



Química y Arqueología: Estudio sobre biodeterioro de caliches del basamento principal del Sitio Arqueológico “Cerro de los Remedios” en Comonfort Guanajuato.

Gilberto Álvarez Guzmán¹, Griselda Pérez Ireta¹, Jorge A. Cervantes Jáuregui¹, Omar Cruces Cervantes², Rosalba Berumen², Armando Obregón Herrera³.

[*g.alvarez@ugto.mx](mailto:g.alvarez@ugto.mx), jauregi@ugto.mx

¹Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. ²Coordinador del Sitio Cerro de los Remedios, INAH. ³Departamento de Farmacia. División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. México, 36050.

RESUMEN

En este estudio se presentan resultados obtenidos de una experiencia en la que se asocia a la química con la arqueología, ello en el contexto de la investigación que se realiza en distintos puntos del estado de Guanajuato que busca esclarecer o conocer más sobre las culturas que lo habitaron. En este caso específico, el proyecto se desarrolla en el sitio arqueológico denominado “Cerro de Los Remedios” ubicado en Comonfort, Guanajuato, y donde se vienen realizando temporadas de excavación. Como parte de los estudios en apoyo al trabajo de campo de los arqueólogos, se han realizado análisis químico cualitativos y posteriormente complementados y ampliados usando diversas técnicas instrumentales de análisis en muestras del revestimiento del basamento de una de las estructuras principales del conjunto en excavación. La constitución principal del basamento es piedra caliza, conocida como caliche y en ella se tiene la evidencia de que el deterioro que presenta, tiene que ver con la acción de agentes biológicos o microorganismos ya que los análisis químicos reportan la transición de carbonato de calcio, principal componente del caliche a sulfato de calcio.

Palabras claves: Biodeterioro, material calcáreo, caliche, Cerro de los Remedios

ABSTRACT

The study is the result of an initial collaboration related to the interaction chemistry-archeology in the Guanajuato state, and in particular in the archeological site called “El Cerro de Los Remedios” located in the Comonfort county in the Guanajuato state, Mexico. One of the important structures has as building material based on CaCO_3 , named “caliche”. The presence of a black patina on the surface of some caliche conducted the present study. By using qualitative testing and instrumental analysis (DRX, FTIR and SEM) it has been possible to observe the transition CaCO_3 to CaSO_4 as the main evidence of biodegradation.

Key words: biodegradation, calcite, caliche, patina, Cerro de Los Remedios



INTRODUCCIÓN

El uso de métodos diversos de análisis químico en el estudio de piezas artísticas, bienes muebles e inmuebles y material arqueológico en México y en el mundo tiene como fin último la conservación del Patrimonio Cultural y con ello la memoria histórica de los pueblos en la comprensión del pasado. La siguiente cita resume muy bien la interacción de la química con la arqueología, lo que ha llevado a acuñar el término “Química Arqueológica”: “...A través del análisis químico de evidencias materiales recuperadas de sitios arqueológicos, el químico se ha vuelto un socio del arqueólogo. Tal sociedad ha existido desde hace más de cien años, pero solo hasta tiempos recientes se ha incluido a materiales orgánicos, biológicos así como a artefactos inorgánicos. En la actualidad, hay una gran cantidad de artefactos que el químico se encuentra estudiando. Pero más importante lo es, la exploración de aquellas preguntas que el químico puede ayudar a responder al arqueólogo a través de la aplicación de un muy amplio número de herramientas analíticas...” (1). En México, tal interacción química-arqueología se ha acrecentado en la última década, lo cual ha incrementado exponencialmente las posibilidades de explotar su potencial informativo.

Algunos ejemplos son el análisis de cerámica, pigmentos, textiles, materiales de construcción, análisis de residuos en contextos arqueológicos, entre otros; en donde el resultado de estos análisis

arqueométricos, contribuyen a la reconstrucción histórica.

