



CONSOLIDANDO HUESOS: EVALUACIÓN DE LA EFICACIA EN HUESOS ARQUEOLÓGICOS PLEISTOCENOS

Andrea Díaz Cortés

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

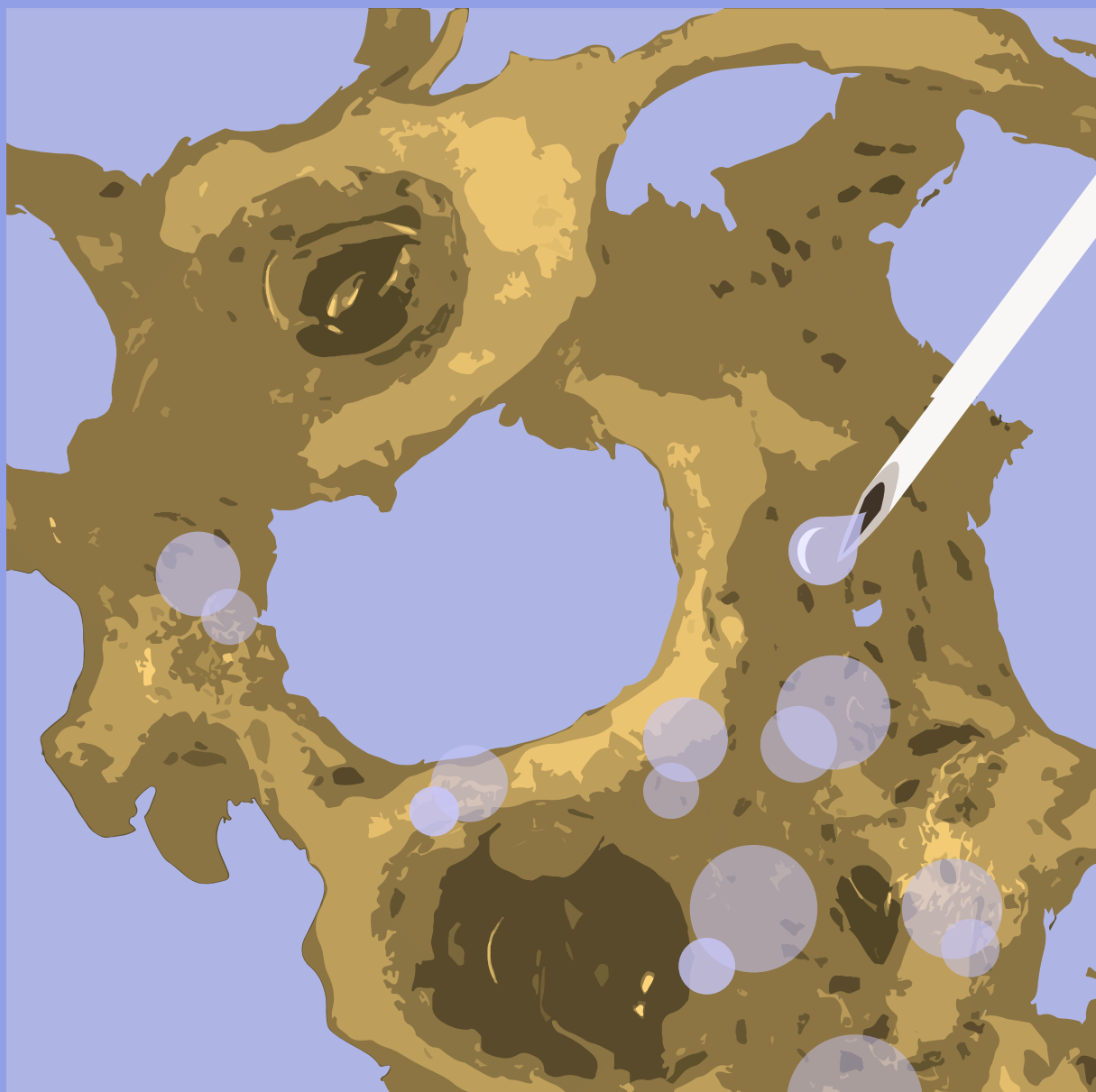
ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

Consolidando huesos:

Evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos.

Andrea Díaz Cortés.





UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Andrea Díaz Cortés

**Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en
huesos pleistocenos**

Tesis doctoral

Dirigida por:

Eudald Carbonell Roura
Lucía López-Polín D'Olhaberriague
Jorge Otero Hermida

Departament d'Història i Història d'Art
Tarragona
2023

Diseño e ilustraciones de la portada realizado por Elisa Díaz Cortés



FAIG CONSTAR que aquest treball, titulat “Consolidant ossos: Avaluació de l’eficàcia en ossos arqueològics pleistocens.”, que presenta Andrea Díaz Cortés per a l’obtenció del títol de Doctor, ha estat realitzat sota la meua direcció al Departament d’Història i Història de l’Art d’aquesta universitat.

HAGO CONSTAR que el presente trabajo, titulado “Consolidando huesos: Evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos”, que presenta Andrea Díaz Cortés para la obtención del título de Doctor, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento d’Història i Història de l’Art de esta universidad.

I STATE that the present study, entitled “Consolidating Bones: Evaluation of Efficacy in Pleistocene Archaeological Bones.”, presented by Andrea Díaz Cortés for the award of the degree of Doctor, has been carried out under my supervision at the Department d’Història i Història de l’Art of this university.

Burgos, 28 de Junio de 2023

Els directors de la tesi doctoral
Los directores de la tesis doctoral
Doctoral Thesis Supervisors

Eudald Carbonell Roura Lucía López-Polín D’Olhaberriague Jorge Otero Hermida

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

CONSOLIDANDO HUESOS: EVALUACIÓN DE LA EFICACIA EN HUESOS ARQUEOLÓGICOS PLEISTOCENOS

Andrea Díaz Cortés

“Pensemos por un instante que esto es una semilla, utilicemos nuestra imaginación
(...)

¿Veis ese árbol? Mirad, todo lo que ha formado ese árbol esta contenido en esta
diminuta semilla, solo se necesitó tiempo, un poco de sol, lluvia y...¡voilà!

Quizás penséis que no podéis hacer gran cosa, pero eso es porque no sois un árbol
aún, concedeos un poco de tiempo, sois una semilla”

Flint, *Bichos, una aventura en miniatura*

Resumen

Los huesos arqueológicos y/o paleontológicos ocasionalmente puede sufrir alteraciones durante la fase tafonómica que afectan y degradan su estabilidad estructural. En estos casos, la consolidación es un tratamiento esencial cuyo objetivo principal es restaurar la cohesión interna de los huesos para garantizar su extracción, manipulación con fines de investigación y/o exposición.

Sin embargo, hay escasa investigación sobre la efectividad de los productos consolidantes en este tipo de material, y existe una variabilidad metodológica en los trabajos existentes. Se pueden encontrar dos tipos de publicaciones al respecto. Por un lado, documentos que describen trabajos específicos de conservación-restauración empleando, generalmente, resinas acrílicas como Paraloid® B72. Por otro lado, estudios que evalúan la eficacia de consolidantes, principalmente inorgánicos como la formación de hidroxiapatita, pero son pocos los trabajos publicados.

Esta tesis doctoral profundiza en la evaluación de la eficacia de diversos consolidantes, teniendo en cuenta las problemáticas y características propias de los huesos arqueológicos y/o paleontológicos del período Pleistoceno. En primer lugar, hemos preliminarmente evaluado la importancia de seleccionar la muestra más adecuada para el estudio de consolidación, considerando su elemento anatómico (tejido esponjoso o su compactación), características fisicoquímicas (huesos actuales envejecidos artificialmente o arqueológicos) y estado de conservación; seleccionando las muestras del Barranc de la Boella como las más idóneas para realizar las evaluaciones de los consolidantes. También hemos trasladado a nuestro estudio la metodología de los trabajos de *bone diagenesis* para caracterizar las propiedades fisicoquímicas, lo cual nos permite obtener datos comparables con otros estudios para evaluar el estado de preservación de las muestras y determinar la necesidad de consolidación.

Diferentes consolidantes (Acril ® 33, Paraloid® B72, Nanorestore®, CaLoSil®, hidrogenofosfo de diamonio) han sido evaluados mediante el estudio de cambios en propiedades como la porosidad abierta y distribución de tamaño de poros (UNE-EN 13755:2008 y MIP), la capacidad de penetración (colorantes, ES-EM-EDX y micro-CT) y el aumento de las propiedades mecánicas (dureza, *scratching test*, ensayo de flexión y compresión), además de realizar un estudio fisicoquímico de los componentes que se forman después de la consolidación (FTIR-ATR, DRX, TG-DSC).

Los resultados principales sugieren que las resinas acrílicas, en forma de emulsión, como el Acril ®33, solo permanecen en la superficie, por lo que se desaconseja el uso cuando una mayor penetración es deseada. Sin embargo, resultados con el Paraloid® B72 sugieren que éste penetra en la muestra mediante el método de inmersión y se ha observado un incremento significativo en la resistencia mecánica según los datos de dureza y estriado. Por otro lado, las nanopartículas de hidróxido de calcio han mostrado resultados diferentes. En el caso de las Nanorestore®, aunque aumentan la dureza superficial, no tienen la capacidad de penetrar en las muestras debido al tamaño de las partículas. Sin embargo, el CaLoSil® logra penetrar en la muestra y ha demostrado el valor máximo en todos los ensayos mecánicos realizados. Además, se ha observado la formación de vaterita como un polimorfo de carbonato de calcio asociado a este producto. Por último, hemos comprobado que el diamonio de hidrogeno fosfato (DAP) por sí solo no tiene capacidad de reaccionar hacia la hidroxiapatita, por lo que se necesita una fuente de calcio (como una pasta saturada de aguacal o nanopartículas de hidróxido de calcio) para lograr dicha reacción. Además, hemos observado que DAP no logra una penetración significativa, aunque se produce un incremento en las propiedades mecánicas (menor en comparación con los datos obtenidos con CaLoSil®). Por último, hemos sido capaces de observar el incremento de fosfatos en la muestra, aunque saber qué polimorfo es sigue siendo un desafío a estudiar.

En definitiva, esta tesis doctoral ha permitido evaluar diversas metodologías y productos de consolidación que contribuyen significativamente al escaso conocimiento existente en el campo de la consolidación de huesos arqueológicos y paleontológicos, así como una posible base para futuras investigaciones en el área.

Abstract

Archaeological and/or paleontological bones can occasionally undergo alterations during the taphonomic phase that affect and degrade their structural stability. In such cases, consolidation is an essential treatment aimed at restoring the internal cohesion of the bones to ensure their extraction, handling for research purposes, and/or exhibition.

However, there is limited research on the effectiveness of consolidating products on this type of material, and there is methodological variability in existing works. Two types of publications can be found on this subject. On one hand, there are documents describing specific conservation-restoration works that generally employ acrylic resins such as Paraloid® B72. On the other hand, there are studies that evaluate the efficacy of consolidants, mainly inorganic ones such as hydroxyapatite formation, but there are few published works.

This doctoral thesis delves into the evaluation of the effectiveness of various consolidants, considering the issues and characteristics specific to archaeological and/or paleontological bones from the Pleistocene period. Firstly, we preliminarily assessed the importance of selecting the most suitable sample for the consolidation study, considering its anatomical element (spongy tissue or compactness), physicochemical characteristics (artificially aged present-day bones or archaeological bones), and state of preservation. We selected samples from Barranc de la Boella as the most suitable for conducting the consolidant evaluations. We also incorporated the methodology of bone diagenesis studies into our research to characterize the physicochemical properties, which allows us to obtain comparable data with other studies to assess the preservation state of the samples and determine the need for consolidation.

Different consolidants (Acril® 33, Paraloid® B72, Nanorestore®, CaLoSil®, diammonium hydrogen phosphate) have been evaluated through the study of changes in properties such as open porosity and pore size distribution (UNE-EN 13755:2008 and MIP), penetration capacity (dyes, ESEM-EDX, and micro-CT), and increased mechanical properties (hardness, scratching test, bending and compression tests), in addition to performing a physicochemical study of the components formed after consolidation (FTIR-ATR, XRD, TG-DSC).

