Parte experimental

3.1. Muestras de vidrio utilizadas

Para el presente estudio se seleccionaron cinco vidrios de distinta composición (Tabla 1). El vidrio 1 es un vidrio común de silicato sódico-cálcico, como los que se utilizan actualmente en acristalamientos. Su composición química corresponde a la de los vidrios de los períodos romano, premedieval, renacentista y moderno para objetos de calidad normal de vidrio hueco y para cerramientos.

Óxidos	Muestras (% peso)				
	1	2	3	4	5
Na ₂ O	13,80	0,75	0,09	0,70	3,15
MgO	4,47	0,27	0,03	3,22	---
Al ₂ O ₃	0,61	0,22	0,21	3,34	---
SiO ₂	70,83	74,10	59,28	47,33	53,04
P ₂ O ₅	0,04	0,18	---	2,87	---
K ₂ O	0,43	13,55	15,81	18,81	10,87
CaO	9,69	10,03	0,13	22,65	0,06
MnO	---	0,04	0,09	1,02	---
Fe ₂ O ₃	0,12	0,12	0,15	0,06	0,03
As ₂ O ₃	---	0,74	0,13	---	---
Sb ₂ O ₃	---	---	0,03	---	0,59
BaO	---	---	---	---	2,13
PbO	---	---	24,05	---	30,13
Clase hidrolítica	3	3	2	4	2

Tabla 1. Composición (% peso determinado por FRX) y clase hidrolítica de los vidrios estudiados

El vidrio 2 es un vidrio de silicato potásico-cálcico procedente de una lámpara producida durante el siglo XVIII en la Real Fábrica de Cristales de La Granja (Segovia). La composición química de este vidrio (Tabla 1) es muy semejante a la de los vidrios potásicos de Bohemia y de centroeuropa, que se utilizaron ampliamente en objetos decorativos y de mesa.

La muestra 3 es un vidrio cristal al plomo (sistema K₂O-PbO-SiO₂) procedente de la araña de la Capilla Palafox de la Catedral de Burgo de Osma (Soria). Dicha lámpara, que se fabricó en torno a 1788 por el ayudante de maestro Joseph Pascual, también fue producida por la Real Fábrica de Cristales de La Granja. Su composición química (Tabla 1) se ajusta bastante a los requerimientos de la Norma actual para vidrio cristal (UNE 43-603-79, Norma Española. Vidrio. Nomenclatura y Terminología. Cristal. Vidrio sonoro, Madrid, 1979). Otros detalles sobre la caracterización quimicofísica de esta muestra pueden consultarse en GARCÍA HERAS *et alii* (aceptado, en prensa). Los vidrios cuyo contenido de óxido de plomo es mayor o igual a 24 % en peso, reciben la denominación comercial de *vidrio cristal* y se utilizan para la fabricación de objetos ornamentales y de mesa de elevada calidad.

El vidrio 4 es un vidrio de silicato potásico-cálcico preparado en el laboratorio por fusión convencional. Los detalles sobre su obtención se recogen en Carmona Tejero (2002). La composición de este vidrio (Tabla 1) simula la de aquellos que se utilizaron durante los siglos XIII y XIV en la fabricación de vidrieras. Este tipo de vidrio potásico se preparó en los talleres ubicados en los bosques centroeuropeos. Para ello, se emplearon cenizas de

madera como materia prima fundente en la elaboración de los vidrios, debido a la escasez de otros aportadores del fundente habitual, el Na_2O procedente de plantas marinas.

El vidrio 5 es un vidrio cristal al plomo superior según la Norma antes citada. Contiene aproximadamente un 30% en peso de PbO (Tabla 1) y procede de la producción actual de la Fundación Centro Nacional del Vidrio de la Real Fábrica de Cristales de La Granja. Este vidrio cristal se utiliza, al igual que el vidrio 3 (cristal al plomo con 24% en peso de PbO), para la fabricación de piezas ornamentales y de mesa de alta calidad.

La selección de estas cinco muestras, que corresponden a otros tantos tipos de vidrio, se ha realizado con un criterio histórico, por cuanto representan composiciones de vidrios de diferentes períodos. Asimismo, se ha aplicado un criterio científico y práctico que da respuesta al interés sobre el conocimiento de la durabilidad química de dichos vidrios cuando se atacan por inmersión en disoluciones acuosas concentradas de sales (que pueden simular el medio submarino).

Finalmente se han estudiado algunos fragmentos de la capa externa de un vidrio perteneciente a una botella holandesa del siglo XVIII, procedente de un pecio hundido durante la actividad comercial mantenida en ese período entre España y América. La pieza pertenece a los fondos del museo de la Fundación Centro Nacional del Vidrio de La Granja (nº de inventario 704).

3.2. Ensayos de envejecimiento acelerado. Para estudiar la respuesta al medio submarino de los vidrios seleccionados, se llevaron a cabo ensayos de envejecimiento acelerado por inmersión de las muestras en una disolución que simula la composición media del agua de mar.

3.2.1. Preparación del agua de mar simulada. Para simular el agua de mar, se preparó un baño de sales a partir de agua desionizada y de diferentes compuestos químicos de calidad *para análisis*, sin purificación previa. La composición del baño de sales fue la siguiente (masa en gramos referida a 1000 g de agua): 216,0 g NaCl ; 45,0 g MgCl_2 ; 36,0 g Na_2SO_4 ; 9,9 g CaCl_2 ; 6,3 g KCl ; 1,8 g NaHCO_3 ; 0,234 g H_3BO_3 y 1000,0 g H_2O (CIFUENTES LEMUS *et alii*, 1986).

La disolución se preparó nueve veces más concentrada que la composición media del agua marina, con el fin de que pudieran llevarse a cabo los ensayos de envejecimiento en el laboratorio en períodos de tiempo más cortos. No fue posible obtener disoluciones más concentradas ya que se producía una sobresaturación y precipitación de los compuestos más insolubles.

El pH del baño de sales al inicio de los ensayos fue de 7,79 (medido a $12,9^\circ\text{C}$, lo que supone una temperatura media respecto a las dos temperaturas extremas a las que se realizaron los ensayos de envejecimiento). La disolución en la que se envejecieron las muestras es, por lo tanto, ligeramente básica o alcalina.

3.2.2. Condiciones de los ensayos y técnicas de caracterización. Para la realización de los ensayos de envejecimiento acelerado se dispusieron 2

series de muestras de cada uno de los vidrios de la Tabla 1. Una serie se trató a -15°C (clave F en la nomenclatura de las muestras), para lo cual se utilizaron 5 contenedores de polipropileno con tapa y con 50 ml del agua marina simulada cada uno. En ellos se introdujeron los vidrios sujetos de modo que la mayor parte de su superficie estuviera en contacto con la disolución. Los contenedores con el baño de sales y las muestras de vidrio se depositaron en una cámara climática Minitest (serie CCM-25/81). La otra serie se trató a 40°C (clave C en la nomenclatura de las muestras). Se utilizaron 5 contenedores de teflón con tapa y con 50 ml del baño de sales preparado, en los que se introdujeron los 5 vidrios del mismo modo que en la primera serie. En este caso los contenedores con la disolución salina y las muestras se depositaron en un horno Labothern modelo L9/11, provisto de programador de temperatura y tiempo.