En el Cuerpo Académico de Química y Tecnología de silicio, se cuenta desde hace varios años, con una línea de investigación denominada “Obtención y aplicación de compuestos de silicio en problemas de conservación arquitectónica”. En función de ello, se han realizado muy amplios estudios sobre varios de los monumentos históricos emblemáticos de la ciudad de Guanajuato, Patrimonio Cultural de la Humanidad designada por la UNESCO desde 1988. En tales investigaciones, no solamente se ha buscado conocer la composición del material pétreo y su estado de deterioro, sino también con esta información, indagar sobre los mecanismos de deterioro y proponer soluciones para su conservación mediante el desarrollo de formulaciones basadas en compuestos de silicio, principalmente alcóxidos de silicio. El conocimiento de los materiales constructivos también ha llevado a la asociación con la información histórica relativa a los bancos de extracción originales, o en su caso, con aquellos que actualmente se ocupan en labores de conservación pues es muy importante valorar sus características y con ello prever trabajos futuros de conservación de secciones de los monumentos (2-11).

En el ámbito del biodeterioro, se ha venido trabajando en la identificación de microorganismos agentes causantes del deterioro de piedras tipo silicea (cantera tipo ignimbrita riolítica), en donde se trata



de comprender como los microorganismos afectan a este tipo de material modelando el mecanismo de acción del agente sobre el sustrato y asociarlo a los resultados de los análisis químicos sobre la composición y estado de conservación de los mismos (12-13).

Con base en las experiencias previas en el campo de la conservación arquitectónica, se manifestó el interés por tener un acercamiento con alguna de las investigaciones en sitios arqueológicas que se desarrollan en el estado de Guanajuato. El interés se ubicó en la adaptación de una metodología de análisis químicos en apoyo al trabajo de campo, en donde el arqueólogo pueda ir teniendo una primera visión sobre la composición de lo encontrado e irlo asociando a las diversas hipótesis que se establecen sobre la actividad antropogénica que se pudo desarrollar en el lugar.

Afortunadamente, el acercamiento buscado se dio en el 2014, en el sitio arqueológico denominado “Cerro de los Remedios” ubicado en el municipio de Comonfort en el Estado Guanajuato y tuvo como punto de partida un proyecto de verano auspiciado por la Universidad de Guanajuato, a cargo de la estudiante de licenciatura en química, Griselda Pérez Ireta y supervisada por investigadores del cuerpo académico de química y tecnología de silicio de la UG en colaboración con los arqueólogos responsables (14).

El proyecto de verano tuvo como una de sus metas principales, la adaptación de una metodología de análisis químicos en

apoyo al trabajo de campo, en donde el arqueólogo pueda ir teniendo una primera visión sobre la composición de lo encontrado e irlo asociando a las diversas hipótesis que se establecen sobre la actividad antropogénica que se pudo desarrollar en el lugar. En ese proyecto y teniendo como referencia la metodología establecida por otros investigadores (15), se analizó material de excavación (denominado por los arqueólogos como residuos químicos) particularmente suelos, cerámica y posteriormente se extendió al material de revestimiento del basamento piramidal principal (14) el cual es conocido como caliche y cuya composición esencial es carbonato de calcio. Dicho material fue el motivo del estudio cuyos resultados se presentan ya que a simple vista mostró que pudiera ser un caso posible de biodeterioro o deterioro causado por agentes biológicos o la acción de microorganismos.

Esta investigación tiene como objetivo mostrar las evidencias de biodeterioro para una posterior identificación del agente biológico causante y que pueda sustentar una propuesta para la conservación del revestimiento, La información obtenida será de utilidad para que el arqueólogo la pueda asociar con los trabajos de conservación, y sea asimismo, un parte aguas para el trabajo colaborativo entre la arqueología y la química en el medio guanajuatense.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La fase experimental de este proyecto de investigación consiste en dos partes. La



primera es el reconocimiento del sitio, recolección de muestras y el análisis de la composición química de las muestras de caliche que conduzcan a la posible causa del biodeterioro. La segunda fase es la identificación del microorganismo y su secuenciación genotípica. En este resumen se muestra los resultados obtenidos en la fase uno de esta investigación a la cual se le denomina análisis de deterioro.

El sitio arqueológico está localizado al noroeste del Estado de Guanajuato, en las coordenadas $20^{\circ}43'29.5''N$ $100^{\circ}45'24.6''W$. Se encuentra compuesto de cuatro conjuntos arquitectónicos con sus respectivas estructuras. Actualmente los trabajos de excavación se orientan hacia el Conjunto Arquitectónico A y las Estructuras 1 y 2 de donde se efectuó la recolección y selección de las muestras a analizar. La metodología para estudiar el estado de conservación fue tomada de Barba y col. (Barba, 1991) (15) útil en trabajo de campo para analizar cualitativamente carbonatos y sulfatos.