The main results suggest that acrylic resins, in emulsion form, such as Acril® 33, only remain on the surface, so their use is not recommended when deeper penetration is desired. However, results with Paraloid® B72 suggest that it penetrates into the sample through the immersion method, and a significant increase in mechanical strength has been observed according to the hardness and scratching data. On the other hand, calcium hydroxide nanoparticles have shown different results. In the case of Nanorestore®, although they increase surface hardness, they do not have the ability to penetrate the samples due to the coarser particle size. However, CaLoSil® manages to penetrate the sample and has shown the maximum value in all mechanical tests conducted. Furthermore, the formation of vaterite, a polymorph of calcium carbonate, associated with this product, has been observed. Finally, we have found that diammonium hydrogen phosphate (DAP) alone does not have the ability to react towards hydroxyapatite, so a calcium source (such as a saturated lime paste or calcium hydroxide nanoparticles) is needed to achieve this reaction. Additionally, we have observed that DAP does not achieve significant penetration, although there is an increase in mechanical properties (less compared to the data obtained with CaLoSil®). Lastly, we have been able to observe an increase in phosphates in the sample, although identifying the specific polymorph remains a challenge for future studies.

In conclusion, this doctoral thesis has played a crucial role in evaluating various methodologies and consolidation products, significantly contributing to the limited knowledge in the field of archaeological and paleontological bone consolidation. Moreover, it has laid the foundation for future research in this area. Thanks to this work, we have advanced our understanding of bone consolidation processes, proposed new evaluation techniques, and identified promising research perspectives.

Agradecimientos

Esta tesis se ha desarrollado gracias a un contrato predoctoral de Formación de Profesorado Universitario (FPU17-05506) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades con el proyecto Social, cultural and biological evolution during the Pleistocene (StEP) (2017-SGR-01040) del Institut Català de Paleoecologia i Evolució Humana (IPHES). Así como he recibido la ayuda de los proyectos *Comportamiento eco-social de los homínidos de la Sierra de Atapuerca durante el Cuaternario* (PGC2018-093925-B-C32) y *Evolució paleoambiental i poblament prehistòric a les conques dels rius Francolí, Gaià, Siurana i rieres del Camp de Tarragona* (2018–2021) CLT009/18/00053 (DGABMP, Generalitat de Catalunya).

Es increíble escribir este apartado, después de estos años y los últimos meses de encierro. Gracias a este apartado hago un repaso de todas aquellas personas que de una u otra manera han hecho posible que haya hecho este trabajo. Un trabajo largo con tantos altibajos necesita de un soporte de cariño, amistad y amor para poder superarlo. Por este motivo doy gracias en general por toda la ayuda y, a continuación, querría detenerme en cada una de las partes que han sido mi apoyo en estos años.

En primer lugar, gracias a los miembros del Tribunal que han aceptado revisar este trabajo, así como los suplentes y revisores externos. Gracias por dedicar tiempo para leerlo y evaluarlo, realmente aprecio el esfuerzo y valoro todo lo que pueda aprender con cada uno de ellos.

Querría agradecer a los tres directores que han hecho posible el desarrollo de esta tesis. Al Dr. Eudald Carbonell por su total disponibilidad a formar parte de esta tesis y voluntad con que salga un trabajo de conservación-restauración como este.

A Lucía López-Polín por su apoyo y compartir conmigo conocimiento y, sobre todo, tantas reflexiones. Gracias por confiar en mí sin apenas conocernos e impulsarme a hacer esta tesis. Realmente aprecio cada momento que hemos compartido hablando (que han sido muchos), reflexionando e intentando mejorar el “mundo de la conservación-restauración”. Solo quería decirte que agradezco el apoyo incondicional, tanto en lo académico como en lo personal (de la que hablaré más adelante). De verdad que muchas gracias por todos estos años y, espero seguir compartiendo contigo más reflexiones y seguir aprendiendo de ti.

Y al Dr. Jorge Otero, por su apoyo infinito y empujón final que ha impulsado este trabajo. Gracias por abrirme las puertas a Granada y aprender de ti el conocimiento sobre la evaluación de los consolidantes. Gracias por todos los ánimos y apoyo que me has estado dando, realmente han sido muy valiosos y me han ayudado a salir de momentos en los que parecía que no había salida.

Y ahora me gustaría detenerme en la institución que me ha acogido para realizar esta tesis. El IPHES, ocupa un papel esencial en el desarrollo de mi trabajo. Quería agradecer a todos sus miembros por la ayuda y apoyos que he tenido tanto en los años de Máster como en la fase del doctorado. En primer lugar, gracias a Carlos Lorenzo, coordinador del programa de doctorado, que siempre ha estado disponible para cualquier duda que he tenido y solución de cualquier problema. Por otro lado, quería agradecer a Ethel Allué por darme la oportunidad de desarrollar e impartir horas de docencia, que sin duda han sido realmente enriquecedoras. Y a Andreu Ollé por estar disponible ante cualquier duda de burocracia y financiación.

Por otro lado, me gustaría dar las gracias a los directores del Barranc de la Boella, Pep Vallverdú y Palmira Saladié por dejarme trabajar con el material que al final ha sido el protagonista de esta tesis. De verdad, que muchas gracias por el apoyo y la comprensión a la hora de realizar cualquier trabajo relacionado con esta tesis.

También me gustaría darle las gracias a Isabel Cáceres, por dedicar un tiempo a escuchar y aportar su opinión sobre los trabajos de fosildiagénesis. He apreciado cada conversación que han aportado tanto a este trabajo.

Muchas gracias a Rosa Huguet, por todas las enseñanzas y valor que le das al trabajo en equipo. Gracias por permitirme trabajar tan a gusto en Elefante y seguir aprendiendo mientras excavamos.

Quería agradecer, a la segunda institución que me ha acogido, la Universidad de Bologna y al Dr. Sassoni. Gracias por la supervisión y el enriquecimiento que me proporcionó esta estancia. Quería mencionar también a la Dr. Gabriela Graziani por facilitarme el uso de los equipos del Instituto Ortopédico Rizzoli y a Marco Boi por su supervisión en los experimentos de dureza.

Quería agradecer a la gente del departamento, en especial a Greta Uggoloti *perché grazie a voi ho potuto parlare un po' di italiano e mi sono sentito sostenuto, da ristoratrice a ristoratrice*.

Por otro lado, quería dar las gracias a la tercera institución que me acogió, la Universidad de Granada. Gracias al departamento de mineralogía y cristalografía de la Facultad de Ciencias. En especial quería mencionar al Dr. Carlos Rodríguez-Navarro por todas las enseñanzas y ánimos por iniciar nuevos experimentos, las reuniones fueron realmente enriquecedoras. También quería dar las gracias a Dr. Alejandro Rodríguez-Navarro por su apoyo con las técnicas de caracterización de hueso y su interés por el tema. A la Dr. Ana Arrizzi y al Dr. Giuseppe Cultrone por la ayuda con algunas técnicas de porosidad y dureza. A la Dr. Kerstin Elert, por interesarse por el trabajo y revisar algunos textos. Y a la Dr. Encarnación Ruiz-Agudo su disponibilidad para preguntar cualquier cosa y sus comentarios.

Gracias a todos los que ahora ya son doctores y están esforzándose al máximo en este mundo, que sabemos, es tan inestable. Toni, Leo, Carol, Diego, Raquel, José, Juan Marchena, Ana Buchi, Ana Fagoaga, Adrián, Juan Marín, Roser, Antonio, Gala... que de alguna manera u otra me han dado palabras de ánimo y consejos que agradezco enormemente. Especialmente quería agradecer a Toni, porque siempre me ha escuchado y me ha dado muchos consejos (aparte de reírse de mí por escuchar *Dos hombres y un destino*), a Carol, por el apoyo desinteresado que hemos tenido la una con la otra, gracias por escuchar mis penas, y, a Adrián, porque, aunque lo haga de manera natural, me ha ayudado a salir de muchos momentos tristes a golpe de humor, y me ha dado comentarios de apoyo valiosos.

A todos aquellos que están en esta situación solo quería decirles que ánimo y que sí que hay un final. Hemos pasado una pandemia de por medio, creo que ya hemos demostrado que somos capaces. Celia, Paula, Chiara, Edgar (a ti te meto aquí), Miguel, Noé, Héctor, Antonia, Mario, Andión, Miguel Ángel... Y a los que están empezando como Clara, Miriam, María Boada, Irene disfrutad todo lo que podáis del camino, os mando todo el ánimo del mundo.

Muchas gracias a María Guillen, primero por las fotos que me ha proporcionado y, segundo, por ser la fotógrafa más maja (*spicy wasabi*).

Creo que es el momento de pararme en el laboratorio de Conservación y Restauración del IPHES, por el que han pasado muchas personas que me han ayudado infinitamente. A Blanca, por su actitud positiva y los ánimos que siempre me ha dado. A Anna Montemayor porque es mi pareja *in crime*, mi compinche de Sant Boi, con la que he intercambiado tantas conversaciones sobre nuestras inquietudes que me ha ido ayudando a recauzar mi mente. A Julia Jistkook, porque siempre estoy encantada de compartir momentos contigo, de divertirme y que me sorprendas a todas horas, de verdad, no cambies, haces mucho bien. A María por estos últimos meses, gracias por ir preguntando como iba y espero que consigas todo lo que te propongas. Muchas gracias a todas.

Y ahora me pongo melancólica. A Elena Moreno, por todos estos años de generosidad, ayuda y ánimo. Para mí es muy valioso que alguien como tu valore mi trabajo y quiera enseñarme todo el tiempo. He aprendido mucho de ti y te agradezco la paciencia que has tenido conmigo. También en el último año has sido un gran apoyo, con la que me he podido explayar sobre mi trabajo, sobre mis preocupaciones. Has sido una guía muy importante y espero seguir compartiendo momentos tanto a nivel profesional, como, sobre todo, en lo personal.

A Irene Cazalla, porque, amiga...qué decirte que no sepas. Este camino comenzó en ese Atapuerca donde nos conocimos. A los segundos parecíamos amigas de toda la vida (será porque Juan José y María de los Ángeles nos han enseñado muy bien). Amiga, gracias por escuchar y por apoyarme en muchos momentos que sabemos, han sido complicados. Solo quiero darte mis mayores energías y que, en Madrid, o donde esté tendrás a una persona que no dudará en ayudarte. Gracias por estos años y por demostrarme tanto amor.

A Lucía López- Polín, agradezco que me hayas permitido mostrarme tal y como soy, con lo bueno y lo malo, y aun así empujarme a seguir. Has sido mi reflejo, me has ayudado a entenderme fuera de

mi zona de confort. He sentido que de muchas maneras he sido muy comprendida y creo que en este camino es muy importante. Solo quería decirte que sigo admirándote.

A Héctor, porque literalmente has sido uno de los apoyos indispensables de esta tesis. Fuiste y eres un pilar muy importante, gracias a ti me he sentido comprendida y me has propulsado a seguir trabajando a pesar de ser tan pesimista. Gracias a ti he podido hacer lo que más me gusta de esta vida que es aprender. Por eso quiero agradecerte la gran generosidad que tienes y la capacidad de leer mis emociones sin necesidad de decirte nada. Espero seguir compartiendo contigo este camino tan arduo y te mando toda la fuerza, que para mí ya eres un campeón.

Y ahora querría agradecer a aquellos que estuvimos en el Manicomio de Zamenhoff (o como se escriba). A Antonia, porque te agradezco todas las conversaciones, tanto en la cocina como en el patio. Gracias porque me has hecho sentir cuidada y me has ayudado en muchos momentos (como cuando perdía las llaves de casa), también emocionales. Te doy mucho ánimo en esta recta final y prometo ayudarte en todo lo que necesites.

A Lloyd, aunque breve, pero haber compartido los años de máster y París, hace que guarde un sitio especial, porque me ayudaste en el primer año de contrato. Y agradezco los ánimos y todos los esfuerzos que pusiste para que aprendiésemos y saliésemos adelante. Muchas gracias *my friend*.

Y a vosotros dos, porque sois las personas más importantes que han vivido muchos momentos de esta tesis. Miguel, Noé, solo tengo palabras de agradecimiento. Sinceramente creo que es injusto incluíros en un pack.

Miguel Ángel, gracias por todos estos años de risas y lloros, me has ayudado tanto y te agradezco que siempre hayas estado ahí cuando lo necesitaba. Me siento muy orgullosa y feliz por ti, no tengo duda de que llegarás lejos (aunque sea encima de un escenario) y espero verlo contigo.

Noé, quiero darte las gracias por el cariño y esfuerzo por comprender como soy, eso que hace querer ayudarme. Aunque tengamos “cosas en común” somos el día y la noche, quizás eso es lo que más me ha ayudado estos años. Así que, gracias, amigo, espero seguir viéndote crecer.