Para las dos series de ensayos se realizaron un total de 100 ciclos de 24 h cada uno a las temperaturas de -15 y 40°C , respectivamente. Cada 25 ciclos, esto es, al finalizar los ciclos 25° , 50° , 75° y 100° , las muestras se extrajeron de los baños para observarlas por microscopía óptica (MO) con un microscopio Nikon modelo Optiphot 2-POL. Dichas observaciones se realizaron con las muestras atacadas tal como se extrajeron de sus baños (sin ningún tipo de limpieza), y con las muestras sometidas a una limpieza suave. En este segundo caso, la manipulación de los vidrios fue la siguiente: cada vidrio fue sumergido 5 veces durante 5 segundos sucesivamente en 3 porciones de 50 ml de agua desionizada cada una. De este modo se eliminó parte de las cristalizaciones de sales adheridas a la superficie de los vidrios, evitando frotarlos para no modificar la capa de alteración formada durante los ensayos.

Los vidrios tratados 100 ciclos en caliente, así como los tratados en frío, se limpiaron según se ha descrito y se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), con un equipo JEOL modelo JXA-840, con tensión de aceleración de 15 kV. Las muestras se recubrieron con una fina película de carbono para hacerlas conductoras. Asimismo, se realizaron microanálisis en distintas zonas de la superficie de los vidrios por espectrometría de rayos X de dispersión de energías (EDX), con un espectrómetro Rontec con detector de Si (Li) acoplado al microscopio indicado.

La composición química de los vidrios originales (antes de los ensayos de envejecimiento) se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX), con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda Philips modelo PW-1404 con tubo de rodio. Los espectros de transmisión luminosa de los vidrios se registraron en la región UV/VIS, con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 19. Las escamas superficiales procedentes de la botella del siglo XVIII se analizaron mediante difracción de rayos X, con el fin de determinar su naturaleza cristalina o amorfa. Para ello se utilizó un equipo Siemens modelo D-500. En la Tabla 1 se indican los datos relativos a la resistencia química de los vidrios estudiados (clase hidrolítica según la Norma UNE 43-708-75, Norma Española. Ensayos de vidrio. Determinación de la resistencia hidrolítica del vidrio en polvo a 98°C).

4. Resultados

4.1. Composición química de los vidrios y pH del agua marina simulada.

En la Tabla 1 se recogen los resultados de los análisis de FRX de los vidrios originales. La composición química de los vidrios es el factor intrínseco más importante a tener en cuenta cuando éstos se someten a procesos de degradación. Como es conocido (PAUL, 1982; FERNÁNDEZ NAVARRRO, 1985), los vidrios son tanto más vulnerables al ataque químico cuanto mayor es su proporción de óxidos alcalinos, siendo más atacables los vidrios con K_2O respecto a los que contienen Na_2O , y éstos más atacables que los que contienen Li_2O . Las proporciones elevadas de óxidos alcalinos dan lugar a retículos vítreos más abiertos y, en consecuencia, favorecen la penetración de los iones del medio de ataque a la vez que facilitan la extracción de iones del vidrio. Los porcentajes de óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) de las muestras estudiadas (Tabla 1) indican que el orden que cabría esperar, *a priori*, de mayor a menor atacabilidad de los vidrios es el siguiente: $4 > 3 > 2 \approx 1 > 5$. Sin embargo, no sólo los óxidos alcalinos determinan la atacabilidad de un vidrio. El resto de los componentes (su naturaleza y concentración) también influyen en la estabilidad química del vidrio. En los vidrios estudiados los óxidos de silicio y de plomo, así como el de aluminio, son los más importantes puesto que son los formadores principales de la red vítrea. Cuanto mayor sea su porcentaje se puede esperar mayor estabilidad química. Atendiendo a este criterio el orden de mayor a menor atacabilidad de los vidrios de la Tabla 1 sería el siguiente: $4 > 1 > 2 > 5 \approx 3$. Considerando las dos secuencias anteriores se puede deducir *a priori* que el vidrio 4 (silicato potásico-cálcico, tipo medieval de vidrieras) sería el más susceptible de ataque químico. Para el vidrio 2 (silicato potásico-cálcico tipo Bohemia) se puede esperar una resistencia media o baja. Para la muestra 5 (vidrio cristal superior al plomo 30% PbO) cabe esperar una buena resistencia química, mientras que la resistencia de la muestra 3 (vidrio cristal al plomo, 24% PbO) sería algo menor (la resistencia de los vidrios cristal con 24% de PbO ha sido estudiada por AHMED *et alii*, 1998). Finalmente, el vidrio 1 (silicato sódico-cálcico) se comportaría como un vidrio resistente desde el punto de vista de su contenido de óxidos alcalinos y esto compensaría su proporción ligeramente inferior de óxidos formadores, respecto a los otros vidrios de silicato potásico-cálcico (muestras 2 y 4).

La atacabilidad de un vidrio también viene determinada por el pH del medio líquido al que se expone. Este es el factor extrínseco más importante en un proceso de degradación hidrolítica. Como ya se ha indicado en el apartado 2, al aumentar el pH desde su valor neutro (pH=7) hasta valores básicos (entre 7 y 14), el mecanismo de ataque transcurre según la ecuación [3], lo que da lugar a la destrucción de la red vítrea. El pH inicial del baño de sales fue de 7,79. Una vez concluidos los 100 ciclos de envejecimiento, el pH de los extractos residuales se midió para cada una de las muestras. Los baños de las muestras 1F, 2F, 4F y 5F tenían pH~10,5; el de la muestra 3F era de ~10,3 y los de las muestras 1C, 2C, 3C, 4C y 5C era de ~10,0. Esto indica que la alcalinidad del medio ha aumentado considerablemente duran-

te los ensayos. Por lo tanto, es de esperar que el ataque hidrolítico neutro inicial (pH~7,8) se transforme en un ataque básico debido, probablemente, a la extracción de una proporción considerable de iones alcalinos de la superficie de los vidrios que, junto con los iones OH⁻ procedentes del agua del medio líquido, forman hidróxidos sódico y potásico que hacen aumentar el pH.

4.2. Comportamiento de los vidrios

4.2.1. *Muestra procedente de la botella del siglo XVIII.* Los difractogramas de rayos X de las escamas superficiales de aspecto irisado, de la botella del siglo XVIII procedente de un naufragio, pusieron de manifiesto la ausencia de picos de difracción. Este resultado confirma que las escamas son de carácter amorfo, por lo que puede decirse que se trata de la capa de gel de sílice desecada que se forma como consecuencia de la prolongada interacción del agua de mar con la superficie de la botella. El aspecto de estas escamas es muy similar al de las capas de SiO₂ amorfo de otras muestras de vidrio arqueológico sometidas durante mucho tiempo a la acción directa de

la humedad. Las escamas, resultado de un ataque hidrolítico prolongado, son de tipo estratificado que debe atribuirse al proceso de secado sufrido desde que se extrajeron del medio marino. Por otro lado, la presencia de irisaciones se debe, como es sabido (FERNÁNDEZ NAVARRO, 2000), a un fenómeno de colores de interferencia originado por la interacción de la luz con las capas