Para la corroboración del análisis cualitativo obtenido, se empleó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), empleando un microscopio Leica Cambridge s 440, obteniendo las micrografías a 15Kv 100 PA con 13 de contraste y 70% de brillo a magnitudes de 500x, 1000x y 1800x. La Difracción de Rayos X (DRX) se llevó a cabo en un equipo de Difracción de Rayos X Siemens Siemens / Bruker D5000 X-ray Powder Diffraction a ángulo y con lámpara de Cu. La Espectroscopia de

Infrarrojo (FTIR), se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer con transformada de Fourier Spectrum 100 en pastillas de KBr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El biodeterioro es el deterioro causado a un material por agente biológicos superiores tales como helechos, arbustos, musgos, entre otros, así como también por microorganismos como algas oscilatorias, hongos y bacterias, las cuales su poder de acción se da bajo ciertas condiciones de humedad y temperatura.

El mecanismo de acción de este tipo de agentes no está de todo estudiado, así como la identificación de algunos agentes biológicos, en especial los microorganismos que lo causen. El espectro de afectación de estos agentes es muy amplio ya que implica la modificación estética del material (manchas), la afectación física principalmente en la propiedades mecánicas estructurales y la química en donde por medio de la acción metabólica del organismo biológico puede generar una serie de reacciones superficiales, las cuales a la larga provocan cambios en la composición del material (16).

Casos de estudios concernientes a este tipo de problemática se dan en los inmuebles históricos de la zona maya al sur de nuestro país. En ellos se ha observado un aumento en el crecimiento de diversos tipos de algas ya que las condiciones climáticas y la matriz calcárea del material son medios propicios para su crecimiento desmedido



(invasivo) afectando no solo la estética del material, sino que además permite que las propiedades químicas y mecánicas de la matriz calcárea se vean afectadas de manera considerable, aumentando el grado de deterioro del inmueble en cuestión (17).

En el caso del “Cerro de los Remedios”, se ha observado que en número importante de muestras del caliche empleado como revestimiento, el crecimiento zonificado de una pátina de origen biogénico, en la cual se pudo percibir a través de una serie de pruebas químicas de campo, que están provocando un cambio en la composición natural de dicho material pétreo, constituyéndose en un caso de biodeterioro.

Las muestras proporcionadas, fueron tomadas del conjunto A y de la estructura 2 que es donde se ubica el basamento principal el cual está conformado por la típica estructura talud tablero y que tiene una particularidad de estar revestida con ésta piedra caliza denominada caliche. Las muestras a estudiar fueron 6 tipos de caliche (3 sin pátina y 3 con pátina microbiana) (Figura 1).



Figura 1. Muestras de caliche del revestimiento

Análisis de deterioro.

En la tabla 1 se muestra un análisis visual de la superficie de las muestras antes de su análisis:

El análisis cualitativo para la identificación de carbonatos y sulfatos por digestión ácida con HCl y con BaCl₂, mostraron que todas las muestras se componen de CaCO₃ y que en las muestras C2, C3 y la C6 hay también CaSO₄, lo que se atribuye a la presencia de microorganismos que deja una pátina negra en la superficie del material. Para corroborar el resultado, se realizó un

| Caliches | Conjunto A, Estructura 2 | | | | | |
|----------|--------------------------|--------|--------|--------|-------------------|-------------------------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
| | blanca | blanca | blanca | Pátina | Pátina incipiente | Pátina muy desarrollada |

Tabla 1. Análisis visual y clasificación de muestras de caliche



análisis por DRX y FTIR. Por FTIR se pudo observar muy claramente el avance en el proceso de sulfatación en las muestras por acción muy seguramente de un microorganismo hospedado en el caliche. Se observa una banda ancha de absorción entre $1490-1370\text{ cm}^{-1}$ (vibración de alargamiento del CO_3^{2-}) y entre $910-850\text{ cm}^{-1}$ (deformación del enlace O-C-O), las cuales se deben a la presencia de carbonatos en los caliches. También debe citarse de que el espectro del caliche 6 es diferente al espectro de los otros presentando señales características del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostrando una banda de alargamiento asimétrico del SO_4^{2-} entre $1140-1080\text{ cm}^{-1}$ y la señal a 620 cm^{-1} (deformación de SO_4^{2-}) con disminución importante en la intensidad de las bandas correspondientes

a carbonato. En varias de ellas, es notoria la presencia de las bandas tanto debidas a carbonato como a sulfato, ilustrativas de la transición (Figura 2).

