

* Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Isla de la Cartuja, 1, 41071 Sevilla
** Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Fac. de Farmacia, Universidad de Sevilla

ABSTRACT

The archaeological site of Puente Tablas presents, as main problem related to biodeterioration, superior plants, that grow over the excavated structures, so that three biocide treatments have been studied. In this work the possible effect of these treatments on the stony materials most abundant (red and grey limestones) on the houses and wall has been determined. The tests carried out before and after the application on the stone samples have been: capillarity water absorption, chromatic changes measurement, SEM observation and accelerated weathering test. The effects of the biocide treatments are inappreciable, except a slight change of colour due to one of them.

KEY WORDS: Biodeterioration, Biocide, Biocide-Stone Interaction, Accelerated Weathering Test.

INTRODUCCION

El yacimiento del Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas se localiza a unos 4 Km en dirección NE de Jaén. Se trata de un cerro amesetado que se levanta sobre el río Guadalbullón. Sus límites E, N y W están rodeados de un lienzo de muralla que, en algunos puntos alcanza 5 metros de altura conservada. El área amurallada tiene una extensión de unos 30.000 m², estructurándose en su interior una compleja red de casas y calles de trazado cuadrangular, de las cuales se ha excavado en extensión una franja de dirección Este-Oeste. Todo el recinto amurallado se adscribe a época ibérica, abarcando un espacio cronológico que iría desde el siglo VI a.C. al II a.C.

Los lienzos de muralla y demás estructuras de habitación sacadas a la luz por las excavaciones sufren un fuerte problema de colonización de diversa especie de plantas superiores, que, en números casos, están contribuyendo a la alteración de los materiales y, como consecuencia, de dichas estructuras.

La efectividad de los herbicidas sobre las distintas especies de plantas ha sido ampliamente estudiada, pero no así el efecto de estos productos sobre los materiales que componen las estructuras sobre las que se aplican. El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de los tratamientos biocidas sobre los materiales pétreos, utilizando diversos ensayos y métodos de aplicación de los productos.

MATERIALES

Litotipos

Se han usado dos materiales pétreos que se encuentran entre los más abundantes en el yacimiento. Una caliza rojiza que es una caliza micrítica con un 10-15% de cuarzo y con nódulos de óxido de hierro, con una porosidad alrededor del 9%, y una caliza gris, que es una caliza micrítica parcialmente dolomitizada en proporciones variables, con una porosidad media del 2,5% (Espinosa et al. 1996). Se han utilizado probetas de 2X2X5 cm.

Productos herbicidas

Los herbicidas utilizados han sido (C. de Liñán Vicente, 1993):

1) PARACUAT, 20 %, p/v. LS. Nombre comercial: PARED, Agrocros. PARACUAT, (Paraquat ion 1,1'-dimetil 4,4'-bipiridilo). Referido como producto A.

2) GLIFOSATO, 18 % + MCPA, sal isopropilamina, 18 %, p/v. LS. Nombre comercial: SABLE Aragonesas. GLIFOSATO, (sal

isopropilamina de N-(fosfonometil)glicina) + MCPA, sal: isopropilamina. Referido como producto B.

3) TRIBENURON, 25 % + TIFENSULFORON, 50 %. GR. Nombre comercial: POSTA, Argos TRIBENURON, (metil 2-(((N-(4-metoxi 6-metil 1,3,5-triazin 2-il)N metilamino) carbonil) amino) sulfonil) benzoato). Referido como producto C.

Se han disuelto en agua destilada a unas concentraciones que pueden reproducir el efecto de tratamientos repetidos (tratamientos estacionales). Los dos primeros se han usado al 2,5 % y el último al 1 %.

APLICACION DE LOS HERBICIDAS

Los herbicidas se han aplicado de distinta forma según el ensayo al que se fueran a someter las probetas. Antes de aplicar los productos, se han lavado las muestras con agua destilada y se han secado a 60°C (ICR-CNR, 1985).