También quería agradecer, a Clara y a David por estos meses. Gracias porque habéis estado en momentos de mucho esfuerzo para esta tesis. David, muchas gracias por todo el apoyo en esta tesis y las últimas revisiones de inglés. Y Clara, siento que eres mi hermana pequeña y te agradezco mucho todas las charlas que hemos tenido, eres una persona maravillosa y deseo seguir trabajando y compartiendo momentos contigo.

Me gustaría dar las gracias a todas las personas, algunas mencionada antes, que han compartido la recta final del trabajo en Arlanzón y en Elefante. Gracias a mis compañeras de *bungalow* Elena, Paula y Celia por ser comprensivas y dejarme trabajar. Os agradezco a todos, habéis sido de gran ayuda y me habéis inyectado toda la energía necesaria para acabar este trabajo.

Quiero agradecer a María Silva, que en los años de Covid fue una gran compañera de piso en Atapuerca. Todos los paseos a la residencia y compartir frustraciones me ayudaron a desahogarme y conocer a una gran persona. También, muchas gracias a Irene Solano, porque, aunque estemos lejos, he sentido todo tu cariño. Mucho ánimo, amiga, porque acabarás esto.

A toda la gente de Granada, me hicieron sentir como en casa. Al despacho 6 porque nos divertimos y lloramos trabajando, Sara y Paulina os deseo lo mejor para vuestras tesis. A Christian, por ayudarme a saber la dinámica del departamento y tu generosidad. A Mercedes porque has sido una gran compañera y siempre te ayudare (cualquier emergencia del MIP), a Cristina por su ayuda (en los trabajos de flexión y compresión) y por invitarme a ver Eurovisión. A Miguel, Luis, Igor, Teodora, Paco, Tamara, gracias por hacerme sentir como una más.

También quería agradecer, por mi temporada en Granada a Elena Arqué. Muchas gracias porque has sido una compañera de piso especial. Es increíble que después de tantos años sin vernos sintamos la misma familiaridad que en el colegio, mucho ánimo con la tesis, pequeña.

A parte, me gustaría agradecer a algunas personas que he conocido en Pinilla del Valle y que siempre las voy a sentir muy cerca de mí. A Ana Álvarez, por acogerme en ese primer año de excavación, por cuidarme tanto. A Natalia Abellán, porque eres el tipo de personas que contagian la alegría y las ga-

nas de esforzarte al máximo, muchas gracias. También quería agradecer a Maicu y a Belén por todos los ánimos que me han dado en estos años, y valorar mi trabajo.

Ahora quiero agradecer a las personas que han formado parte de mi infancia y adolescencia. Mis profesores Juan Antonio y Mario. Vuelvo a agradecerlos todas las conversaciones de estos últimos años y por seguir teniéndome entre el Arte y la Ciencia. Juan Antonio, siempre te agradeceré la seguridad y el valor que me diste para entenderme e intentar siempre ir más allá. Y Mario, te agradezco todos tus comentarios de alegría, ver el brillo de orgullo en tus ojos me hace retroceder a la Andrea de los 15 y sentirlo en mi propia piel.

A ellas, por todo el apoyo, aunque estuviera lejos. Diana, Clara, Cristina, Itziar, Paula, Laura, Raquel, Irene, Silvia, Olga, Rachel, realmente, lo peor de todos estos años, ha sido teneros lejos. No poder sentirlos cerca ha sido un desafío, pero me ha hecho reforzar la idea de que somos increíbles y siempre estaréis en mí por muy lejos que este.

A ti Abel, has sido el mayor apoyo de estos años. Es increíble como me has hecho recapacitar, reflexionar e impulsar a valorarme a mi personalmente y mi trabajo. Me encanta compartir todo esto contigo, eres el mejor compañero del mundo. Gracias por dejarme libre en mi curiosidad y en mi ambición. Gracias por hacerme entender que la distancia no es más que un hándicap que podemos superar con facilidad.

A mis padres porque ellos son los que me han apoyado siempre, incondicionalmente, en este viaje tan intermitente. Solo quiero deciros que gracias por ser curiosos e inquietos y habérmelo trasladado a mí.

A mi hermana Elisa, primero por las ilustraciones maravillosas que ha hecho y segundo, porque también me ha aguantado tantos años. Eres fuerte hermanita, ánimo.

Y muchas gracias a ti, porque sin ti, esto no sería posible.

Tabla de contenido

1.Introducción	25
1.1 Problemática y relevancia del trabajo	25
1.2. Objetivos del trabajo	27
1.3. Estructura del contenido del trabajo	28
 2. Antecedentes y fundamentos teóricos	 30
2.1. Antecedentes sobre la investigación en conservación-restauración	30
2.1.1. Evolución de la disciplina y la profesión conservación-restauración	30
2.1.2. La investigación en la conservación-restauración y las ciencias de la conservación	35
a. Situación actual de la investigación en conservación-restauración	35
b. La feminización de la disciplina	39
2.2. La conservación-restauración de hueso arqueológico	41
2.2.1. Origen y evolución de la conservación-restauración arqueológica	41
2.2.2. La conservación-restauración de hueso arqueológico: la preparación paleontológica y la singularidad del registro pleistoceno	42
2.3. Las fases de la conservación-restauración de hueso	45
2.3.1. Metodología de intervención	45
2.3.2. Diagnóstico del estado de conservación del hueso	46
2.3.3. Otros tratamientos	48
a. Limpiezas	48
b. Adhesión	49
c. Reintegración	49
 3. La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia	 52
3.1. Definiciones y propiedades a evaluar	52
3.2. Características del material: la porosidad	55

3.3. Características de los productos consolidantes	56
3.3.1 Disolvente	56
3.3.2. Propiedades del soluto	60
a. Hidrocarburos	61
b. Compuestos organosilicios	64
c. Productos desarrollados en los últimos 20 años: nanopartículas e hidroxiapatita	65
d. Refuerzo mecánico de la adhesión / consolidación	68
e. Otros factores	70
3.4. Revisión de los productos consolidantes en hueso arqueológico y/o paleontológico	73
3. 5. Evaluación de la eficacia de la consolidación: penetración y propiedades mecánicas	79
3.5.1. Evaluación de la eficacia en material pétreo	79
a Evaluación de la penetración	79
b. Evaluación de las propiedades mecánicas	82
3.5.2. Evaluación de la consolidación en hueso arqueológico y paleontológico	84
a. Evaluación de la penetración	85
b. Evaluación de las propiedades mecánicas	86
3.5.3. Otras características a tener en cuenta: Interferencia de los tratamientos en estudios del hueso arqueológico	87
4. Material y Métodos	92
4.1. Materiales	92
4.1.1. Hueso actual envejecido	92
4.1.2. Hueso arqueológico	95
a. Sierra de Atapuerca	95
b. Barranc de la Boella	101
4.1.3. Productos de consolidación	106
a. Polímeros sintéticos: resinas acrílicas	106
b. Nanopartículas de hidróxido de calcio	106

c. Diamonio de hidrógeno fosfato (DAP)	106
4.1.4. Ensayos de evaluación de la penetración	108
4.3. Metodología del estudio fosildiagenético para el diagnóstico del estado de conservación del hueso arqueológico	108
Díaz-Cortés A, López-Polín L, Del Valle H, Cáceres I (2021) La naturaleza del hueso y su fosilización . La Tafonomía para el estudio del estado de conservación del hueso arqueológico y paleontológico. Ge-Conservacion 20:51-63	110
4.3.2. Microestructura	124
a. Estudio histológico	124
b. Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP o Hgl)	126
4.3.3. Caracterización fisicoquímica del hueso arqueológico	127
a. Espectroscopia de Infrarrojos	127
b. Difracción de rayos X	133
c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	136
d. Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICPS-OES)	136
4.4. Metodología para la evaluación de la eficacia de la consolidación	136
4.4.1. Caracterización de la porosidad	136
a. Métodos hídricos	136
b. Porosimetria de mercurio (MIP)	137
4.4.2. Evaluación de la penetración	138
a. Colorantes	138
b. Fenolftaleína	139
c. Microtomografía computarizada	139
4.4.3. Caracterización química	140
a. Espectroscopia de infrarrojos (FTIR-ATR)	140
b. Difracción de rayos X (DRX)	142
c. Termogravimetría (TG-DSC)	143
4.4.4. Caracterización de las propiedades mecánicas	144
a. Dureza Leeb	144

b. Indentación	144
c. Scratching test	146
d. Ensayo de flexión (3 puntos) y compresión	147
5. Características de las muestras de hueso	150
5.1. Ensayos con huesos actuales artificialmente envejecidos	150
5.2. Ensayos con huesos de elementos anatómicos diferentes	153
5.3. Ensayos con huesos arqueológicos con diferentes estados de conservación	153
6. Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 del Barranc de la Boella	160
6.1. Microestructura	160
6.1.1. Láminas histológicas	160
6.1.2. Porosimetría de mercurio (MIP)	166
6.2. Composición química	168
6.2.1. FTIR-ATR. Índices diagenéticos	168
6.2.2. Difracción de rayos x	171
6.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	172
6.2.4. Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo	173
6.2.5. Microscopia electrónica de barrido ambiental. Análisis elemental	174
7. Evaluación de la eficacia: Acril ® 33, Paraloid ® B72 y Nanorestore ®	176
Díaz-Cortés A, López-Polín L, Otero J (2022b) Multi-analytical approach for the preservation of Pleistocene bones: evaluation of potential consolidation products and application methods. Microscopy and Microanalysis 1-16	177
8. Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso	194
8.1. Evaluación de hidrogenofosfato de diamonio (DAP)	194
Díaz-Cortés A, Graziani G, Boi M, et al (2022a) Conservation of Archaeological Bones : Assessment of Innovative Phosphate Consolidants in Comparison with Paraloid B72. Nanomaterials 12	195

8.2. Consolidación con nanocales y diamonio de hidrógeno fosfato	212
8.2.1. Porosidad	212
a. Porosidad abierta	212
b. Porosidad de intrusión de mercurio	212
c. Microtomografía CT	214
8.2.2. Penetración	214
a. Microtomografía de rayos x	214
b. Microscopia 3D digital (Hirox 8700) y Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM)	216
8.2.3. Caracterización química	219
a. Espectroscopia infraroja (FTIR-ATR)	219
b. Difracción de rayos x (DRX)	223
c. Termogravimetría (TG-DSC)	224
8.2.4. Propiedades mecánicas	225
a. Dureza (Leeb)	225
b. Flexión y compresión	226
9. Discusión	230
9.1. Diagnóstico del estado de conservación a través del estudio de fosildiagénesis	230
9.1.1. Microestructura	230
9.1.2. Caracterización fisicoquímica	239
9.1.3. Trayectoria diagenética de las muestras del Barranc de la Boella	248
9.2. Evaluación de la eficacia de la consolidación en hueso	250
9.2.1. Porosidad	250
9.2.2. Penetración	254
9.2.3. Propiedades químicas	259
9.3.4. Propiedades mecánicas	263
9.3 Discusión sobre la evaluación de la eficacia en hueso arqueológico	268

10. Conclusiones y perspectivas de futuro	276
10.1. Conclusiones	276
10.2. Perspectivas futuras	279
10. Conclusions and future perspectives	282
10.1. Conclusions	282
10. 2. Future perspectives	284
11. Bibliografía	286
Anexo I	330
Anexo II	332

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

1. Introducción

1.1 Problemática y relevancia del trabajo

La consolidación es uno de los tratamientos que se eligen en las intervenciones de conservación-restauración de hueso y/o fósil (Howie 1984; Koob 1984; Johnson 1994; Koob 2009). El objetivo principal de este tratamiento es reforzar el material mediante la introducción de un producto consolidante (Horie 1986a, p. 106; Teutonico et al. 1996).

Los procesos tafonómicos que ocurren durante períodos prolongados de tiempo pueden provocar la degradación y pérdida de cohesión del material, e incluso su desaparición en ocasiones (Hedges y Millard 1995; Collins et al. 2002; Hedges 2002; Collins et al. 2004; Smith et al. 2007; Kendall et al. 2018; Jans 2022). Estos especímenes deben ser manipulados para poder ser investigados, pero esta pérdida de cohesión puede dificultar este proceso (López-Polín et al. 2008; López-Polín 2012; López-Polín et al. 2015). En esta fase la consolidación resulta crucial para poder recuperar la estabilidad estructural del espécimen y garantizar su investigación, almacenamiento y exposición sin repercutir en su estado de conservación (Rosas González et al. 2005; Ortega et al. 2009, 2016; López-Polín 2015a; López-Polín et al. 2015; Blanco et al. 2018; Aymerich i Nuñez de Arenas y Rull i Aguilar 2020).