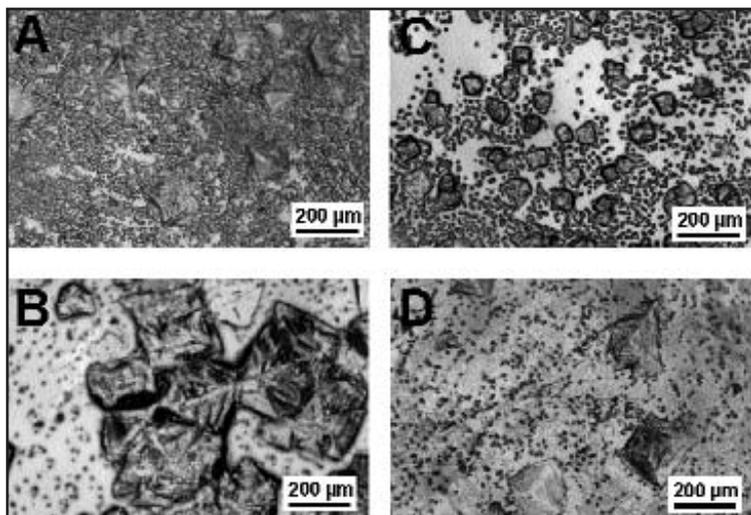


Lámina I. Imágenes MO de las muestras de vidrio sin limpiar tras los ataques. A) 5F, 50 ciclos. B) 1C, 25 ciclos. C) 2C, 25 ciclos. D) 4C, 25 ciclos

de gel de sílice superpuestas de distinto espesor. Obviamente, deben desecharse por completo otro tipo de suposiciones sobre el origen de estas capas irisadas, particularmente las que hacen referencia a un proceso secreto de los vidrieros de los siglos pasados para producir decoraciones especiales.

4.2.2. *Observaciones de los vidrios sin limpiar tras los ensayos de envejecimiento.* Después de los ensayos de envejecimiento acelerado, todos los vidrios presentaron un aspecto superficial más o menos alterado junto con depósitos, probablemente procedentes del baño de agua marina simulada, que en algunos casos fueron muy abundantes. En los vidrios cristal al plomo

(muestras 3 y 5) y en los de silicato potásico-cálcico (muestras 2 y 4) se pudo observar visualmente la presencia de capas irisadas. Al igual que en el caso de la muestra de la botella del siglo XVIII, dichas irisaciones se deben a los colores de interferencia producidos por la capa de gel de sílice formada en la superficie de los vidrios.

Antes de proceder a la limpieza suave de estos depósitos, se realizaron observaciones mediante MO. En la Lámina I se presenta el aspecto superficial de algunas muestras tal como se obtuvieron al finalizar los ciclos indicados. Tanto en las muestras que se trataron a -15°C como en las tratadas a 40°C se observa, junto con las picaduras resultantes del ataque químico, la presencia de formas geométricas. Dichos depósitos pueden atribuirse a cristales de NaCl o de otra sal procedente de la disolución saturada de agua marina simulada en la que se realizaron los ensayos.

4.2.3. Observaciones de los vidrios limpios tras los ensayos de envejecimiento. Una vez limpias las muestras de los depósitos salinos del baño, se llevaron a cabo observaciones de la superficie alterada mediante MO y MEB.

Vidrio 1 (silicato sódico-cálcico).

En la Lámina II se recogen algunas fotografías correspondientes al vidrio 1. La muestra tratada en frío (-15°C) presentó una gran profusión de picaduras, después de 25 ciclos de envejecimiento (Lámina II, A y B). Se pudo observar que en el transcurso de los ciclos, hasta 100 ciclos, no se produjo ninguna variación significativa de la densidad o tamaño de las picaduras. Los microanálisis EDX realizados en el centro de una picadura de aproximadamente $17\ \mu\text{m}$ de diámetro (análisis 1F1, Tabla 2, Lámina II, B) demostraron un gran enriquecimiento de CaO y una disminución muy importante de SiO_2 , respecto a la composición original del vidrio (Tabla 1). Esto

indica que en las picaduras se ha producido un ataque al vidrio muy intenso, con pérdida de SiO_2 y acumulación de compuestos de calcio, tanto los pro-

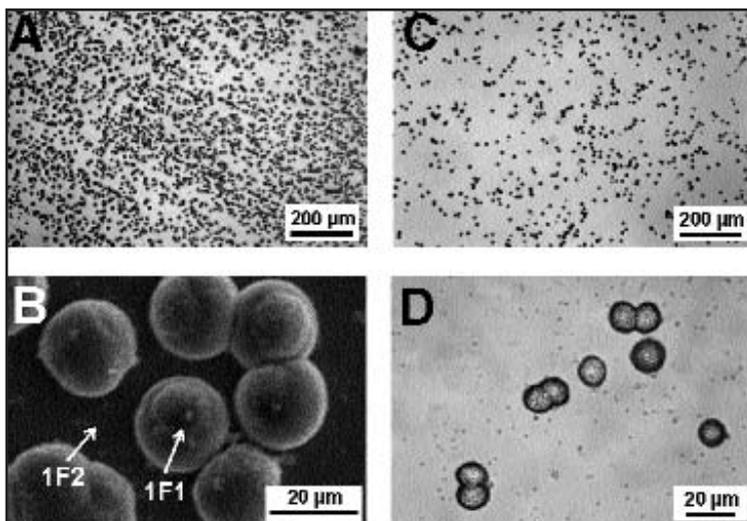


Lámina II. Imágenes del vidrio 1. A) MO, muestra 1F, 25 ciclos. C) MEB, muestra 1F, 100 ciclos. C) MO, muestra 1C, 25 ciclos. D) MO, muestra 1C, 100 ciclos.

Muestra	Análisis	Óxidos (% peso)											
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	PbO	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	BaO	MnO
1	1F1	2,7	---	---	3,5	---	2,9	---	0,8	---	90,1	---	---
	1F2	9,3	3,0	2,6	73,3	---	---	---	---	---	11,8	---	---
2	2C1	1,4	10,3	---	9,9	---	5,2	---	1,8	1,5	69,9	---	---
	2C2	0,5	19,8	1,5	56,5	---	2,6	---	3,7	8,4	7,0	---	---
	2C3	0,4	4,0	---	71,5	---	1,4	---	0,7	11,4	10,5	---	---
3	3F1	2,0	1,0	3,5	5,7	---	3,2	---	0,7	0,9	83,0	---	---
	3F2	0,4	0,9	2,2	74,7	---	---	20,3	---	1,3	0,2	---	---
	3C1	---	5,0	---	75,4	---	---	19,2	---	0,4	---	---	---
	3C2	---	21,1	---	62,9	---	---	14,9	---	1,1	---	---	---
4	4F1	0,3	1,8	2,5	2,5	2,3	1,5	---	---	1,2	87,9	---	---
	4F2	0,2	2,2	7,4	54,5	3,6	---	---	0,1	14,5	17,5	---	---
	4C1	1,1	25,7	7,2	51,4	---	2,2	---	3,4	3,7	3,6	---	1,7
	4C2	0,3	16,0	5,2	40,9	2,3	1,1	---	1,8	13,2	18,3	---	0,9
5	5F1	2,4	---	---	34,9	---	---	12,4	---	4,8	45,5	---	---
	5F2	2,4	---	---	63,1	---	---	24,8	---	9,7	---	---	---
	5C1	0,7	25,3	0,9	55,4	---	3,2	---	0,2	1,6	2,2	10,5	---

F: Ensayo en frío (-15°C).
C: Ensayo en caliente (40°C).