Impregnación por capilaridad. Las probetas se colocan sobre papel de filtro impregnado en los productos durante 24 horas. Las muestras así tratadas se usan para determinar la alteración cromática y la absorción de agua por capilaridad.

Impregnación por inmersión de las muestras durante 48 horas. Dichas muestras se han utilizado para la observación al SEM de las posibles alteraciones producidas.

MÉTODOS DE ANÁLISIS Y ENSAYO

Absorción de agua por capilaridad

El ensayo de capilaridad se realiza sobre probetas previamente lavadas con agua destilada secadas en estufa. Las probetas se colocan sobre una capa de papel de filtro que se mantiene saturado de agua durante todo el ensayo, cuidando de que el agua no toque las caras laterales de la probeta, de forma que penetre en ella solo por la cara inferior (ICR-CNR, 1985). Las medidas se han realizado con 3 muestras de cada tipo de caliza, con cada uno de los 3 herbicidas, antes y después de la impregnación.

Microscopio electrónico de barrido

La microscopía electrónica de barrido es muy valiosa para el estudio de diversos mecanismos responsables de la alteración de la piedra:

- la formación y crecimiento de cristales en la superficie tras el tratamiento biocida,
- la corrosión, lavado o disolución de constituyentes minerales como consecuencia de las soluciones ácidas,
- el crecimiento sobre la piedra de organismos tales como bacterias, algas, hongos y líquenes, con las correspondientes consecuencias físicas y químicas.

La principal ventaja de este método se basa en la posibilidad de realizar microanálisis, en una zona o punto previamente seleccionados, mediante un detector de espectrometría de energía dispersada (ICR-CNR, 1981).

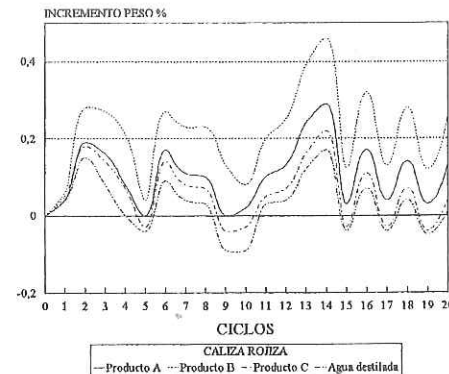
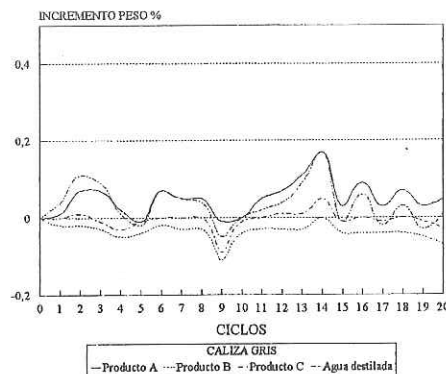
Color

El posible cambio de color que se produce en las probetas tras el tratamiento biocida es cuantificado mediante el "Munsell soil color charts". La medida del color se ha realizado en las muestras tratadas por capilaridad con los herbicidas.

Ensayo de alteración acelerada

Tabla 2. Variación cromática

	CALIZA ROJA	CALIZA GRIS
Producto A	10 YR 6/4	5 Y 6/2
Producto B	10 YR 6/4	2,5 YR 7/0
Producto C	10 YR 6/4	2,5 YR 6/2
Blanco	10 YR 6/4	2,5 YR 6/2



El ensayo de envejecimiento acelerado ha consistido en:

- pesada inicial del material,
- inmersión en las 3 soluciones de los distintos biocidas y en la solución testigo (agua destilada) durante 3 h,
- secado en estufa a 60°C durante 20 h,
- estabilización a temperatura ambiente durante 1 h,
- pesada del material.

Este ciclo se repite 20 veces (RILEM-V1a, V1b, V-2, V-3, DIN 52104, 52111, 52250, ASTM C-67, C-88, C-218, C-290, C-291; UNE 7-062, 7-136, 7-192, 22-174, 22-184, 22-193). Se han utilizado 2 muestras de cada caliza con cada tratamiento.