En los últimos 30 años, las publicaciones sobre consolidantes para material óseo es dispersa y heterogénea en cuanto a objetivos y metodologías de evaluación escogidas. En general, las referencias sobre los consolidantes en hueso podemos encontrarlo en dos campos muy diferentes:

- **Trabajos dentro del campo de la arqueología y/o paleontología:** En ellos suele aparecer un único consolidante, el cual, se acepta que es eficaz de cara a conseguir una estabilización del espécimen. La intención no es evaluar ya la eficacia de los productos consolidantes, por lo que no aparecen metodologías sistemáticas para valorar la efectividad del tratamiento. Es importante resaltar que en este tipo de trabajos los productos que se usan son polímeros sintéticos, ya que son los más utilizados en el día a día. En particular el Paraloid B72 o Acryloid B72 en EE. UU. es el que más ha recibido atención ya que es el más usado para la consolidación de huesos arqueológicos y paleontológicos (Davidson y Alderson 2009; Davidson y Brown 2012; Beiner y Rabinovich 2013; Ortega et al. 2016; López-Polín et al. 2017; Clarke y Kuman 2019). En estos trabajos se pueden ver algunos de conservación-restauración, dentro de equipos de arqueología (Caldararo 1987; López-Polín et al. 2008a; Ortega et al. 2009; Larkin 2010; López-Polín 2015, 2016), y, otros que realmente son estudios arqueológicos o paleontológicos en el que el consolidante aparece testimonialmente (Álvarez-Lao 2013; Daura et al. 2017; Gasca et al. 2017; Clarke 2019; Bermúdez et al. 2020; Fidalgo et al. 2023). En este grupo también podemos incluir estudios sobre las interferencias de estos a algunos estudios, tafonómicos, isotópicos, genéticos o de dataciones (Takahashi et al. 2002; Eklund 2007; Fernández-Jalvo y Marin Monfort 2008; Brock et al. 2010; Eklund y Thomas 2010; France et al. 2011, 2015, 2020a; Moreiras Reynaga et al. 2022).
- **Ciencias de la conservación-restauración.** En ellos encontramos una evaluación de propiedades como la porosidad, la penetración o la mejora de las propiedades mecánicas. No obstante, estos trabajos parten de la base del conocimiento propio de otro material del patrimonio cultural, como la piedra monumental. Este tipo de material presenta propiedades diferentes al hueso arqueológico, son bienes inmuebles en los que la compatibilidad

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

del tratamiento es esencial para garantizar el mismo comportamiento ante los cambios atmosféricos (Teutonico et al. 1996; Rodrigues y Grossi 2007; Doehne y Price 2010). A pesar de que el hueso es un bien mueble y presenta características fisicoquímicas diferentes al material pétreo, en este tipo de trabajos se propone el uso de productos inorgánicos compatibles con el sustrato siguiendo el carácter de los trabajos de material pétreo (Ambrosi et al. 2001; Hansen et al. 2003; Daniele et al. 2008; Matteini 2008; Sassoni et al. 2011; Gómez-Villalba et al. 2011b; Baglioni et al. 2015; Arizzi et al. 2015; Nazel 2016; Otero et al. 2017; Borsoi 2017; Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018; Ferrazza 2018). En este tipo de trabajos, de nuevo, aparece uno o dos productos (Natali et al. 2014b; North et al. 2016; Salvatore et al. 2019; Porpora et al. 2022). El inconveniente de estos trabajos radica en la falta de adaptación a las características específicas de los huesos, lo cual dificulta en muchos casos la aplicación de ciertas metodologías e interpretación de resultados. La variabilidad en las cronologías de los huesos, la diversidad de elementos anatómicos y la limitada muestra utilizada (generalmente una o dos muestras) son factores que afectan la validez y la generalización de las evaluaciones de la consolidación. Para obtener conclusiones más sólidas en el campo de la conservación y restauración de huesos, es necesario abordar estos desafíos y desarrollar enfoques que consideren adecuadamente las particularidades de este material.

En general hay una escasez de trabajos específicos sobre el hueso y sobre la evaluación de consolidantes para este tipo de material. Esto ha hecho que el conocimiento actual sobre los tratamientos en este material carezca de trabajos que profundicen en sus características específicas.

En primer lugar, es comúnmente aceptado relacionar el hueso con materiales orgánicos, a pesar de su naturaleza mixta que incluye componentes orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, esta dualidad del hueso a menudo se pasa por alto en los trabajos existentes, ya que algunos enfoques lo consideran exclusivamente como un material orgánico, mientras que otros lo consideran exclusivamente inorgánico. Esta falta de reconocimiento de la naturaleza mixta del hueso se debe en parte a la ausencia de un material similar en el contexto del patrimonio cultural.

En esta tesis, proponemos la inclusión de estudios de fosildiagénesis o *bone diagenesis* en los trabajos con el fin de investigar el estado de conservación de los huesos. Al realizar estos estudios, podremos identificar y exponer las alteraciones específicas del hueso que conducen a la elección de la consolidación como tratamiento. Además, esta metodología nos permitirá caracterizar químicamente el material óseo después de la consolidación y abordar posibles desafíos en la caracterización de productos que sean similares al hueso, como es el caso del diamonio dihidrogenofosfato (DAP) para la síntesis de hidroxiapatita.

Además, en los trabajos de consolidación se proponen diferentes consolidantes, pero no se realiza una comparación directa entre ellos. Los estudios suelen presentar metodologías de evaluación y aplicación específicas para cada tipo de consolidante, lo que dificulta la unificación de una metodología que se adapte tanto a los consolidantes orgánicos como a los inorgánicos. Aquellos trabajos que sí realizan comparaciones son aquellos relacionados con materiales pétreos, donde se comparan consolidantes comúnmente utilizados para piedra con nuevos productos (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2008, 2012; Zornoza-Indart et al. 2016; Delgado Rodrigues et al. 2017; Pozo-Antonio et al. 2019; Sassoni et al. 2020b, a). Sin embargo, los huesos presentan características particulares que no permiten adaptar fácilmente estos ensayos de evaluación. Además, la escasez y disparidad de métodos de evaluación complican la comparación de resultados y el avance del conocimiento en el tratamiento de huesos arqueológicos. Es importante destacar que los huesos tienen propiedades únicas que requieren enfoques de evaluación específicos, considerando su composición y su estado

de conservación. La falta de una metodología unificada y la diversidad de enfoques dificultan la consolidación de los conocimientos existentes sobre el tratamiento de huesos arqueológicos.

En primer lugar, la penetración de los consolidantes es una característica importante en el proceso de consolidación, pero los métodos utilizados para evaluarla han sido muy variados. A diferencia de los trabajos relacionados con material pétreo, donde se ha informado sobre la falta de penetración de los polímeros sintéticos, en los trabajos sobre hueso no se reportan datos sobre la penetración limitada en este material. Es necesario recopilar más información al respecto para comprender mejor el comportamiento de los consolidantes en huesos arqueológicos.

En cuanto a las nanopartículas de hidróxido de calcio, su uso se ha extendido en el ámbito de la pintura mural y el material pétreo, pero su aplicación en huesos arqueológicos se ha publicado solo una vez, y se refiere únicamente a huesos medievales. Esta falta de estudios limita nuestro conocimiento sobre el comportamiento de este producto en huesos arqueológicos.

Además, es importante destacar que la evaluación de estos productos se ha realizado en base a un número limitado de muestras, sin tener en cuenta la variabilidad y tendencia de los resultados. Además, se emplean diferentes métodos y técnicas de aplicación, así como diferentes enfoques para evaluar la porosidad, la penetración y las propiedades mecánicas de los huesos consolidados. También se han utilizado análisis que no son aplicables de manera uniforme a todos los huesos, como el análisis de ADN, aminoácidos o dataciones de ^{14}C , ya que su utilidad depende del estado de conservación, la cronología y el contexto tafonómico del hueso.

En resumen, existe una falta de uniformidad en la metodología y evaluación de los consolidantes en huesos arqueológicos. Es necesario desarrollar métodos de evaluación más estandarizados y tener en cuenta la variabilidad de las muestras para obtener resultados más precisos y comparables. También se requiere una mayor investigación y experimentación con diferentes productos, incluyendo estudios sobre la penetración de los consolidantes en huesos y el comportamiento de nanopartículas específicas en este tipo de material.

1.2. Objetivos del trabajo

El objetivo principal de esta tesis es esencial, ya que busca evaluar la eficacia de los tratamientos de consolidación en el material óseo. Dado que la falta de trabajos unificados dificulta este proceso, es necesario abordar la cuestión de cómo obtener una muestra válida y qué métodos de análisis son apropiados para analizar la eficacia de los tratamientos de consolidación en el material óseo.

En esta Tesis, se han planteado objetivos específicos para abordar el objetivo principal de evaluar la eficacia de los tratamientos de consolidación en el material óseo. Estos objetivos son los siguientes:

- **Revisión de trabajos existentes:** Realizar una revisión exhaustiva de todos los trabajos previos relacionados con la consolidación de hueso arqueológico, así como los trabajos de consolidación de materiales pétreos. El objetivo es complementar y optimizar los enfoques existentes para desarrollar una metodología de evaluación más específica para el hueso.
- **Incorporación de estudios de fosildiagénesis:** Integrar los estudios de fosildiagénesis de hueso en los trabajos de conservación y restauración de hueso arqueológico. Este objetivo implica estudiar las muestras del Barranc de la Boella para comprender las alteraciones tafonómicas presentes, contextualizar los datos dentro del campo de la fosildiagénesis y adaptar el conocimiento de estos estudios a la conservación y restauración del hueso para diagnosticar su

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

estado de conservación.

- Exposición de la variabilidad de los huesos arqueológicos: Analizar la variabilidad de los huesos arqueológicos para comprender qué tipos de muestras son las más adecuadas para el estudio de la consolidación. Esto implica utilizar huesos actuales envejecidos artificialmente, muestras de diferentes elementos anatómicos y diferentes estados de conservación.
- Evaluación de la eficacia de los consolidantes según el método de aplicación: Realizar una evaluación comparativa de la eficacia de diferentes consolidantes, como resinas acrílicas (Acril 33® y Paraloid B72®) y nanocales (Nanorestore®), teniendo en cuenta el método de aplicación utilizado. El objetivo es establecer una metodología homogénea que considere la reducción de la porosidad, la capacidad de penetración y el aumento de la resistencia mecánica.
- Evaluación de la eficacia de otros nanocales: Evaluar la eficacia de nanocales diferentes al Nanorestore® (como el CaloSil®) en términos de reducción de la porosidad, capacidad de penetración y aumento de las propiedades mecánicas. Además de entender el tipo de polimorfos de carbonato que se forman.
- Evaluación de la formación de hidroxiapatita como consolidante: Desarrollar una ruta de consolidación basada en la formación de hidroxiapatita para el hueso arqueológico. Esto incluye evaluar la capacidad de formar hidroxiapatita y aumentar la resistencia mecánica, tanto utilizando muestras calcáreas como utilizando nanopartículas de hidróxido de calcio y diamonio de hidrogenofosfato (DAP).

Estos objetivos específicos permitirán avanzar en el conocimiento y la práctica de la consolidación de hueso arqueológico, proporcionando una metodología de evaluación más precisa y efectiva para determinar la eficacia de los tratamientos de consolidación.

1.3. Estructura del contenido del trabajo

Esta tesis se conforma de 11 capítulos, en los capítulos 2 y 3 se contextualiza a nivel teórico el estudio. En el capítulo 2, exponemos la evolución de la disciplina de la conservación-restauración, entendiendo su formación desde el desarrollo de diferentes disciplinas. Esto ayudará a entender el contexto actual de investigación en conservación-restauración y que será clave para entender las dificultades presentadas en el trabajo. A su vez también sirve para observar similitudes con el desarrollo de la conservación- restauración de hueso arqueológico y fósil y las características de los trabajos desde la visión de otras disciplinas como la arqueológica o la paleontología.

En el capítulo 3 nos enfocamos en la consolidación desde el fundamento más teórico. No obstante, también entendemos que la temática es realmente amplia y es necesario enfocar en la eficacia de este tratamiento. Por este motivo, justificamos el rumbo del estudio en la eficacia de los productos consolidantes, contextualizado los trabajos que han evaluado la consolidación tanto en material pétreo, ya que son los trabajos más numerosos, como en hueso arqueológico. Centrándonos en los trabajos sobre hueso, realmente se trata de una revisión bibliográfica sobre cómo se ha evaluado diferentes consolidantes.