Tabla 2. Resultados de los microanálisis de EDX (% peso) realizados en las muestras tras 100 ciclos de envejecimiento acelerado

cedentes del baño de sales como los extraídos del vidrio. El microanálisis del vidrio 1 en las zonas donde no hay picaduras (análisis 1F2, Tabla 2, Lámina II, B) demostró que la superficie del vidrio se ha enriquecido en SiO₂ y CaO y ha perdido Na₂O, respecto al vidrio original (Tabla 1). Estos resultados apuntan que el vidrio 1 se ha desalcalinizado superficialmente como consecuencia del ataque hidrolítico y que en puntos preferenciales se han producido picaduras de un ataque de tipo básico más profundo, con pérdida de masa (SiO₂) y acumulación de compuestos de calcio en los cráteres (posiblemente hidróxido y/o carbonato).

Después de los ensayos de envejecimiento en caliente (40°C), el vidrio 1 presenta picaduras semejantes a las que se producen tras los ensayos en frío, aunque menos abundantes (Lámina II, C y D). El tamaño medio de las picaduras (aproximadamente 10 μm) (Lámina II, D) es menor que las que produce el tratamiento en frío. También se observó que en el ensayo en caliente el número de picaduras por unidad de superficie disminuye ligeramente al aumentar el número de ciclos del ensayo, y que se producen más interconexiones entre las picaduras (Lámina II, D). Esto puede deberse a que en caliente el proceso de ataque hidrolítico-básico procede más rápidamente, por lo que las picaduras no crecen demasiado antes de interconectarse. Además, a 40°C no cabe esperar que las sales del baño saturado estén parcialmente precipitadas y adheridas a la superficie del vidrio como, por el contrario, puede ocurrir a -15°C, en que su solubilidad es mucho menor.

Vidrio 2 (silicato potásico-cálcico, tipo Bohemia).

Después del tratamiento en frío, el vidrio 2 presenta picaduras muy pequeñas alternadas con zonas sin huellas de ataque. También se observa una cierta disminución del número de picaduras al aumentar el número de ciclos

de envejecimiento. Cuando la muestra se trata en caliente, aparecen picaduras profundas y arrosariadas, tanto mayores al aumentar el número de ciclos (de unos 10 y 20 μm de diámetro en las muestras envejecidas con 25 y 100 ciclos, respectivamente) (Lámina III). También se forma una capa o costra de aspecto escamoso después de 100 ciclos (Lámina III, B), cuyo microanálisis por EDX (análisis 2C2, Tabla 2) indicó que se producía una disminución de óxidos de silicio, potasio y calcio, y un aumento considerable de magnesio que sólo puede atribuirse a depósito o impregnación de sales de magnesio procedentes del baño. Por otro lado, los microanálisis efectuados en el centro de una picadura (análisis 2C1, Tabla 2, Lámina III, B) pusieron de manifiesto que en ellas se acumulan óxidos de calcio y de silicio, así como de magnesio procedente del baño. La superficie del vidrio 2 que se encuentra por debajo de la capa de escamas (Lámina III, B, zona 2C3) es fundamentalmente el vidrio original un poco desalcalinizado, como demostró el microanálisis correspondiente (análisis 2C3, Tabla 2), en comparación con el vidrio 2 original (Tabla 1).

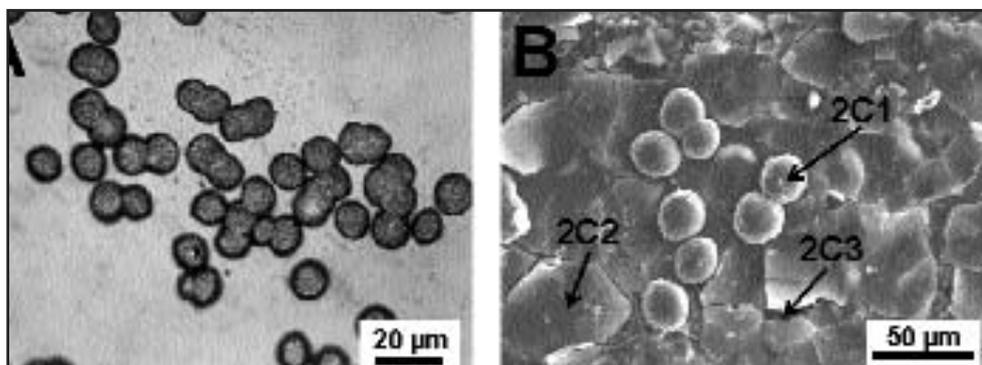


Lámina III. Imágenes del vidrio 2. A) MO, muestra 2C, 25 ciclos. B) MEB, muestra 2C, 100 ciclos

Vidrio 3 (cristal al plomo, 24 % PbO).

En el vidrio 3 se observó la formación no generalizada de picaduras pequeñas interconectadas y una capa o costra ligera de alteración después de 100 ciclos, en los ensayos de envejecimiento en frío. La Lámina IV, A y B, muestra algunas imágenes de este vidrio después del tratamiento en frío. El microanálisis EDX de las zonas donde las picaduras se concentran (análisis 3F1, Tabla 2, Lámina IV, A) indicó una gran acumulación de calcio, y óxidos de silicio, aluminio y sodio en mucha menor proporción. Esto se explica por la formación de una costra, como consecuencia de la interconexión de picaduras pequeñas ricas en calcio muy próximas entre sí, en aquellas partes de la superficie donde se presentan las picaduras. Además, según demuestra el microanálisis EDX efectuado en otras zonas de la muestra (análisis 3F2, Tabla 2, Lámina IV, B), se forma una capa en la que aumenta mucho el contenido de SiO_2 , disminuye el de K_2O y aún disminuye más el de PbO . Este resultado indica que dicha capa enriquecida en sílice se ha originado por

desalcalinización y pérdida del PbO, probablemente por un proceso de lixiviación. Efectivamente, el PbO es un óxido anfótero que en el medio alcalino (pH~10) en el que se produjo el ensayo se disuelve, al igual que el hidróxido de plomo [Pb(OH)₂] y otras sales como el carbonato de plomo y el carbonato básico de plomo (ARRIBAS JIMENO, 1978).

Los ensayos de envejecimiento en caliente del vidrio 3 originaron abundantes picaduras, de mayor tamaño que las formadas con el tratamiento en frío. Dichas picaduras coexisten con zonas que no presentan huellas de ataque y con otras en las que aumenta la densidad de las picaduras (Lámina IV, C). Después de 100 ciclos de envejecimiento aparece además una capa o costra de aspecto escamoso (Lámina IV, D). Debajo de esa costra se pudieron observar mediante MEB pequeñas picaduras a partir de 2700 aumentos. Los microanálisis EDX efectuados (análisis 3C1, Tabla 2) indicaron que debajo de la capa escamosa aparecía el vidrio enriquecido en SiO₂ y empobrecido en PbO (que se extrajo por las razones ya explicadas), además de un contenido relativamente elevado de magnesio que puede provenir de las sales del baño. Estos resultados también confirman que ha tenido lugar una intensa desalcalinización, ya que el contenido de K₂O en esa zona es muy

bajo comparado con el del vidrio 3 original (Tabla 1). Por otra parte, el microanálisis EDX de la capa o costra formada (análisis 3C2, Tabla 2, Lámina IV, D) demostró que ésta estaba formada por SiO₂, MgO y PbO, habiendo aumentado la proporción de los dos primeros respecto al vidrio 3 original; mientras que el porcentaje de PbO detectado es bastante inferior que en el vidrio original