Se han realizado observaciones al microscopio electrónico de barrido a la mitad (10º ciclo) y al final (20º ciclo) del ensayo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Absorción de agua por capilaridad

Los resultados aparecen en la Tabla 1. Se observa que la absorción de agua después del tratamiento biocida en ambos tipos de caliza disminuye apreciablemente en todos los casos, salvo en el producto A. Esta variación de absorción de agua puede ser debida a cambios producidos en la microporosidad de la superficie.

En ambos tipos de piedra el tratamiento con el producto B disminuye considerablemente la absorción, si bien en la caliza rojiza esta disminución es muy grande al inicio del ensayo y algo menor al final. Este resultado puede estar relacionado con la alta viscosidad del producto u otras características químicas.

Con el producto C, la disminución inicial es menor, pero al final del ensayo la reducción es mayor que en el caso anterior (para la caliza roja).

Las muestras tratadas con el producto A no muestran variaciones significativas.

Tabla 1. Absorción de agua por capilaridad (mg/cm²)

Prod.	Caliza roja				Caliza gris			
	30 min	60 min	3 h	24 h	30 min	60 min	3 h	24 h
A	38	47	58	84	26	26	26	36
A*	33,2	42	61,6	79,2	15,2	16,4	26,4	37,2
B	36	45	57	80	25	25	26	35
B*	7,2	8	29,6	68	10,4	8	10,8	5,2
C	37	47	57	80	24	25	26	36
C*	25,2	32,4	38,4	48,4	10	9,6	14,4	19,6

A,B,C = Antes del tratamiento.

A*,B*,C* = Después del tratamiento con los distintos productos.

Alteración cromática

La variación cromática se muestra en la Tabla 2. Para cuantificar el posible cambio de color producido en las distintas muestras de piedra se ha utilizado el "Munsell soil color charts".

Los tratamientos herbicidas causan variaciones cromáticas, con respecto al color obtenido con agua destilada en la caliza gris, sin embargo no se observan variaciones en la caliza roja.

La alteración es evidente en la caliza gris tratada con los productos A y B. Con el producto A la piedra muestra un evidente color verdoso (el mismo que el del herbicida). El tratamiento con el producto B causa una coloración blanquecina (gris más claro) (Ver figura 1). Sin embargo, ambas alteraciones no aparecen cuando el contacto piedra-biocida es menos intenso, por ejemplo por pulverización.

Observación al SEM

Las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido no han mostrado una alteración muy evidente de la piedra tras la impregnación por inmersión.

La caliza gris presenta en su superficie, tras el tratamiento con el producto B, unos cristales de aproximadamente 400 µm, mientras que los cristales que presenta la caliza roja son más pequeños y menos numerosos, lo cual puede ser debido a la presencia de óxido de hierro en la piedra (ver figuras 2 y 3).

Un microanálisis de estos cristales muestra un pico de calcio y otro menor de fósforo, lo que indica una posible reacción del herbicida con la piedra.

Ensayo de alteración acelerada

Los resultados se muestran en las gráficas 1 y 2. Se han observado resultados diferentes en los 2 tipos de caliza que se han utilizado.

Tras finalizar el ensayo, en la caliza roja se ha producido una ganancia de peso del 0,13 % para el producto A, 0,26 % para el producto B y 0,04 % para el producto C. En el caso del agua destilada no se produce ganancia (0,01 %) ni pérdida de peso.

En la caliza gris se ha observado sin embargo una pérdida de peso del 0,07 % para el producto B, 0,03 % para el producto C y una ganancia del 0,05 % para el producto A. Para el agua destilada se mantiene el mismo peso (ganancia del 0,01 %).

Nuevamente se ha observado al microscopio electrónico de barrido la caliza gris tratada con el producto B, detectándose la presencia de cristales semejantes a los que aparecen tras la impregnación por inmersión, aunque de menor tamaño. Esto puede explicarse por el hecho de que, en el segundo ensayo se ha provocado la cristalización y solubilización sucesivas repetidas veces, de forma que los cristales formados son más pequeños (ver figura 4). Los resultados de un microanálisis de estos cristales coinciden con los anteriores.