En el capítulo 4 exponemos, por un lado, el estudio fosildiagenético del hueso en el que se incluye el primer artículo incluido en este trabajo Díaz-Cortés et al. (2021) y, por otro, el enfoque metodológico optado por la consolidación de materiales como el material pétreo.

En el capítulo 5, hemos creído necesario realizar una exposición breve sobre diferentes tipos de

muestras que se estudiaron inicialmente. Estas muestras nos han permitido seleccionar mejor las muestras que resultarán óptima para evaluar los efectos de la consolidación en ellas.

En el capítulo 6 nos centramos en un estudio de las características fisicoquímicas del hueso del Barranc de la Boella, ya que este es la muestra que hemos seleccionado como la que necesita estos tratamientos de consolidación.

El capítulo 7 se han evaluado dos resinas acrílicas, Acril® 33 (emulsión acrílica) y Paraloid® B72, así como el Nanorestore® publicado anteriormente en el trabajo publicado en Natali et al. (2014b). Estos resultados fueron publicados en Díaz-Cortés et al. (2022b), artículo que incluimos en la presente tesis.

El capítulo 8 se centra en los productos consolidantes inorgánicos, específicamente las nanocales y la formación de la hidroxiapatita. En la primera parte, se presentan los resultados de la síntesis de la hidroxiapatita según los trabajos publicados anteriormente por el equipo del Dr. Sassoni, siendo los primeros en aplicarlo en material pétreo. Los resultados de este trabajo se presentan en Díaz-Cortés et al. (2022a), el último artículo perteneciente a esta tesis. Asimismo, en la siguiente parte, se presentan los resultados de los trabajos de evaluación tanto nanocales como DAP, aunque en este caso las nanocales son CaloSiL® que presenta propiedades mejores que el Nanorestore® (descrito en este trabajo). Asimismo, en vez de la utilización de empacos de celulosa con aguacal como fuente de Ca⁺² como en el trabajo anterior, empleamos estas nanopartículas junto con el DAP para la síntesis de la hidroxiapatita, siguiendo el procedimiento de trabajos anteriores.

En el capítulo 9 se trata de la discusión del trabajo realizado, donde se establece la relación entre los resultados obtenidos y los trabajos previamente publicados. El capítulo se divide en tres partes: la discusión sobre el estudio de fosildiagénesis, la discusión sobre la consolidación en hueso y una discusión general. En la primera parte, se contrastan los datos obtenidos con la bibliografía existente para comprender los agentes y procesos tafonómicos que han afectado el estado de preservación de las muestras del Barranc de la Boella. En la segunda parte, se comparan los resultados obtenidos en diferentes trabajos según el consolidante utilizado, y se evalúa la idoneidad de cada técnica para el estudio del tratamiento en hueso arqueológico. Finalmente, se realiza una discusión general que busca ampliar el conocimiento del tratamiento de consolidación de hueso a través de las interpretaciones realizadas.

En el capítulo 10 se exponen las conclusiones y se desarrollan toda una serie de perspectivas y líneas de trabajo futuras que nacen a partir del desarrollo de esta tesis doctoral.

Y el capítulo 11 se expone las referencias bibliográficas citadas en este trabajo, seguido de los anexos donde se incluye información del absorción de los tratamientos con CaLoSil®, DAP y Paraloid® B72

2. Antecedentes y fundamentos teóricos

2.1. Antecedentes sobre la investigación en conservación-restauración

2.1.1. Evolución de la disciplina y la profesión conservación-restauración

Este trabajo se ubica dentro del campo de la conservación y restauración del Patrimonio Cultural. Esta disciplina se dedica a la protección, preservación y salvaguardia del patrimonio cultural en todas sus manifestaciones, incluyendo el patrimonio arqueológico.

En este trabajo se adoptará la terminología estipulada por el *International Council of Museums-Comitee for Conservation* (ICOM-CC) en la reunión de Nueva Delhi (ICOM-CC 2008). En la traducción al castellano, el término *conservación* se define como todas aquellas medidas o acciones que tengan como objetivo la salvaguarda del patrimonio cultural tangible y que engloba tres tipos de medidas y acciones bajo los términos conservación *preventiva*, conservación *curativa* y *restauración* (Tabla 2.1). Esta organización y terminología se ha adaptado desde el documento original en inglés, existiendo ligeras/pequeñas diferencias entre idiomas, ya que, por ejemplo, en el documento en francés se emplea el término *conservation-restauration* (*conservación-restauración*) para englobar los tres conceptos, en vez de emplear un único término como se hizo en inglés (*conservation*) o en español (*conservación*).

En España, realmente, se emplea el término *conservación-restauración* ya que se entiende que el trabajo no solo se reduce a tratamientos de conservación, sino que existen intervenciones que reestablecen la imagen del bien, es decir que conllevan una restauración. No obstante, en la práctica

	Término	Definición
Conservación (eng)/ Conservation- restauration (fr)	Conservación preventiva	Todas aquellas medidas y acciones que tienen como objetivo evitar o minimizar procesos de deterioro que puedan ocurrir en un futuro mediante medidas indirectas.
	Preventive conservation (eng)	
	Conservation preventive (fr)	
	Conservación curativa	Todas aquellas acciones directas sobre el bien cuyo objetivo sea detener los procesos dañinos o reforzar su estructura
	Remedial conservation (eng)	
	Conservation curative (fr)	
	Restauración	Todas las acciones aplicadas de manera directa que tengan como objetivo facilitar la apreciación, comprensión y uso
	Restoration (eng) Restauration (fr)	

Tabla 2.1. Terminología recogida en el documento del ICOM-CC celebrado en Nueva Delhi, 2008

no es sencillo diferenciar entre estos términos. La línea entre la conservación curativa y la restauración es muy delgada, incluso durante el proceso de intervención de una pieza se pueden realizar los dos tipos de limpiezas y, por lo tanto, en ese caso, eliminar la palabra *restauración* del término general para incluir todos los tratamientos sería impreciso.

Como todos los documentos que intentan dar una perspectiva muy general, hay ciertos conceptos o enfoques que no se desarrollan profundamente. Sin embargo, exponen unas bases para hablar sobre tratamientos como es la consolidación, que podría entenderse en todos los ámbitos de la conservación.

La profesión de conservación-restauración se refiere al campo de trabajo en el que una persona posee la formación, conocimientos, habilidades, experiencia y comprensión necesarios para preservar el patrimonio cultural para las generaciones futuras (E.C.C.O 2002).

Sin embargo, su regulación no llegó hasta 1961 en España, que se crea dentro del Instituto Central de Conservación y Restauración de Obras de Arte, Arqueología y Etnología y, ligado a él, una escuela para formar a restauradores. En 1969, se regula y pasa a denominar Escuela de Artes Aplicadas a la Restauración (Amitrano Bruno y Valiente Cánovas 1986; Alonso Lopez et al. 2010). Hasta ahora estas han formado a los profesionales de conservación-restauración específicamente.

En las universidades, realmente era una especialidad dentro de la licenciatura de Bellas Artes. Hay que esperar hasta el siglo XXI para que la disciplina se introduzca como grado propio en las universidades.

Es importante señalar que el concepto de “conservación” en las sociedades occidentales no es tan reciente (Macarrón Miguel, 1995).

Gracias a autores clásicos como Plinio el Viejo y Vitruvio, se ha documentado la preocupación por el uso de técnicas pictóricas y escultóricas que garantizaran la durabilidad de las obras de arte. En la obra “Historia Natural” de Plinio el Viejo, específicamente en los libros XXXV y XXXVI, se abordan estos temas. Además, Vitruvio también proporcionó información sobre las técnicas utilizadas en la pintura mural. En la antigua Roma, la posesión de objetos de valor artístico era considerada un símbolo de poder, lo que condujo al surgimiento del coleccionismo. Este interés por la colección de arte llevó al desarrollo de prácticas de restauración que se centraban principalmente en reconstruir y devolver el estado original de las piezas históricas y artísticas (González - Varas 2018).

En la Edad Media, el cristianismo unificaba los criterios de conservación en función de las obras artísticas. Gracias a los primeros tratados de artesanos y pintores se comenzaron a difundir las técnicas y los materiales empleados para la realización de cualquier obra de arte. Pero estos tratados, además, tenían la intención de mejorar la durabilidad de las obras. El documento más conocido -y quizá consultado- es *Il libro dell'arte* de Cennino Cennini, que representa el punto de inflexión entre las recopilaciones medievales y los textos metódicos del periodo humanista siguiente (Baéz Aglio y San Andrés Moya 2001)

Durante el Renacimiento, la corriente humanística se caracteriza por su interés en el antiguo Imperio romano y esto implicó el interés en excavar antiguos enclaves de este periodo para encontrar piezas de época clásica. Este periodo será el germen de los estudios arqueológicos posteriores.

Lejos todavía de las concepciones actuales de la conservación y la restauración, el interés por recuperar el pasado clásico desarrolló la necesidad de arreglar y mantener las piezas artísticas e históricas. No se debe olvidar que, tanto en el Renacimiento como en el Barroco, las intervenciones sobre los bienes estaban relacionadas con el auge del mercantilismo artístico y del coleccionismo. Además, muchos artistas reconocidos de estos periodos, como Miguel Ángel, Rafael o Bernini, fueron partícipes de muchas restauraciones (Macarrón Miguel 1995). Además, el poder de la Iglesia católica sigue siendo patente. Por ejemplo, con el Concilio de Trento (1563) se censuró todo tipo de imágenes y mensajes que se considerasen herejes, realizándose todo tipo de modificaciones sobre obras de arte. Y, por tanto, estos primeros artistas seguían las directrices férreas que dictaba la Iglesia, por encima del concepto del “conservación”.

En el siglo XVIII, se produce un cambio hacia la valoración del patrimonio con la creación de museos y academias, lo que llevará a un nuevo concepto del arte y también de la restauración. Es aquí cuando se empieza a desligar la figura del artista de la del restaurador, sin embargo, estas personas siempre tienen una formación artística o arquitectónica. De forma específica, en España ciertos pintores de la corte se convierten en especialistas en la restauración, como Juan García de Miranda, pintor de cámara de Felipe V. Ya aquí comienza una relación de inferioridad con respecto a otras actividades, puesto que los restauradores serán considerados “componedores de cuadros” con un nivel inferior a los artistas de cámara (Macarrón Miguel et al. 2019, p. 137).

A pesar de este comienzo de la figura de restaurador, los criterios de cómo se debía restaurar los planteaban historiadores del arte, como Johann Joachim Winkelmann, considerándose que la obra de arte debía verse desde un enfoque arqueológico y con una valoración de su importancia histórica. El autor expone una crítica a las restauraciones arbitrarias de las épocas anteriores que no se basaran en el respeto al original. No obstante, este historiador del arte desvirtuó la estética de las esculturas clásicas griegas. A pesar de saber que habían perdido parte de las capas cromáticas que tenían originalmente, Winckelmann impuso el blanco impoluto en todas estas obras. Como consecuencia, las esculturas se limpiaban eliminando todos los restos de pigmentos que contenían, sin realizar un proceso de documentación previo. Queda patente, aún el enfoque subjetivo de las personas marcaba los criterios de restauración en los que imperaba el valor estético por encima del valor documental.

Durante el siglo XIX se produce toda una serie de cambios importantes de cara a entender el carácter y los criterios de la conservación y la restauración que se verán durante el siglo XX. Es en el XIX cuando el arquitecto francés Viollet-le-Duc y el crítico de arte inglés John Ruskin plantearon teorías de restauración, entre ellas, contrapuestas.

Viollet-le-Duc (1814-1879) se formó un contexto en el que el patrimonio histórico era una herramienta importante para las tesis nacionalistas francesas. Este aspecto influyó mucho en su pensamiento, al igual que el tipo de organización conceptual empleado por disciplinas positivistas en desarrollo,

como la geología, la filología, la anatomía, la fisiología o la paleontología, las cuales tendían a separar conceptos en función de periodos o categorías tipológicas. Esto fue de gran inspiración para Viollet-le-Duc, quien trasladó estos mecanismos conceptuales a la arquitectura. Por esto, este autor es el primero en exponer las problemáticas de la restauración de una manera organizada dentro del octavo volumen de su obra cumbre *Dictionnaire* (1854-1868), con su artículo titulado *Restauration*, en el cual plantea que “la restauración de un edificio no es mantenerlo, repararlo o rehacerlo, es restituirlo a un estado completo que quizás no haya existido nunca”(Viollet-Le-Duc 1866). Aunque la teoría estilística de Viollet-Le-Duc choca con el pensamiento actual, es la primera vez que vemos una teoría con unos criterios organizados y con una reflexión crítica sobre la restauración de monumentos. Avanza criterios durante las intervenciones como la documentación sistemática de la pieza durante la restauración, la preocupación por los procedimientos constructivos o el concepto de la función (Macarrón Miguel 1995; González - Varas 2018; Macarrón Miguel et al. 2019).