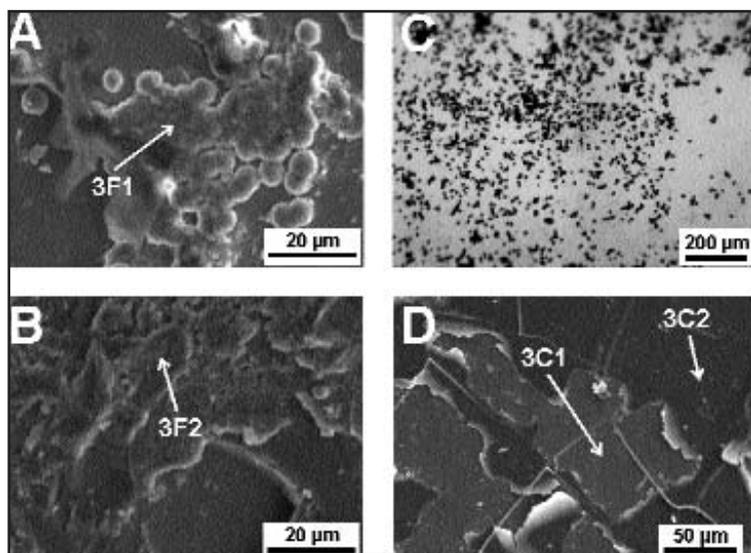


Lámina IV. Imágenes del vidrio 3. A) MEB, muestra 3F, 100 ciclos. B) MEB, muestra 3F, 100 ciclos C) MO, muestra 3C, 75 ciclos. D) MEB, muestra 3C, 100 ciclos

original y el de K₂O se ha reducido más de diez veces (Tabla 1). Por lo tanto, la capa de aspecto escamoso puede ser atribuida a la primera superficie del vidrio fuertemente desalcalinizado, donde también se ha extraído buena parte del PbO y se han depositado sales de magnesio.

Vidrio 4 (silicato potásico-cálcico, tipo medieval).

Los ensayos de envejecimiento en frío del vidrio 4 dieron lugar a la aparición de picaduras abundantes de pequeño tamaño, como se puede observar en la Lámina V, A. Dichas picaduras aparecen inhomogéneamente distribuidas, apreciándose una cierta disminución de picaduras al aumentar el número de ciclos de envejecimiento, si bien en ese mismo sentido aumenta su interconexión y agrupamiento en forma de manchas. Los depósitos que se observan tras el ensayo de 100 ciclos en frío (análisis 4F1, Tabla 2, Lámina V, B) resultaron estar formados fundamentalmente por CaO y, en mucha menor proporción, por SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, MgO y K₂O. Prácticamente se puede decir que se trata de depósitos de compuestos cristalinos de calcio, ya que se aprecian formas triangulares de aspecto precristalino junto con otras cuyo grado de cristalinidad sería menor, como indica su falta de regularidad geométrica. La formación de los depósitos de calcio se puede explicar porque dichas sales son muy insolubles, sobre todo a la temperatura a la que se realizó el ensayo (-15°C). El análisis efectuado en la zona libre de depósitos (análisis 4F2, Tabla 2, Lámina V, B), confirma que tras 100 ciclos de envejecimiento en frío se ha producido una desalcalinización no muy intensa de la superficie del vidrio. Efectivamente, los contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ han aumentado, mientras que el porcentaje de K₂O y CaO ha disminuido (Tabla 2), en comparación con la composición del vidrio 4 original (Tabla 1).

Después de los ensayos de envejecimiento en caliente, las muestras del vidrio 4 presentan muchas picaduras pequeñas no muy interconectadas por toda la superficie (Lámina V, C). Asimismo, se observa tras 100 ciclos de envejecimiento, la aparición de una capa o costra semidesprendida de aspecto homogéneo (Lámina V, D). El correspondiente microanálisis EDX (análisis 4C1, Tabla 2)

indicó un pequeño aumento en los contenidos de SiO₂ y Al₂O₃, y una disminución muy importante de CaO y K₂O, respecto al vidrio 4 original (Tabla 1). También se produjo un incremento considerable del porcentaje de magnesio. Esto puede interpretarse como una intensa desalcalinización del vidrio 4 y la deposición de

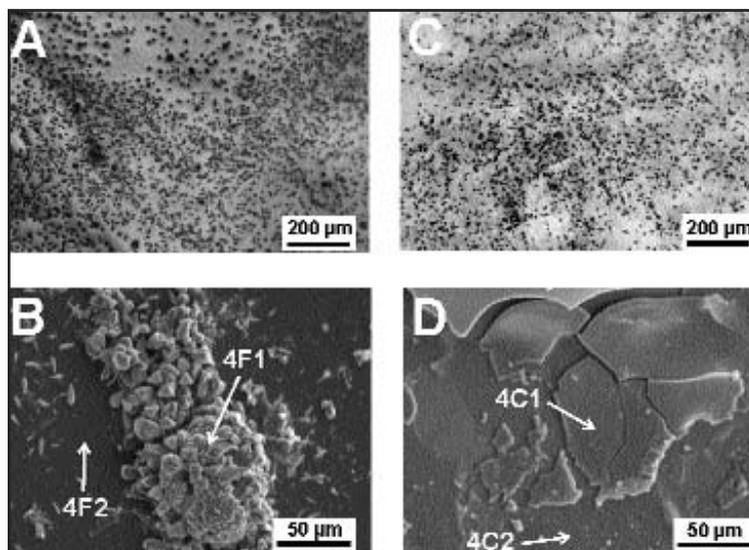


Lámina V. Imágenes del vidrio 4. A) MO, muestra 4F, 25 ciclos. B) MEB, muestra 4F, 100 ciclos C) MO, muestra 4C, 25 ciclos. D) MEB, muestra 4C, 100 ciclos

sales de magnesio procedentes del baño. Por otra parte, el microanálisis EDX de la zona que se encuentra bajo la capa de alteración (análisis 4C2, Tabla 2, Lámina V, D) mostró una ligera disminución de SiO_2 , K_2O y CaO , los tres principales componentes del vidrio; y un aumento muy notorio del contenido de magnesio que probablemente se debe, como ya se ha apuntado, a la deposición de sales de magnesio procedentes del baño. La pequeña disminución de SiO_2 , K_2O y CaO puede deberse a un proceso de disolución paulatina pero continua del vidrio, ya que por su alto porcentaje de K_2O y CaO , resulta muy atacable, como se pudo demostrar anteriormente (CARMONA TEJERO, 2002). En este caso el vidrio se ataca intensamente por toda su superficie y simultáneamente los productos del ataque se disuelven o se desprenden, cuando la costra de alteración es demasiado gruesa. De este modo, el vidrio vuelve a quedar desprotegido frente al ataque posterior del baño salino que, a su vez, se va haciendo más básico, según el mecanismo expuesto en el apartado 2.

Vidrio 5 (cristal superior al plomo, 30 % PbO).