En resumen, la variación de peso de las probetas con cada uno de los tratamientos es muy baja, y la alteración microscópica también es poco significativa, por lo que puede considerarse que dichos tratamientos ejercen un efecto prácticamente inapreciable.

CONCLUSIONES

No se observa ningún cambio significativo de color del material empleado con ninguno de los productos ensayados en el período de reacción estudiado, excepto en el caso del producto A, que causa una ligera coloración verdosa en la caliza gris por lo que no se aconseja su uso en zonas próximas a las estructuras emergentes.

Las propiedades físicas de las calizas no varían significativamente después del contacto con los herbicidas, por observación al SEM se aprecian en la superficie de la piedra, en el caso del producto B, cristales producidos posiblemente por reacción del mismo, aunque dicha reacción es muy superficial.

BIBLIOGRAFIA

ASTM C-67, C-88, C-2187 C-290, C-291.

DE LINAN VICENTE, C. (1993). Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales.

Ediciones agrotécnicas.

DIN 52104, 521 1 1, 52250.

ICR-CNR (1985). Assorbimento d'acqua per capillarita. Coefficiente di assorbimento capillare. Normal 11/85.

ICR-CNR (1981). Esame delle caratteristiche morfologiche al microscopio elettronico a scansione (SEM). Normal 8/81.

MUNSELL COLOR CO.~NC. (1975). "Munsell soil color charts". Maryland, USA.

NUGARI, M.P., P. PALLECHI & D. PINNA (1993). Metodological evaluation of biocidal interference with stone materials- Preliminary laboratory tests. Conservation of stone and other materials: Vol. 1, 205-212. (M.J.Thiel). Rilem, London.

RILEM-V1a, V1b, V-2, V-3 .

SCHNABEL, L. (1991). The treatment of biological growths on stone: A conservator's viewpoint. International Biodeterioration: Vol. 28, 125-131. Biodeterioration of Cultural Property (Ed. Robert J. Koestler). Elsevier, London and New York.

UNE 7-062, 7-136, 7-192, 22-74, 22-184, 22-193.

VAN KEULEN, H. (1973). Determination of maximum water content. Proc. Int. Symp. on Pore Structures.- Prague.