Al mismo tiempo, en Inglaterra se estaba produciendo un apogeo de la arquitectura neogótica que se estaba traduciendo en restauraciones cuyo objetivo era lograr la unidad de estilo. Esta tendencia provocó que a lo largo del siglo XIX se desarrollasen posturas en contra a esta teoría de restauración. Desde el punto de vista de la *Cambridge Camden Society* “restaurar es descubrir el aspecto originario que se ha perdido por decadencia, accidentalmente o por alteraciones inoportunas” (The Ecclesiologist, 1842). En este contexto surge el pensamiento sobre la conservación del inglés John Ruskin (1818-1900), quien expande el concepto de arte a toda la cultura material y plantea que lo que lo define es su autenticidad. Para él, el monumento es como un organismo vivo, con un ciclo de nacimiento, crecimiento, maduración y muerte. Desde el punto de vista de Ruskin, el monumento debe ir pasando por distintas fases hasta su muerte (“la ruina”), y lo único que se puede hacer es conservarlo (Ruskin 1903). Basándose en esta tendencia fueron restaurados monumentos como el Coliseo de Roma, con contrafuertes como consolidación estructural, aunque desvirtúan visualmente el bien. Si bien el pensamiento de Ruskin es, en algunos casos, fatalista, algunas de sus premisas han perdurado hasta nuestros días. La más interesante es que la intervención no debe producir falsos históricos y que debe anteponer la conservación a la restauración, sobre todo, muy desarrollada en la conservación arqueológica.

Como hemos visto, los planteamientos anteriores se amoldan al gusto estético que estaba en boga durante el Romanticismo. A estas dos se unió una tercera vía intermedia, que consideraba el monumento como documento histórico. Camilo Boito planteó las bases de los criterios de restauración bajo un punto de vista científico y, sobre todo, reflexionando sobre la metodología de intervención. Es importante señalar que Boito bebe de los planteamientos anteriores en cuanto a que parte del punto de la prevalencia de la conservación de la teoría de Ruskin, pero rechaza frontalmente la “no intervención” planteada por éste. Pero, a diferencia de la restauración de Viollet-Le-Duc, Boito descartaba la falsificación y hablaba de que la legitimidad de la restauración estaba en diferenciar lo nuevo de lo original. A estos planteamientos de Boito, junto a la de otros teóricos que seguían esta línea intermedia, como Gustavo Giovannoni o Luca Beltrani, se le denominó “restauración científica” y realmente sirvió para sentar las bases y los primeros criterios que siguen vigentes en la actualidad (González - Varas 2018).

En el siglo XIX se comenzó a aplicar el conocimiento científico a la conservación del patrimonio, creándose los primeros laboratorios y talleres de restauración en los museos. Los científicos comienzan a entrar en los museos y a desarrollar trabajos para explicar los factores y mecanismos de deterioro. Louis Pasteur y Michel Eugène Chevreul aportaron conocimiento científico sobre las alteraciones producidas sobre la pintura al óleo. Profundizaron en la causa de los mecanismos de oxidación y reducción de los aceites, las alteraciones de materiales secantes o de los propios pigmentos a causa de factores físicos, como la temperatura o la propia naturaleza de los materiales, como el plomo

utilizado que se oscurecía con el tiempo (Macarrón Miguel 1995).

Los enfrentamientos bélicos ocurridos durante las guerras mundiales de la primera mitad del siglo XX provocaron una importante destrucción patrimonial. Esto haría que posteriormente se desarrollaran una serie de reuniones internacionales buscando concretar acuerdos internacionales dirigidos a regular las intervenciones sobre el patrimonio, como son la *Carta de Atenas* (1931), la Carta de Venecia (1964) y la de La Haya (1954), entre otras. Gracias a la proliferación de estos documentos internacionales, algunos establecidos por la UNESCO, se destacó la necesidad de unificar los criterios de intervención.

Pero, sin duda, uno de los principales puntos de inflexión para la disciplina llegó con los planteamientos del italiano Cesare Brandi. Este historiador del arte creó el Instituto Centrale de restauro en 1939, dirigiéndolo hasta 1961, desarrollando su *Teoria del restauro*, publicada en 1963. Brandi vuelve a poner el foco en la estética del objeto o edificio histórico, aunque plantea la necesidad de que la restauración deba ser perceptible. Este tipo de tendencia coexistió con otra tendencia que Muñoz Viñas (2005) denomina “new scientific conservation”. Este autor se refiere con este concepto a aquellos trabajos de carácter científico, realizados desde la química o la física, que abordan problemáticas específicas del patrimonio cultural. Según él, estos planteamientos coexisten en muchos países, aunque hay cierta tendencia a que en contextos anglosajones prevalezca esta nueva conservación científica, mientras que en los mediterráneos y latinoamericanos se cuente con una base artística más marcada (Muñoz Viñas 2022a). Los científicos, sobre todo químicos, que se centraron en el campo de la conservación y restauración se preocuparon por conocer los mecanismos de degradación causados por los cambios en la humedad relativa, la temperatura o la exposición a la luz (O’Grady, 2017). En la mayoría de los países europeos se desarrolla esta misma tendencia, con investigadores franceses que publican en la revista *Museion*, o italianos, como pueda ser Giorgio Torraca, que enfoca su trabajo en la aplicación de disolventes y su problemática (Torraca 1975).

A partir de la segunda mitad del siglo XX y principios del XXI se han desarrollado los conceptos actuales del patrimonio, ampliando no solo al artístico o histórico, sino a todo aquello que se considere parte de una cultura. Por ello, aunque los criterios de intervención fueron pensados para estos primeros tipos de patrimonio, muchos de ellos se han extrapolado a otros bienes. Por ejemplo, los planteamientos lanzados por John Ruskin han sido acogidos en la restauración de arte contemporáneo, ya que prima el criterio de conservar el concepto que pretende conseguir el artista y no la pieza en sí misma, hecho que fue bastante discutido. Con el arte contemporáneo se suelen ver obras perecederas que deben degradarse y, a pesar de nuestros criterios para otro tipo de patrimonio, en este caso se deja que la obra llegue a lo que Ruskin llamaría ruina.

Otros criterios han necesitado seguir evolucionando. Hasta ahora todos los antecedentes de los criterios para la conservación y restauración se han desarrollado en el territorio europeo. No se han tenido en cuenta las percepciones de la cultura en otros continentes. Por ejemplo, el concepto de autenticidad es un término al cual han contribuido las reflexiones y actuaciones que se realizaron a lo largo de la historia en monumentos históricos. Sin embargo, su significado es diferente si comparamos la concepción europea con la asiática o la americana. Esto obligó a que se definiera y argumentara cómo debía preservarse la autenticidad del patrimonio cultural atendiendo a cada cultura y sociedad en la carta de Nara (ICOMOS 1994).

El aumento de tipos de bienes que entran dentro de la categoría de Patrimonio Cultural y la mayor especialización del conservador-restaurador hace que las teorías contemporáneas en el siglo XXI sean mucho más flexibles, teniendo en cuenta el uso, el valor y el significado de los bienes para la sociedad. Muñoz Viñas (2005) en su *Teoría contemporánea de la restauración* expone que la

conservación debe tener como principal objetivo mejorar el significado que tiene para la gente que se conserve este patrimonio cultural. Todos los estudios teóricos y científicos sobre la conservación son un medio para alcanzar distintos objetivos, y no sólo un objetivo final en sí mismo.

2.1.2. La investigación en la conservación-restauración y las ciencias de la conservación

La reciente definición de la disciplina hace que, en general, los trabajos realizados con enfoque investigador se hayan basado en los planteamientos teóricos y prácticos de otros campos (arquitectura, historia del arte, química experimental etc.), que han sido los que de alguna forma han configurado la praxis metodológica de los trabajos de investigación en conservación-restauración. Esta evolución, en parte, es normal en cualquier proceso de formación de una disciplina. Sin embargo, este desarrollo, supeditado a otras disciplinas, hace que prevalezca en muchos casos el enfoque de estas en vez de favorecer la formación de criterios propios e independientes.

Para abordar esta diferencia en los diferentes enfoques en investigación en conservación-restauración, creemos que es necesario exponer dos grandes cuestiones. La primera puede tener que ver con el marcado carácter técnico de buena parte de los trabajos de conservación-restauración y, la segunda, con la existencia de sesgos de género en la conservación-restauración.

a. Situación actual de la investigación en conservación-restauración

En la primera mitad del siglo XX, la praxis de la conservación-restauración correspondía a técnicos anónimos bajo la supervisión de arqueólogos, conservadores de museos u otros científicos (O'grady 2017; Dávila Buitrón 2018). De hecho, figuras como Flinders Petrie defendían que el trabajo de “reparación técnica” se publicara y trasladara a estudios universitarios.

Como ya comentábamos, esta concepción de estar en una posición de inferioridad se remonta a la concepción de los “componedores de cuadros”, es decir, se relaciona con la idea de que el trabajo técnico, de reparación y de mantenimiento pueda tener una menor importancia que un trabajo científico impulsado desde una figura con una educación universitaria.

Durante la segunda mitad del siglo XX se inició el desarrollo de aproximaciones científicas a la naturaleza de los materiales tratados con el objetivo de determinar las propiedades de estos y de los tratamientos utilizados, así como de cualquier acción que sirviera para entender y controlar los agentes de deterioro. Como bien señala (Muñoz Viñas 2005, p. 70):

“Dado que la producción de conocimientos y la mejora de la comprensión de los fenómenos físicos siempre han sido objetivos nobles de la ciencia, esta opinión garantizaba a los científicos un lugar relevante en la escena de la conservación”

Según este investigador, se pasa de las teorías y criterios realizados desde una “ciencia blanda” elaborada por arquitectos principalmente, como ya hemos visto antes con Violet-Le-Duc o Boito, a criterios para otro tipo de patrimonio cultural a través de “ciencias duras” que transformó la profesión (Muñoz Viñas 2005, p. 69). El desarrollo de estos nuevos planteamientos ha servido para que proliferen publicaciones relacionadas con los trabajos de carácter científico centrados en la conservación-restauración de patrimonio cultural. Estos estudios se vinculan a lo que en el ámbito

anglosajón se conoce como *Conservation science* o, de manera más general, como *Heritage science* (Artioli 2010; Rogerio-Candelera 2014). Algunos autores han definido la ciencia de la conservación como todo lo relacionado con las problemáticas sobre la comprensión de la naturaleza e interpretación de los materiales propios de la historia cultural humana que ayuden a su conservación futura (Artioli 2010, p. 1).

Muñoz Viñas (2005:77-78) muestra tres tipos de aproximaciones que se pueden enmarcar dentro de los trabajos de investigación de la ciencia de la conservación:

- Trabajos “endocientíficos” con un carácter muy general, los cuales buscan ampliar el conocimiento científico sobre la disciplina, sirviendo así principalmente a los científicos de la conservación. Estas aproximaciones, sin embargo, suelen ser poco relevantes para los profesionales que se encargan en la parte práctica y técnica.
- Aproximaciones que ponen el foco en los aspectos fisicoquímicos de los materiales, hasta el punto de que en algunos casos se desvirtúa el carácter patrimonial de los bienes analizados. De tal manera, estos estudios se caracterizan por hacer uso de técnicas analíticas pensadas para abordar cuestiones de las ciencias de los materiales y no del estudio del patrimonio cultural propiamente dicho, lo que lleva a que, ocasionalmente, se pueda considerar un estudio como dentro de las ciencias de la conservación únicamente porque se han empleado bienes materiales culturales.
- Por último, existe otra serie de trabajos en que lo clave es la conservación-restauración. Esta visión mayoritariamente la comparten los conservadores-restauradores, sobre todo aquellos que se dedican a la parte técnica. No obstante también es compartido por algunos científicos de la conservación como Torraca, (1999a, 1991)

Este planteamiento revela los diversos tipos de trabajos que se encuentran en el campo de la conservación. La formación heterogénea de las personas involucradas en esta disciplina contribuye a la existencia de enfoques muy diferentes, lo que implica la falta de discursos comunes y sólidos que respalden la investigación en conservación. Como resultado, la participación de todas las figuras relevantes en los trabajos de investigación en conservación-restauración no es equitativa.