Por DRX se siguió la interacción del CaCO_3 en conjunto con la aparición de CaSO_4 , asociado a la pátina biológica que presenta el material y al seguimiento dado con FTIR.

El difractograma (figura 3) muestra una señal intensa a $30\ 2\theta$ perteneciente al CO_3 que es la matriz del material. Alrededor de $23\ 2\theta$, se observa una señal de mediana intensidad correspondiente al SO_4 , tal como se indica en el trabajo reportado por Gaviría y Col. (18) el cual esta referenciado al deterioro que sufren los materiales calcáreos.

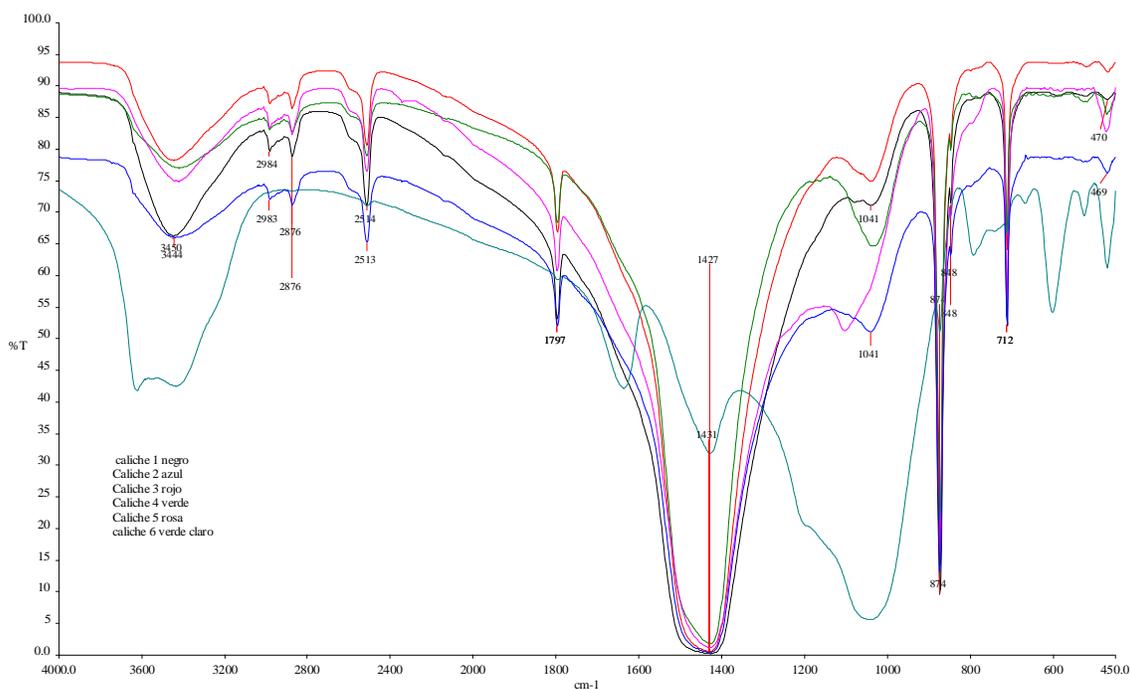


Figura 2. FTIR de las muestras de caliche 1 a 6, mostrando la transición CaCO_3 a CaSO_4