El tratamiento de envejecimiento en frío produjo una multitud de pequeñas picaduras (Lámina VI, A), cuyo número aumenta ligeramente al aumentar el número de ciclos del ensayo. Después de 100 ciclos aparecen también escamas en la capa superficial de alteración. El resultado del microanálisis EDX realizado en la zona del fondo (análisis 5F2, Tabla 2, Lámina VI, A) indicó un enriquecimiento de SiO_2 y una disminución de los contenidos de PbO y de K_2O , comparados con la composición del vidrio 5 original (Tabla 1). Esta situación correspondería a una capa de gel de sílice formada a partir del vidrio original desalcalinizado en el que también se ha extraído parte del PbO . El microanálisis 5F1 (Tabla 2) realizado en el centro de una picadura (Lámina VI, A) indica que se trata del propio vidrio cristal, con proporciones bastante disminuidas de SiO_2 , PbO y K_2O , y muy enriquecido en CaO . Puesto que el vidrio 5 casi no tiene CaO en su composición (Tabla 1), se deduce que su elevada proporción en las picaduras procede del baño de sales. Este hecho podría explicarse debido a la insolubilidad relativa de las sales de calcio en el baño, que sería elevada en las condiciones de saturación y temperatura (-15°C) del ensayo.

Los ensayos de envejecimiento en caliente dieron lugar a picaduras generalizadas parcialmente interconectadas. Las picaduras se alternan con zonas donde no se aprecian huellas de ataque, excepto una microestructura cuarteada de fondo (Lámina VI, B) que aparece a partir de 75 ciclos. Después de 100 ciclos se observó la aparición de escamas irisadas (Lámina VI, C). El aspecto de esa capa de alteración es muy semejante al que presenta la capa de gel de sílice procedente de la botella del siglo XVIII (apartado 4.2.1). Mediante MEB pudo apreciarse que la superficie del vidrio 5 quedó totalmente alterada después de 100 ciclos de envejecimiento en caliente. Su aspecto es poroso, inhomogéneo y con una textura enmarañada (Lámina VI, D). El microanálisis de esa zona (análisis 5C1, Tabla 2) demostró la desaparición del PbO , un pequeño aumento del contenido de SiO_2 , una gran disminución de K_2O y el depósito de una proporción elevada de magnesio. Tam-

bién se registra un aumento del contenido de CaO. Estos resultados pueden interpretarse como una desalcalinización intensa del vidrio y pérdida por lixiviación del PbO, que dan lugar al aumento relativo del porcentaje de SiO₂. El retículo vítreo rico en SiO₂ quedaría, por otro lado, impregnado de sales de magnesio y de calcio procedentes del baño, ya que el vidrio 5 original no contiene MgO ni prácticamente CaO (Tabla 1).

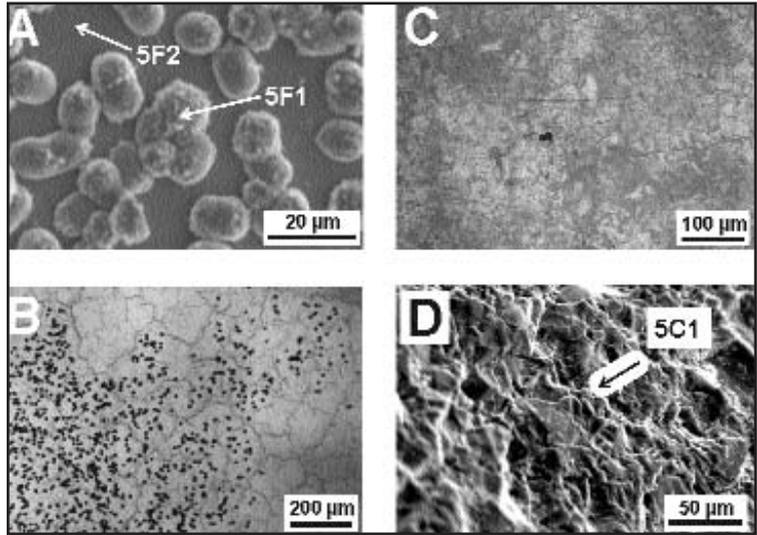


Lámina VI. Imágenes del vidrio 5. A) MEB, muestra 5F, 100 ciclos. B) MO, muestra 5C, 75 ciclos. C) MO, muestra 5C, 100 ciclos. D) MEB, muestra 5C, 100 ciclos

4.2.4. Otros resultados y propiedades de los vidrios

Una vez finalizados los ensayos de envejecimiento acelerado, la mayoría de los vidrios presentaron un aspecto opalescente, más o menos acusado, en su superficie. Esta pérdida o disminución de la transparencia se evaluó mediante el registro de los correspondientes espectros de transmisión en la zona ultravioleta-visible. En la Lámina VII se muestran algunos de los espectros registrados antes y después de los tratamientos en frío y en caliente. El vidrio 1 original (Lámina VII, A) presenta un máximo de transmitan-

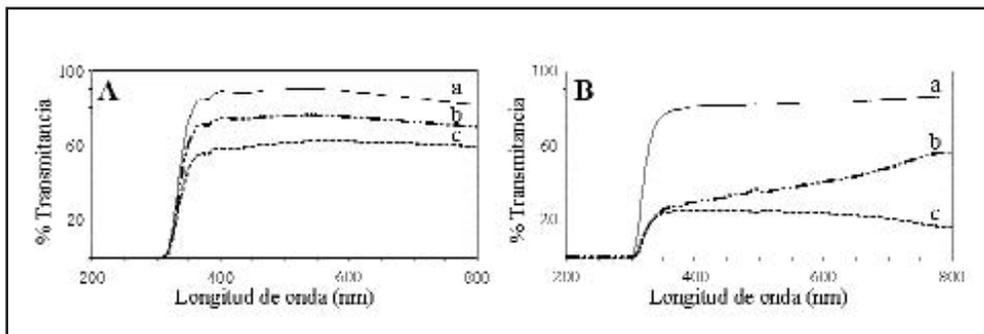


Lámina VII. Espectros de transmitancia UV-VIS. A) Vidrio 1 (silicato sódico-cálcico). B) Vidrio 5 (cristal al plomo, 30 % PbO). a) Muestras iniciales. b) Después de 100 ciclos a 40°C. c) Después de 100 ciclos a -15°C

cia luminosa alrededor del 90 %. Tras el envejecimiento a 40°C, la transmitancia disminuye hasta 75 % aproximadamente, y después del ensayo a -15°C, aún disminuye más, hasta cerca del 60 %. Evidentemente, la pérdida de transparencia (transmitancia luminosa) se debe al deterioro de la superficie del vidrio que se hace más rugosa y dispersa la luz en vez de dejarla pasar en la misma dirección con la que incide en la muestra. El hecho de que la muestra envejecida en frío sea aún menos transparente, esto es, presente una menor transmitancia, se puede explicar porque a la temperatura a la que se efectuó el ensayo (-15°C), las sales son muy insolubles y quedarían depositadas sobre las picaduras, la capa de gel de sílice y la superficie del vidrio en general. Dichos depósitos producen una dispersión intensa de la luz incidente que hace disminuir mucho su transparencia.