La falta de una teoría unificada sobre lo que se considera “conservación científica”, combinada con la escasa tradición investigadora entre los conservadores-restauradores, influye en la disparidad de enfoques. Se pueden encontrar trabajos centrados en el desarrollo de tratamientos, nuevas técnicas analíticas y modelos teóricos sobre el comportamiento de los materiales, que no generan conocimiento aplicable en la práctica de la conservación-restauración (Muñoz Viñas 2022b). Para muchos autores, las ciencias de la conservación presentan una falta pragmática, es decir, que no se traducen en soluciones que sean útiles en la actividad técnica (Sánchez Hernampérez)

La diferencia entre los investigadores y los conservadores-restauradores encargados de la parte práctica, ya empieza históricamente con el desarrollo de estas actividades, una supeditada de la otra. Actualmente, se podría decir que esta relación jerárquica no es tan marcada ya que la conservación-restauración se ha introducido en la educación superior universitaria. Sin embargo, sigue habiendo una amplia mayoría de investigadores que elaboran trabajos de tipo endocientífico en términos de Muñoz Viñas (2005). Mientras tanto, entre los que presentan una aproximación útil para el trabajo técnico de la conservación-restauración, la presencia de los acercamientos científicos disminuye considerablemente. Esto es un problema porque se desarrollan trabajos paralelos sin ningún tipo de interacción entre ambas figuras.

No es reciente la necesidad de establecer puentes entre los diferentes investigadores y profesionales de la conservación, incluso continua en la actualidad (Ashley-Smith 1983; Snethlage et al. 1991; VV.AA 1997; Delgado Rodrigues 2010; Praticò et al. 2019). Hay una clara diferencia entre los puntos de encuentro de los científicos de la conservación y los conservadores-restauradores. Existen congresos de conservación y restauración en los que la gran mayoría son científicos de otras ramas del conocimiento o ingenieros y, si hay algún conservador-restaurador, normalmente es un estudiante que trabaja dentro de un grupo cuya dirección está ocupada por los primeros. Por otro lado, hay congresos, reuniones o jornadas de conservación-restauración en los que exclusivamente hay conservadores-restauradores especializados en la parte más práctica y pocos o ningún investigador centrado de las ciencias de la conservación.

Los trabajos que exponen esta diferencia sustancial entre los trabajos de los científicos de la conservación y los propios conservadores presentan diferentes enfoques. En algunos, se expone que el problema de comunicación deriva de la falta de educación científica de los conservadores-restauradores. Según algunos autores hay una carencia de conocimiento en la investigación de laboratorio y limitación en entender el beneficio de los resultados para la práctica de la conservación y restauración (Hansen y Reedy 1994 en Muñoz Viñas 2005). Otros autores hablan de la falta de voluntad por parte de los investigadores para que el mensaje sea claro. Algunos autores como Torracca, (1991, 1999a) consideran que muchos científicos hacen muy poco para que se entiendan sus trabajos, mientras que Tapol (2005) plantea que en algunos casos hay un uso indiscriminado de técnicas analíticas sin un planteamiento previo una problemática real que requiera su uso. Este pensamiento también se ve en trabajos como el de Delgado Rodrigues sobre la consolidación en bien inmueble (Delgado Rodrigues 2010), que ha expuesto varias veces el problema del vacío entre los investigadores y los profesionales técnicos de la conservación-restauración, a quienes denominan *practitioner* (Delgado Rodrigues 2010).

En trabajos recientes, como el de Praticò et al., (2019), se exponen los avances en la literatura científica sobre la consolidación, sin embargo, expone también en la dificultad de acceder a esta información por parte de los conservadores-restauradores:

Sin embargo, es poco frecuente que los profesionales dispongan del tiempo o los recursos necesarios para complementar la información proporcionada por la investigación con pruebas sistemáticas específicas para cada lugar, con el fin de garantizar la eficacia y la durabilidad de los tratamientos previstos (Praticò et al. 2019, p. 145).

Delgados Rodrigues, (2022) busca resumir, en su caso, los trabajos existentes de cara a facilitar los avances de los trabajos científicos a los conservadores-restauradores:

El objetivo de este capítulo es ayudar a los profesionales a adaptar los conocimientos existentes sobre la consolidación de la piedra a cada caso concreto((Delgados Rodrigues 2022, p. 102).

Es cierto que parte de la causa de esta distancia es que el trabajo del conservador-restaurador no permite el tiempo necesario para leer los numerosos trabajos referidos a un tema del patrimonio cultural. No obstante, sigue sin existir un punto de encuentro y, en ocasiones, sus trabajos son muy *endocientíficos* (siguiendo la terminología de Muñoz Viñas 2005) y se escapan de las preguntas del conservador-restaurador.

En respuesta a este tipo de enfoques, se debe entender que la conservación-restauración es una disciplina que se está desarrollando gracias a su inclusión en las educaciones superiores y, esto hace que los conocimientos comiencen a estar más estandarizados, a diferencia la situación de la profesión durante el siglo XX (Muñoz Viñas 2005).

La diferencia de planteamientos entre científicos de la conservación y conservadores-restauradores también se identifica en el tipo de revistas científicas en las que publican cada uno de ellos. Palomar & Moure (2022) muestran la diferencia de intereses según la posición. Para los conservadores-restauradores las revistas más consultadas son *Studies in conservation* (35%) y *Journal of the American Institute for Conservation* (14%), pero llama la atención que en la categoría de “tras revistas” el porcentaje es muy alto (33%) ya que se incluyen trabajos más cercanos a la práctica “normal” de la conservación. Mientras que, los investigadores y profesores de universidad seleccionan también *Studies in Conservation*, pero además aumenta el porcentaje en *Journal of Cultural Heritage* o *Heritage Science* porque presentan trabajos científicos. Esto muestra la diferencia de intereses y la separación de profesionales que, idealmente deberían interrelacionarse y, sobre todo, nutrirse de las problemáticas de los otros para una mejor praxis metodológica.

Estos intereses también establecen una diferencia en el impacto de los trabajos de investigación. A parte de la escasez de conservadores-restauradores que realicen publicaciones de impacto, las plataformas de difusión de las que disponen son muy reducidas. A esto se debe sumar la baja disponibilidad de medios para difundir los trabajos, los cuales alcanzan un factor de impacto muy bajo o pertenecen a campos diferentes a la conservación-restauración. Siguiendo de nuevo el trabajo de Palomar y Moure (2022) vemos que hay un número muy limitado de revistas dedicadas al campo, destacando *Journal of Cultural Heritage* (JCR;2021; 3,229), *Heritage science* (JCR;2021; 2.843) o *Studies in conservation* (JCR;2021; 0.847). No todas ellas admiten trabajos prácticos de conservación-restauración y las que sí que lo hacen o no están indexadas están en cuartiles muy bajos porque entran dentro de categorías como “Química aplicada” o “Química analítica”, como *Studies in conservation*. Este compendio de factores provoca que, por un lado, los conservadores-restauradores no presentan trabajos con impacto, y si lo hacen, solo es en congresos o jornadas específicas de conservación-restauración de algún tipo de material, que no serán tan fácilmente accesibles al ámbito científico. Por otro lado, los trabajos de conservación-restauración están distribuidos en otras revistas que no son propias del campo, entre estas revistas podemos nombrar el *Journal of Archaeological Science*, *Constructing and Building o Analytical Chemistry*.

De esta manera, llegamos al estado actual en el que hay un gran número de trabajos dedicados a la investigación en conservación-restauración, pero, sin embargo, presentan temáticas alejadas de la conservación-restauración. Asimismo, los conservadores-restauradores no vienen de una tradición académica muy larga para poder desarrollar trabajos de investigación equiparables a las disciplinas ya consolidadas en el mundo de la investigación. Para un mejor desarrollo teórico-práctico de la conservación-restauración creemos que es necesario el desarrollo de trabajos realmente interdisciplinarios, ya que debería existir una simbiosis entre disciplinas y un desarrollo de conocimiento que impulse la evolución de cada una de ellas.

Hay una falta patente de cómo deberían ser nuestros trabajos de investigación, es decir, falta la parte epistemológica que otras muchas ramas del conocimiento han desarrollado y han ayudado a armar fuertemente sus trabajos de investigación. Nuestro trabajo debe definirse dentro de la investigación, y los conservadores-restauradores deben reflexionar sobre su papel en la exploración de nuevo conocimiento.

Las ciencias se han clasificado tradicionalmente según sus métodos en dos grandes grupos: las que aplican el método naturalista, buscando leyes para el conocimiento general, y las que aplican el método histórico para el conocimiento de lo singular, a las que se denomina ciencias culturales. A las primeras pertenecen las ciencias exactas y las segundas serían las ciencias sociales. Sin embargo esta definición ha sido discutida y replanteada por los filósofos de la ciencia (Del Egidio 2012), habiendo muchas más categorías dentro de las ciencias: exactas, naturales, sociales, humanísticas.

Ahora bien, la pregunta que creemos que debemos hacernos desde nuestra disciplina es dónde se encontraría la disciplina de la conservación-restauración.

Siguiendo los planteamientos del epistemólogo Mario Bunge, la tecnología constituye el campo de conocimiento que se ocupa de diseñar artefactos y sistemas, planear su realización, operación y mantenimiento a la luz de conocimientos científicos. Mientras que la ciencia describe y teoriza sobre la naturaleza, conceptos mucho más generales. Para Bunge la tecnología o ciencias aplicadas son diferentes también, ya que la tecnología necesita de un estudio eminentemente práctico y las ciencias aplicadas parten de la aplicación de conocimiento científico (Bunge 2017).

Realmente, por lo que hemos descrito anteriormente todas aquellas personas que se han dedicado a las ciencias de conservación han tenido un enfoque que tiene que ver más con el desarrollo teórico de principios generales. Buscan concepciones universales que se puedan aplicar a todos los materiales culturales. Pero esto sabemos que, metodológicamente, no es viable, ya que cada material presenta características y fines patrimoniales diferentes entre sí (Muñoz Viñas 2005, 2022b; Scott 2015) Por tanto las investigaciones de conservación-restauración no podrían incluirse dentro de “la ciencia”.

Los conservadores-restauradores se limitan en la mayoría de los casos a exponer casos y problemáticas muy específicas que tiene el material trabajado, lo que hace imposible poder extrapolar la mayor parte de estos estudios a otro tipo de casos con condicionantes diferentes. De esta manera, si exponemos el trabajo en sí del técnico de restauración, la disciplina se movería dentro de la tecnología a la que se refiere Bunge. En tanto a que plantea y crea fases de intervención específicas sobre el material siguiendo una base de conocimiento científico.

No se debe desviar del enfoque del conocimiento de la disciplina para resolver la problemática de otras: *“Conservators are not required to solve scientific problems, but rather to solve conservation problems. For example, they do not need to study the chain scission route in cellulose degradation, or study the kinetics of a given chemical compound under accelerated-ageing conditions”* (Muñoz Viñas 2005 pp 124). Según él, las investigaciones requieren del “ensayo-error”, pero se debe tener presente que en conservación esto no siempre es tolerable. Y acaba concluyendo que *“while in some cases conservators might contribute to scientific knowledge and scientists might actually help solve a given conservation problem, these are often just by-products of each activity”*. Según la terminología de Bunge, por tanto, la conservación-restauración puede llegar a desarrollarse como las ciencias aplicadas, porque los conocimientos científicos pueden ayudar a solucionar problemas de la propia disciplina.

b. La feminización de la disciplina

El segundo punto que planteamos puede haber influido en la situación actual de esta disciplina es su marcada feminización. Esta característica puede llevar a una desigualdad clara en el desarrollo de esta en el mundo académico y de investigación.

El primer punto que debemos recordar es que el acceso a la educación superior era casi exclusivo para hombres. Además, en muchos casos, el papel de la mujer quedaba oculto en actividades de reparación. De hecho, como muestra O’Grady los trabajos de “reparación” y “remendado” lo realizaban técnicos anónimos en los laboratorios de los museos, que eran frecuentemente mujeres. Véase a continuación la dicotomía que plantea O’Grady sobre quién solía realizar este tipo de trabajos técnicos y porqué:

“At best, conservation was considered a trade requiring good artistic and hand skills; at worst, a field populated by housekeeping technicians in service of other professionals”(O’grady 2017)

Quirosa García & Gómez Robles, (2010) hacen una diferenciación sobre la práctica profesional entre la conservación y restauración de bienes muebles e inmuebles. En el Patrimonio inmueble a partir la década de 1980 comienza a haber arquitectas en los proyectos de restauración, aunque el liderazgo llegaría en general bastante después. Exponen un ejemplo del ICCROM, el cual presenta una unidad de bienes muebles con mayoría de mujeres, mientras que la unidad de bienes inmuebles está formada en su mayoría por hombres. En el trabajo de conservación de bienes arqueológicos (mayoritariamente bienes muebles) esta tendencia es especialmente marcada (García-Patrón Santos y Díaz Martínez 2022).