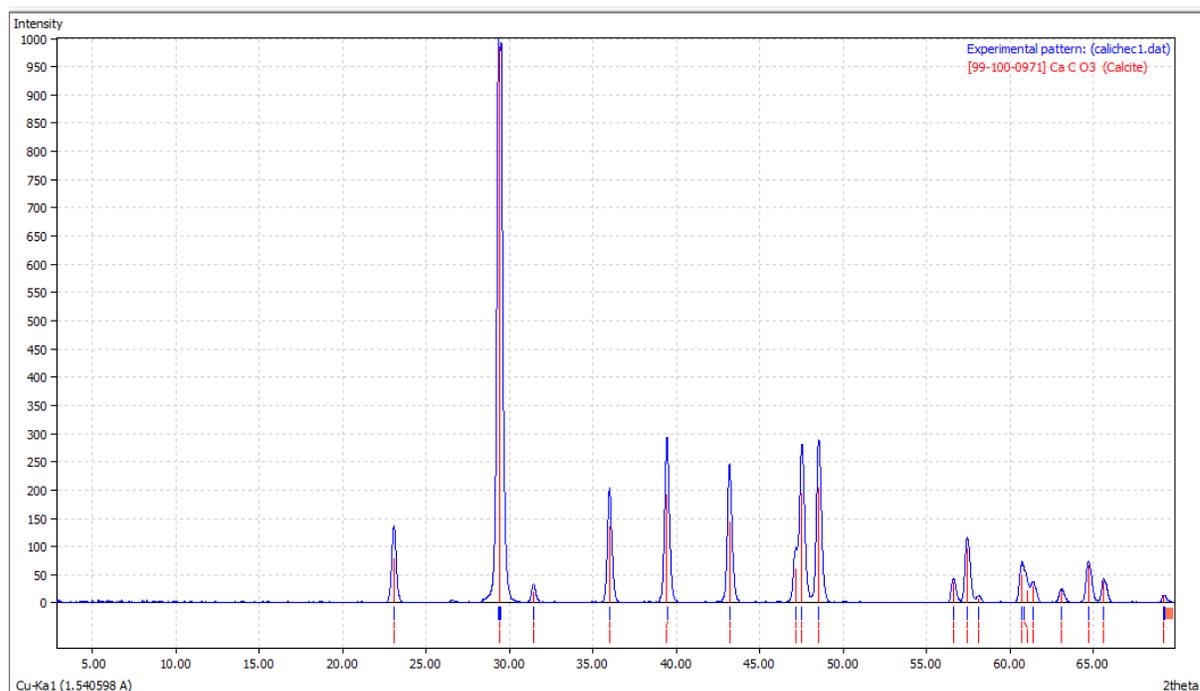


Figura 3: Difractograma de una muestra de caliche con patina muy desarrollada.

Al realizar el estudio por SEM (Figura 4, 5 y 6), se corroboró la información aportada por el análisis cualitativo de campo y la FTIR ya que se lograron identificar cristales de CaSO_4 , observándose también la presencia de papilas y una espora del posible microorganismo responsable del deterioro.