El proceso de opalización superficial por formación de una capa de alteración y depósito de sales es aún más intenso en las muestras del vidrio 5 (cristal superior con 30 % de PbO). La Lámina VII, B recoge los espectros de transmisión ultravioleta-visible del vidrio 5 original y tras los ensayos de envejecimiento en frío y en caliente. Puede observarse que el porcentaje de transmitancia del vidrio 5 original, inicialmente alrededor de un 80 %, disminuye aproximadamente al 30 % después del envejecimiento en caliente, y hasta 25 % tras el envejecimiento en frío. Para este vidrio el tratamiento acelerado de ataque con agua marina simulada ha sido más destructivo que para el vidrio 1 (silicato sódico-cálcico). Esto se explica porque en el vidrio cristal superior no sólo se puede extraer la sílice cuando se destruye la red vítrea por efecto del ataque en medio básico, sino que también se extrae con relativa facilidad el PbO que es el otro formador del retículo vítreo. La extracción del PbO es posible por la elevada basicidad del medio de ataque, debida a su alta concentración salina, y por el hecho de que los iones Pb^{2+} son anfóteros, como se ha indicado anteriormente, y forman plumbatos en medio básico.

La comparación de la resistencia química de los vidrios (clase hidrolítica en Tabla 1) con los resultados obtenidos en este estudio, puede aportar una información adicional sobre su comportamiento, en relación con su composición inicial. En principio cabe esperar que los vidrios cuya clase hidrolítica (parámetro que indica la mayor o menor resistencia del vidrio frente al ataque del agua) es más desfavorable, sean los que se deterioran más intensamente en un medio submarino. Por ejemplo, el vidrio 4, con el porcentaje más elevado de K_2O resultaría más vulnerable al ataque hidrolítico que los vidrios 1, 2, 3 y 5. Efectivamente, este punto queda confirmado, del mismo modo que el vidrio 2 (más rico en K_2O) es más atacable que el vidrio 1 (más estable por contener Na_2O y menor porcentaje de K_2O). Los vidrios cristal 3 y 5, con PbO, son más estables frente al ataque hidrolítico (clase 2 en Tabla 1); sin embargo, puesto que el medio marino simulado se va haciendo más básico a medida que transcurren los ciclos de envejecimiento, el ataque se produce por un mecanismo distinto (destrucción de la red vítrea y extracción de los iones Pb^{2+}), que prevalece frente al criterio de mayor atacabilidad hidrolítica cuanto mayor es el contenido de óxidos alcalinos del vidrio.

5. Discusión

Los resultados obtenidos confirman que la composición química del vidrio es uno de los factores más importantes a la hora de considerar su comportamiento frente a agresiones químicas externas. En general, los vidrios presentan signos de alteración superficial ya desde los primeros ciclos de envejecimiento acelerado. Dichas huellas de ataque químico (picaduras, cráteres, capa o costra de alteración, depósitos salinos, etc.) en algunos casos se intensifican y en otros se atenúan al aumentar el número de ciclos. Esto puede deberse a que en los vidrios más resistentes el ataque es más lento y los productos que se generan se van acumulando durante más tiempo en la superficie. Por otro lado, los vidrios más vulnerables se atacan rápidamente y forman capas gruesas de alteración que se van desprendiendo y dejan sucesivamente al descubierto el vidrio. A continuación el vidrio vuelve a atacarse rápidamente y se repite todo el proceso. De este modo el vidrio irá "disolviéndose" paulatinamente. Cuando el número de ciclos es suficientemente elevado, la velocidad de ataque puede disminuir, debido a la formación de la gruesa capa de alteración impregnada de sales que dificultaría la difusión del agua del baño, estableciéndose de este modo una situación estacionaria.

La influencia de la temperatura del baño salino también afecta de un modo importante a la textura de la capa de alteración. Por eso se puede observar, en general, que los vidrios envejecidos a -15°C presentan capas de alteración más gruesas que los tratados a 40°C . A -15°C las sales y otros productos de ataque son más insolubles que a 40°C y permanecen adheridos en las inmediaciones de la muestra, en su superficie o en la costra de alteración. A 40°C el ataque químico procede más rápidamente que a -15°C pero, sin embargo, la capa de alteración se disuelve más, con lo que es frecuente que las superficies de los vidrios envejecidos a 40°C aparezcan más "limpias" que las de los vidrios tratados a -15°C .

Un aspecto importante de los resultados obtenidos indica que el medio hidrolítico de ataque, inicialmente con un pH próximo a la neutralidad (pH~7,79), se altera en el transcurso de los ciclos de envejecimiento acelerado, convirtiéndose en un medio fuertemente agresivo para cualquier vidrio (FERNÁNDEZ NAVARRO, 1985; PAUL, 1982). Esto tiene lugar por varias razones: en primer lugar, el medio marino simulado tiene una concentración muy elevada de sales (9 veces más concentrada que el agua marina natural) y una vez iniciado el ataque al vidrio se produce un aumento progresivo del pH, por eso el deterioro que experimentan los vidrios debe considerarse la consecuencia de un ataque básico, no solamente hidrolítico; en segundo lugar, puesto que el ataque a los vidrios es muy intenso y rápido, de ellos se extraen cantidades relativamente grandes de iones alcalinos y alcalinotérreos que también contribuyen al aumento del pH del baño, lo cual acelera aún más la destrucción del retículo vítreo; y en tercer lugar, la capa de gel de sílice y/o las gruesas costras de sales formadas superficialmente se desprenden fácilmente dejando el vidrio desprotegido, lo cual favorece que todo el proceso vuelva a comenzar.

Un caso particularmente interesante es el de los vidrios 3 y 5 (cristal con 24% de PbO y cristal superior con 30% de PbO, respectivamente). Los vidrios cristal al plomo experimentan un proceso de deterioro muy intenso que se agudiza al aumentar el porcentaje de PbO. Cuanto mayor es el contenido de dicho óxido, se extrae mayor cantidad de iones Pb^{2+} del retículo vítreo que, seguramente, formarían plumbatos (COTTON y WILKINSON, 1973). El proceso puede explicarse del siguiente modo: en primer lugar, los iones Pb^{2+} extraídos podrían formar hidróxido de plomo que, en realidad, es un óxido hidratado no estequiométrico. Posteriormente, debido a la elevada concentración de sales del baño, pueden formarse sales de plomo o plumbatos que son solubles en el medio marino simulado después de los ciclos de envejecimiento, cuando el pH ha aumentado hasta valores básicos. De hecho los plumbatos de metales alcalinos como el sodio y el potasio (muy abundantes en el baño salino) son estables y podrían existir como tales, estabilizando así el plomo en la disolución (COTTON y WILKINSON, 1973).

La metodología utilizada ha sido adecuada para reproducir la situación del vidrio sometido a la acción del medio submarino natural. Se han podido obtener capas de alteración superficial semejantes a las recogidas en una botella del siglo XVIII procedente de los restos de un naufragio. La manipulación de los vidrios después de haber sido sometidos a los ciclos de envejecimiento fue complicada, ya que las capas de alteración se desprendían muy fácilmente, incluso antes de intentar limpiar las muestras con agua desionizada o de cortarlas para la realización de los diversos análisis efectuados en este trabajo. En primer lugar, sin duda, el ataque químico ha sido muy intenso, debido a la propia concentración y al pH del baño salino, y a la duración de los ensayos que fue muy prolongada (un total de 100 ciclos de 24 h cada uno). De este modo se ha alcanzado un grado de alteración química del vidrio que se podría equiparar con el experimentado por el vidrio histórico, del que proceden las escamas estudiadas, que estuvo aproximadamente 2 siglos sumergido en agua marina natural. A la vista de los resultados obtenidos, un tratamiento de 25 a 50 ciclos de envejecimiento acelerado en las condiciones ensayadas sería suficiente para provocar un deterioro químico similar al del vidrio histórico tras dos siglos de inmersión submarina. Esta estimación cualitativa se apunta solamente como una posibilidad, dado que no se ha podido comprobar si un vidrio sometido a la acción marina natural durante períodos de tiempo menores que dos siglos se deteriora más, menos o igual que la muestra histórica a la que se ha podido acceder. Esto es, es posible que los vidrios sufran procesos recurrentes de deterioro: ataque a la superficie desprotegida, formación de capa de alteración, desprendimiento de dicha capa, ataque a la superficie desprotegida, formación de capa de alteración, desprendimiento de dicha capa, etc. En este caso no sería posible saber cuántos ciclos de degradación ha sufrido la muestra. Por otra parte, lo mismo podría decirse de los vidrios ensayados en el presente trabajo. Realmente no se tiene la certeza de que los vidrios estudiados aquí, tras los ensayos de envejecimiento acelerado, hayan sufrido 1, 2 ó más ciclos completos de deterioro, ya que seguirían el mismo esquema

de procesos recurrentes de ataque que los vidrios sometidos al medio marino natural.