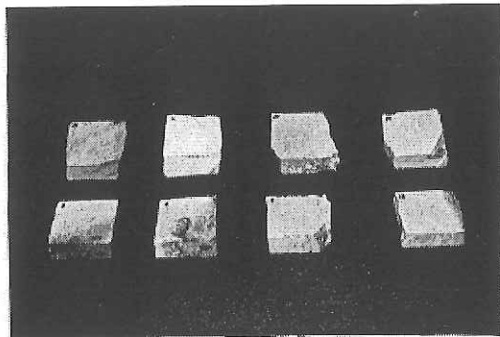


Figura 1. Alteración cromática

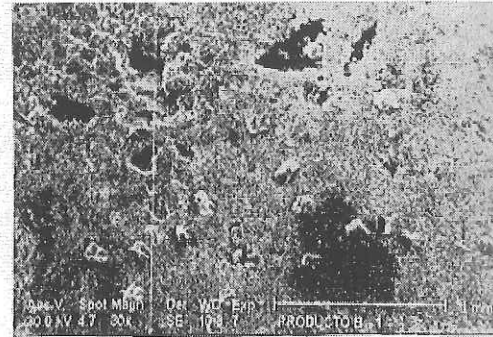


Figura 2. Cristales en la caliza roja

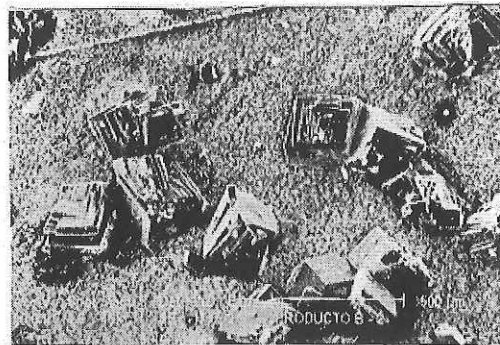


Figura 3. Cristales en la caliza gris

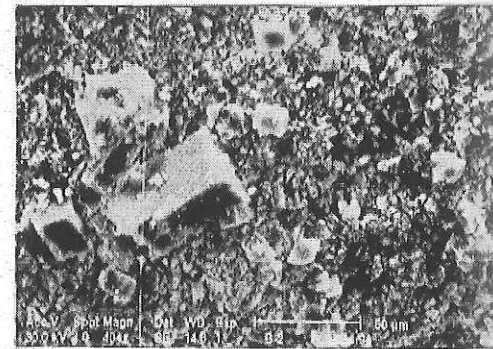


Figura 4. Cristales formados tras alteración acelerada

JESÚS ESPINOSA GAITÁN, FRANCISCO
GUTIERREZ MONTERO, ROSARIO
VILLEGAS SÁNCHEZ

Instituto Andaluz del Patrimonio
Histórico
Isla de la Cartuja, 1
41071 Sevilla(España)

ESTUDIO DE MATERIALES DEL YACIMIENTO DEL CERRO DE LA PLAZA DE ARMAS DE PUENTE TABLAS (JAEN)

ABSTRACT

The characterization of the materials: stone, mortars, used to construct the structures existing in the archaeological site has been carried out by means of chemical analysis of major components, X Ray /diffraction and optical microscopy of cross section. Also the geological characteristics of the site has been studied. The stony materials are very diverse, with limestone, dolomitic limestone and dolomites as main materials. Mortars and coating materials are formed by gypsum and clay. Only the exterior coating of the wall is composed by calcite, proceeding probably from the application of water lime.

KEY WORDS: Stone, Mortar, Coating, Archaeological Site, Characterization.

INTRODUCCION

El yacimiento del Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas se localiza a unos 4 Km en dirección NE de Jaen. Se trata de un cerro amesetado que se levanta sobre el río Guadalbullón, constituyendo en esa parte una autentica defensa natural. Sus limites E, N y W están rodeados de un lienzo de muralla que, en algunos puntos alcanza 5 metros de altura conservada. El área amurallada tiene una extensión de unos 30.000 m², estructurándose en su interior una compleja red de casas y calles de trazado cuadrangular, de las cuales se ha excavado en extensión una franja de dirección Este-Oeste, pudiendo apreciarse un área urbanística organizada.

Todo el recinto amurallado se adscribe a época ibérica, abarcando un espacio cronológico que iría desde el siglo VI a.C. al II a.C. Bajo los niveles ibéricos se han documentado estratigrafías pertenecientes a la Edad del Bronce final, con una ocupación de cabañas circulares que, en algunos casos se localizan extramuros.

Los lienzos de muralla y demás estructuras de habitación sacadas a la luz por las excavaciones sufren una fuerte erosión con peligro de desplome, por lo que actualmente están en marcha diversas fases de intervenciones de consolidación de la fortificación y las casas.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

El estudio de los materiales del yacimiento se ha centrado en determinar las características químicas y mineralógico-petrográficas de los diversos tipos de materiales utilizados en las distintas estructuras existentes en el.

Toma de muestras

La toma de muestras se ha realizado en diversas fases. Se han recogido 22 muestras en las casas 15 de piedra, 2 de mortero, 3 de revoco, 2 diversas -, 21 muestras en la muralla - 6 de piedra, 6 de mortero, 6 de revoco, 3 de adobe - y 2 muestras de piedra de la posible zona de cantera.

Técnicas de análisis

Para el análisis químico la preparación de las muestras se ha realizado mediante fusión alcalina y posterior extracción en medio ácido. Las determinaciones cuantitativas se han efectuado utilizando las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica, espectrofotometría de absorción uv-vis y valoración complexométrica. Se ha seguido la metodología propuesta por Berzosa y Martín (1,2, 3).