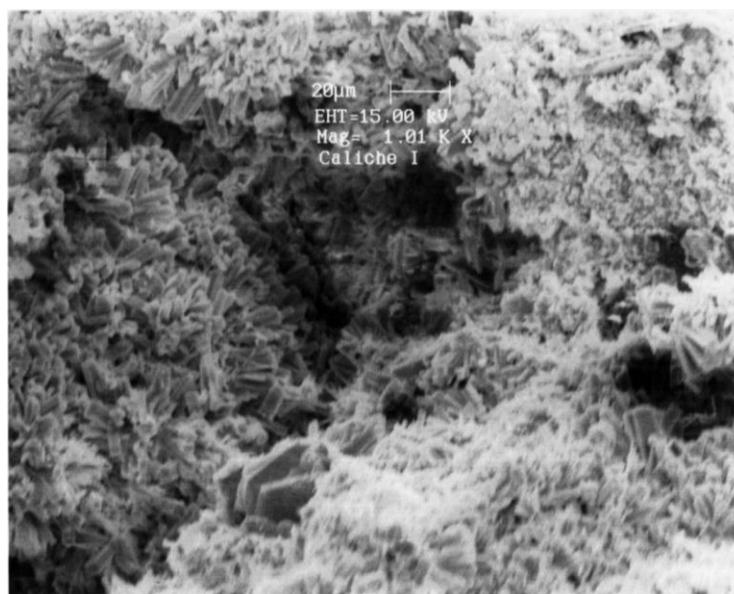


Figura 4. Papilas encontradas en la muestra de caliche

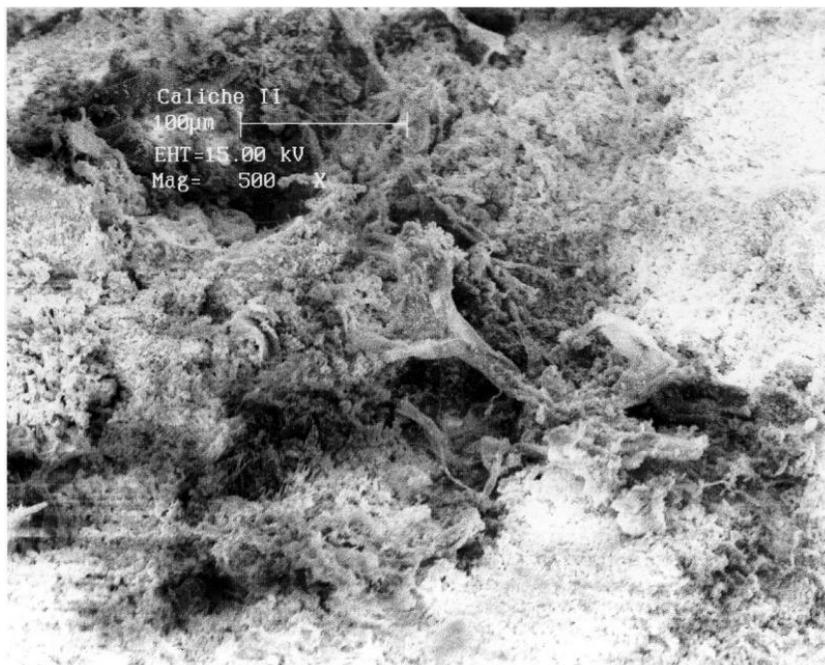


Figura 5. Cristales de CaSO_4 , presentes en la muestra de caliche.

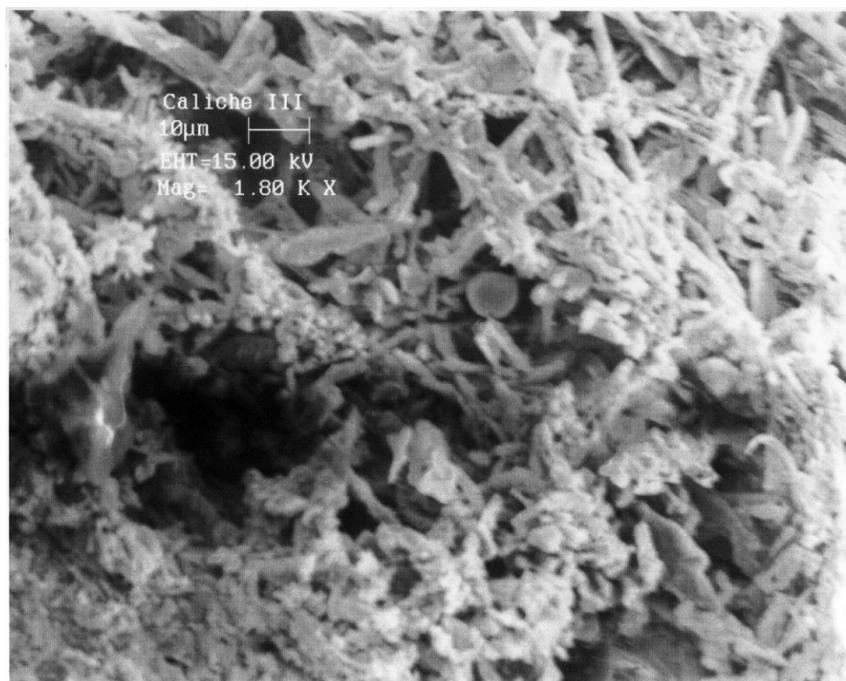


Figura 6. Espora encontrada en la muestra de caliche.