Si el proceso de deterioro del vidrio en medios submarinos se ajusta al modelo de ataques recurrentes, es posible que los vidrios de menor resistencia química que se encuentran entre los restos de los naufragios, hayan experimentado procesos de alteración muy intensos con considerables pérdidas de masa. Un estudio más detallado del comportamiento del vidrio en medios submarinos naturales o simulados requeriría tener en cuenta una serie de parámetros que probablemente afectarían de modo variable a los resultados. Entre ellos cabe citar el efecto de la presión y profundidad de inmersión, la composición y grado de contaminación del agua marina, la existencia de corrientes o agitación durante los ensayos de laboratorio, los ciclos térmicos día-noche y el efecto sinérgico de microorganismos y otros seres vivos.

6. Conclusiones

Los vidrios sometidos a medios submarinos simulados experimentan un proceso de deterioro, posiblemente recurrente, que provoca la extracción de iones alcalinos, en una primera etapa en medio neutro. Posteriormente, cuando el pH del medio aumenta, como consecuencia del ataque hidrolítico, se produce la destrucción del retículo vítreo, siguiendo un mecanismo de ataque en medio básico, con pérdida de óxidos formadores (SiO_2 , PbO). Cuanto mayor es el contenido de PbO de los vidrios, mayor es la extracción de dicho óxido, ya que es posible la estabilización de los iones Pb^{2+} como plumbatos en el medio acuoso a pH básico.

El proceso de deterioro origina la formación de picaduras circulares más o menos interconectadas. Las capas o costras de alteración constituidas por gel de sílice y otras sales acumuladas de magnesio, calcio, etc. presentan baja adherencia y muy frecuentemente aparecen agrietadas, despegadas o desprendidas del vidrio.

El comportamiento de los distintos vidrios estudiados en los ensayos de resistencia química en medio submarino simulado es paralelo al que presentan cuando se someten a otros medios agresivos (humedad, aire contaminado, suelos y tierras, etc.) El procedimiento de envejecimiento acelerado y la simulación de condiciones naturales es una metodología adecuada para la caracterización del proceso de deterioro y sus consecuencias en vidrios de silicatos sódico-cálcico y potásico-cálcico, y de vidrio cristal al plomo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Dr. José M^a Fernández Navarro sus comentarios sobre los resultados; a D. Andrés Velasco Pilar su colaboración técnica desinteresada; a la Dra. Paloma Pastor Rey de Viñas la cesión de la muestra de vidrio histórico y a D. Cecilio Pajas Crespo las determinaciones de pH. Los Dres. García Heras y Villegas Broncano agradecen el apoyo de la Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC y la financiación de un contrato postdoctoral I3P (FSE-CSIC).

Bibliografía

- AHMED, A.A., YOUSSEF, I.M., ABBAS, A.F. y ABOU ELEINEN, O. (1998): "Inhibition of Pb-leaching from lead crystal glass by coating with films prepared by the sol-gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 753-756.
- ARRIBAS JIMENO, S. (1978): *Análisis cualitativo inorgánico*, 2^a Ed., Oviedo.
- BIMSON, M. y FREESTONE, I. (eds.) (1987): *Early vitreous materials, British Museum Occasional Paper 56*, British Museum, Londres.
- BRILL, R. (1999): *Chemical analyses of early glasses, The Corning Museum of Glass*, 2 Vols., Corning, Nueva York.
- CARMONA TEJERO, N. (2002): *Estudio de los procesos de alteración de vidrieras históricas y de los tratamientos para su restauración y protección*, Tesis Doctoral inédita, Universidad de Valladolid, Valladolid.
- CIFUENTES LEMUS, J.L., TORRES GARCÍA, M^a P. y FRÍAS, M. (1986): *El Océano y sus recursos. II-Las Ciencias del Mar: Oceanografía Geológica y Oceanografía Química*, Fondo de Cultura Económica, México.
- COTTON, F.A. y WILKINSON, G. (1973): *Química inorgánica avanzada*, Ed. Limusa-Wiley S.A., México.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M^a (1985): *El vidrio*, CSIC, Madrid.
- FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M^a (2000): "Causas del deterioro físico y químico de los vidrios históricos", *Jornadas Nacionales sobre Restauración y Conservación de Vidrios* (J. M^a Fernández Navarro y P. Pastor Rey de Viñas Eds.), La Granja de San Ildefonso (Segovia), 17-37.
- GARCÍA HERAS, M., GIL PUENTE, C., CARMONA TEJERO, N. y VILLEGAS BRONCANO, M.A. (2003): "Efectos de la meteorización sobre los materiales de las vidrieras históricas", *Materiales de Construcción* 53 (270), 21-34.
- GARCÍA HERAS, M., CARMONA TEJERO, N., GIL PUENTE, C. y VILLEGAS BRONCANO, M.A. (aceptado, en prensa): "Estudio analítico de la araña de la Capilla Palafox (Catedral de Burgo de Osma, Soria)", *Actas del III Congreso Internacional "Restaurar la Memoria"*, AR&PA 2002, Valladolid.
- HARTMANN, G., KAPPEL, I., GROTE, K. y ARNDT, B. (1997): "Chemistry and technology of prehistoric glass from Lower Saxony and Hesse", *Journal of Archaeological Science* 24 (6), 547-559.
- LILYQUIST, C. y BRILL, R. (1993): *Studies in early Egyptian glass*, Metropolitan Museum of Art, Nueva York.
- McCRAVY, P. y KINGERY, D. (Eds.) (1998): *The Prehistory and History of glassmaking technology, Ceramics and Civilization 8*, American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
- MÜLLER, W. (1992): "Corrosion phenomena of Medieval stained glasses",

Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 31-C (1), 219-239.

NEWTON, R.G. y DAVISON, S. (1989): *Conservation of glass*, Butterworth-Heinemann, Oxford.

NEWTON, R.G. y PAUL, A. (1980): "A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions", *Glass Technology* 21 (6), 307-309.

PAUL, A. (1982): *Chemistry of glasses*, Chapman and Hall, Londres.

VILLEGAS BRONCANO, M.A. y GARCÍA HERAS, M. (2002): "El Patrimonio Vidriero. Técnicas de estudio", *Técnicas Instrumentales y su aplicación al Estudio del Patrimonio Histórico y Cultural* (P. SÁNCHEZ SOTO y A. RUIZ CONDE Eds.), Sevilla, 29-42.