CONCLUSIONES

En los caliches analizados se encontraron sulfatos, corroborado tanto en el análisis cualitativo como espectroscópicos (FTIR, DRX) e igualmente por SEM, en donde se observó una mayor distribución de cristales en aquellas muestras donde hubo mayor abundancia de la pátina microbiana, lo que sugiere que el carbonato de calcio (CaCO_3) es degradado a sulfato de calcio (CaSO_4) posiblemente por segregación ácida del microorganismo. La acción del microorganismo, cuya identificación es ya motivo de estudio en proceso, tiene consecuencias al alterar la resistencia mecánica del caliche, haciéndolo más frágil. El análisis cualitativo simple realizado mediante pruebas de campo mostró su utilidad en la detección del biodeterioro. La identificación del microorganismo permitirá sugerir la estrategia para la conservación del material.

REFERENCIAS

1. J. Lambert, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 585-593
3. *3*, 263-269(1999).
4. J. Cervantes y D. E. Alvarez-Gasca. *Monografía de Resultados de Proyecto. Sistema Regional de Investigación Miguel Hidalgo*. 2000.
5. R. Zarraga, D. Alvarez-Gasca and J. Cervantes. *J. of Silicon Chemistry*, **I**, 397-402 (2002). Publicado en 2004.

Se ha mostrado un ejemplo sencillo pero ilustrativo de que la interacción química-arqueología a través del análisis de las muestras de los sitios arqueológicos y que conforman parte de su rompecabezas, provee datos acerca de la composición, estado de conservación y las posibles estrategias de conservación y restauración, que son también de utilidad al arqueólogo para asociarlo al análisis antropológico e ir buscando las respuestas a tanta pregunta que genera cada uno de los sitios arqueológicos.

Agradecimientos:

A la División de Apoyo a la Investigación y Posgrado de la Universidad de Guanajuato (DAIP-Universidad de Guanajuato) por el financiamiento para realizar este trabajo de colaboración.

2. J. Cervantes, G. Mendoza-Díaz, Dolores E. Alvarez-Gasca and Antonio Martínez Richa. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **1**
6. R. Zárraga, J. Cervantes, D.A. Alvarez-Gasca, V. Reyes-Zamudio y M. Salazar-Hernández. *Acta Universitaria*, Vol. 16, No. 2, mayo-agosto (2006).
7. R. Zárraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernández and G. Wheeler. *Journal of Cultural Heritage*. **11**(2010)138-144



8. C. Salazar-Hernández, R. Zárraga, S. Alonso, S. Sugita, S. Calixto and J. Cervantes. *J. of Sol-Gel Science and Technology* (2009) 49, 301-310.
9. C. Salazar-Hernández, M. J. Puy-Alquiza, P. Salgado and J. Cervantes. *J. of Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 24 (481-488)
10. V. Reyes-Zamudio, C. Chávez and J. Cervantes. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry* (2011), 104(2), 405-413
11. M. J. Puy-Alquiza, R. Miranda-Avilés, M. Vega-González, J. Cervantes, C. Salazar-Hernández. *Ingeniería, Investigación y tecnología*. Vol. XIV, 21, abril-junio (2013), 191-205. ISSN 1405-7743
12. C. Salazar-Hernández, M. J. Puy-Alquiza, R. Miranda, J. Cervantes. *J. of Cultural Heritage*, 16 (2015) 185-191
13. J. J. Pérez Bueno, J. L. González Montoya, C. Cano, J. Cervantes, V. Reyes-Zamudio, A. Álvarez Vargas. *Revista Ciencia*. Universidad Autónoma de Querétaro, No. 1, septiembre (2008)
14. V. Reyes-Zamudio, V. Tesis de doctorado en Ciencias en desarrollo. Universidad de Guanajuato (2015)
15. G. Pérez Ireta. *Verano de la Investigación Científica*, 2014. Universidad de Guanajuato.
16. L. Barba, L. Rodríguez y R. Córdoba. *Manual de técnicas microquímicas de campo para la arqueología*. Cuadernos de Investigación: Universidad Nacional Autónoma de México (1991)
17. V. Nieves. En *Jornadas Monográficas Prevención del biodeterioro en archivos y bibliotecas*, Instituto del Patrimonio Histórico Español, 14-15 junio, pp. 84-89 (2004)
18. E. Novelo. *Ciencias* 104, octubre-diciembre (2011)
19. Gaviría J.P. Quattrini D, Fougá G, Bohé A, Pasquevich D. En *Jornadas Conamet- simposio materia*, (2003).