Este aspecto no puede obviarse, ya que probablemente se corresponde con el tipo de competencias que se relacionan tradicionalmente con el trabajo del conservador-restaurador. Habilidades como la paciencia, delicadeza o cuidado han estado fuertemente ligadas al rol femenino. Por lo tanto, no es de extrañar que aparezca un gran número de mujeres en este tipo de tareas.

El resultado de esto es la existencia de disciplinas cuyas competencias se asocian normalmente a las actividades relacionadas con el género femenino. El ejemplo más claro, y que nos sirve para comparar con el modelo de la conservación-restauración, lo tenemos en la enfermería, cuyo principal objetivo es el cuidado de pacientes. En esta disciplina la gran mayoría de personas que ejercen la labor son mujeres, llegando a constituir en muchos países más del 90% del personal cualificado (Lingel et al. 2022). Desde que se desarrolló la actividad laboral de Florence Nightingale (1820-1910), primera mujer considerada como una enfermera moderna, se relacionó la labor de los cuidados de enfermos con las cualidades que se consideraban “típicas de las mujeres”, siendo la base del legado feminizado de esta disciplina (Evans 2004). Mientras tanto, la labor masculina se centraba en la curación desde la figura del médico. Durante la mitad del siglo XX se las certificaría como ayudantes técnicos sanitarios, para ya, casi llegando a los años 80, crear las carreras universitarias específicas.

Esta disciplina ha evolucionado a la par que las olas feministas y, en cada una de ellas, han ido reflexionando sobre su desigualdad dentro del campo de la salud. Uno de los procesos más interesantes es el desprestigio de las actividades que corresponden al rol desempeñado por las mujeres. La segunda ola feminista durante la década de 1970 fue clave para demandar una igualdad laboral y denuncia de las jerarquías de los hospitales. La lucha feminista abrió un debate dentro de la enfermería, parecía presionar para que las mujeres dejaran los trabajos que tradicionalmente eran femeninos para conseguir la igualdad en aquellos ámbitos altamente masculinizados. Este enfoque desprestigió las profesiones feminizadas, como la enfermería, dotando de un mayor valor social a profesiones masculinizadas como la medicina. Esto es una prueba de la jerarquización y la valorización de ciertas actividades intelectuales (relacionada con el género masculino) por encima de actividades de cuidado o de valor emocional, asociadas con lo femenino (de Beauvoir 1949; Hernando 2018 pp:38-39).

De esta forma, los planteamientos feministas defendieron la igualdad en trabajos mayoritariamente ocupados por hombres, al tiempo que denunciaron la falta de la valoración de las disciplinas altamente feminizadas.

Se plantea así que, por tanto, deben valorarse en la misma línea los trabajos de curación como los de cuidado, ya que, en unas condiciones de igualdad, no debería prevalecer una sobre la otra. Cabe decir que, a pesar del desarrollo de estos conceptos actualmente siguen existiendo ciertas connotaciones de subordinación profesional entre la medicina y la enfermería, al tiempo que los enfermeros varones se enfrentan a problemas de estereotipaciones de género (Evans, 2004; Galbany-Estragués & Comas-d'Argemñir, 2017). Esto ocurre, en otras disciplinas como el trabajo social, en el que volvemos a ver el rol de cuidado y mantenimiento. En parte, este ha sido uno de los factores por el que se ha visto invisibilizado y, por otra parte, por su mayor relación con una práctica social (Lorente-

Molina y Luxardo 2018). En esta línea, también podemos mencionar la sobrerrepresentación por todos conocida de varones en áreas de la investigación ligadas a las llamadas ciencias puras, donde las mujeres están mucho peor representadas. Esto afecta directamente a que exista un menor acceso de mujeres a trabajos de investigación de ciertos campos claramente monopolizados por hombres. Volviendo a la conservación-restauración, esta visiblemente feminizada. A pesar de estos hechos, en los trabajos que se expone la falta de valorización de la disciplina, así como la falta de enfoques orientados a la investigación, no se mencionan este factor de alta feminización y que pueden tener que ver con la valoración de la conservación-restauración en la sociedad (Sánchez Hernampérez; Muñoz Viñas 2005).

2.2. La conservación-restauración de hueso arqueológico

2.2.1. Origen y evolución de la conservación-restauración arqueológica

Anteriormente se ha expuesto el desarrollo de la disciplina y cómo hay una influencia muy clara de criterios histórico-artísticos. El origen del interés por objetos del pasado, como hemos mencionado anteriormente, podría situarse en el Renacimiento. Sin embargo, estas excavaciones y trabajos de intervención llevan consigo el auge del coleccionismo y mercantilismo y no se puede hablar aún del nacimiento de la arqueología.

En el siglo XVIII, con la época ilustrada, el valor de las antigüedades independientemente de su valor estético cobró fuerza y, por tanto, interés por su conservación. Gracias al desarrollo de la arqueología como disciplina, la restauración de estos bienes cobró mayor importancia (Dávila Buitrón 2018). En este momento aparecen las figuras como Winkelman enfocando el criterio hacia la recuperación del valor documental.

Ya en el siglo XIX el desarrollo del pensamiento científico-técnico llevó consigo la formación de laboratorios en museos. Friedrich Rathgen es químico considerado el precursor de la conservación arqueológica moderna (Gilberg, 1987). Éste publicaría su manual de referencia *Die Konservierung von Altertumsfunden* en 1898, después traducido al inglés en 1905 como *The Conservation of Antiquities* (Gilberg 1987). Centrando su línea en materiales arqueológicos extraídos por los arqueólogos alemanes de Egipto (Caldararo 1987).

A principios del siglo XX, surgieron diversas publicaciones que buscaban establecer un enfoque sistemático para el estudio de la conservación-restauración de materiales arqueológicos (Sease 1996). En Inglaterra, Alexander Scott, al igual que Rathgen, un químico, publicó algunos tratamientos realizados en el British Museum, mientras que Alfred Lucas publicó en 1924 los trabajos realizados en la tumba de Tutankhamón (Caldararo 1987). En la segunda mitad del siglo XX, los arqueólogos comenzaron a reconocer la importancia de contar con profesionales de la conservación en sus equipos y lo reflejaron en sus publicaciones (South 1972). En los museos, los arqueólogos comenzaron a percibir la necesidad de intervenir en las piezas recuperadas en excavaciones para evitar su destrucción (Caldararo 1987).

La introducción de enfoques científicos desde la arqueología y la antropología fue fundamental para el desarrollo de la conservación-restauración moderna, ya que se buscaba estabilizar el material para

posibilitar su interpretación. Algunos arqueólogos comenzaron a incluir capítulos sobre restauración en manuales arqueológicos, como Flinders Petrie (1904), en su estudio de cerámicas de la época clásica. Estos avances fueron importantes para establecer una base sólida en la conservación-restauración de materiales arqueológicos.

Entre estos autores, uno de los más reconocidos, especialmente en el ámbito anglosajón, es el químico Harold Plenderleith, quien publicó *The Preservation of Antiquities* en 1934, basado en su trabajo en el British Museum. Para muchos autores, Plenderleith es considerado el padre de la conservación arqueológica moderna (Gilberg 1987), especialmente después de la publicación en 1956 de *The Conservation of Antiquities and Works of Art: Treatment, Repair, and Restoration*, que se convirtió en un recurso fundamental para aquellos dedicados a la conservación y restauración de materiales arqueológicos.

La segunda mitad del siglo XX viene marcada por la aparición de numerosas publicaciones sobre la conservación de materiales arqueológicos. La aplicación de nuevas técnicas analíticas permitió extraer información valiosa sobre los artefactos restaurados y la proliferación de publicaciones sobre las degradaciones de materiales arqueológicos, como las de William Andrew Oddy sobre la corrosión del metal y los tratamientos de prevención (Oddy 1977). También aparecen nuevos manuales dedicados a la conservación-restauración de material arqueológico, algunos de ellos centrados únicamente en los tratamientos de campo (Cronyn 1990; Scott 1992; Sease 1994).

Como se puede apreciar, el desarrollo de la conservación arqueológica ha evolucionado en paralelo al de la arqueología, constituyendo una disciplina independiente. Esto ha llevado a que el enfoque de estos trabajos esté más estrechamente relacionado con el concepto de conservación científica que con la concepción tradicional mediterránea, más ligada con la Teoría del Restauo de Brandi. Esta orientación se refleja también en las características específicas de la conservación del hueso arqueológico, que se abordarán a continuación.

2.2.2. La conservación-restauración de hueso arqueológico: la preparación paleontológica y la singularidad del registro pleistoceno

Antes de continuar, es importante destacar una cuestión terminológica. En el transcurso de esta Tesis Doctoral, hemos trabajado con restos óseos procedentes de excavaciones arqueológicas de cronología pleistocena. Por lo tanto, utilizaremos el término ‘huesos arqueológicos’ para referirnos a este tipo de materiales a lo largo de este trabajo. Sin embargo, somos conscientes de que la naturaleza arqueológica de los materiales se debe a su contexto, es decir, a su hallazgo en enclaves con actividad antrópica, y no a la naturaleza misma del material. Por lo tanto, es importante tener en cuenta que lo que expondremos en adelante también puede aplicarse en muchos casos a los restos óseos provenientes de contextos estrictamente paleontológicos. Aunque estos últimos pueden tener la misma antigüedad que los materiales arqueológicos, se diferencian principalmente por el contexto en el que se encuentran.

El registro arqueológico abarca una amplia diversidad de materiales, y uno de ellos, aunque no siempre el más tratado, es el hueso de periodos antiguos como el Pleistoceno. Las características de la conservación y restauración en estos periodos difieren en gran medida de los objetivos de la conservación del patrimonio histórico-artístico e incluso del arqueológico en general. En este contexto, el valor estético no tiene relevancia, por

lo que enfoques como los propuestos por Cesare Brandi no son aplicables a este tipo de conservación. Como resultado, la influencia de la tradición anglosajona y el enfoque de la “conservación científica” ha sido de mayor importancia en estos materiales, especialmente en aquellos que, como los huesos, se enmarcan en las ciencias naturales.

La confluencia de otras disciplinas con origen en las ciencias naturales, como la paleontología, ha influido en los criterios y métodos de conservación-restauración de los restos esqueléticos, de manera que es bastante diferente a la que hemos comentado anteriormente para otros tipos de materiales.

El desarrollo de la paleontología en el siglo XVIII inicia el estudio de material óseo fósil con el objetivo de establecer grupos filogenéticos e identificar los procesos evolutivos de los organismos. En el siglo XIX la paleontología es aún una disciplina incipiente, desarrollándose a la par que las teorías evolucionistas de autores como Charles Darwin, que en 1859 publicaría su *Origen de las Especies*. Darwin bebería de planteamientos uniformistas de autores como James Hutton o Charles Lyell, quienes comenzaron a darse cuenta de que los procesos geológicos se debían haber desarrollado a una escala temporal muy amplia. Este hecho hace que la fauna se estudie con los objetivos, entre otros, de identificar tanto la antigüedad de los restos fósiles como de las secuencias sedimentarias que los contenían, desarrollándose así de manera incipiente la rama de la biocronología.

En el momento en que se comienzan a realizar estudios específicos sobre restos fósiles en el área de las ciencias de la tierra, se vislumbran también los primeros problemas que existen para conservar este tipo de materiales. De la misma manera que, como expusimos en el capítulo anterior (Capítulo 2.1.1), hasta el siglo XVIII eran los propios artistas los que restauraban las obras de arte, en este caso son los propios paleontólogos los que intervienen los materiales óseos (Macarrón Miguel et al. 2019). El objetivo principal de las intervenciones es garantizar que esos especímenes sean útiles para la investigación y para su exhibición (Brown et al. 2008). Como los trabajos iban ligados al interés del investigador, se formó una figura específica que no existe en otras áreas de la conservación: el preparador de fósiles.

La mayoría de los trabajos que se realizan en los museos de Historia Natural sobre los fósiles son considerados tratamientos de preparación dirigidos al estudio paleontológico de los mismos. Los preparadores provienen normalmente del campo de la paleontología y se dedican principalmente a preparar o restaurar fósiles y, tradicionalmente, las técnicas de preparación y el comportamiento de los materiales se aprendían de manera autodidacta. (e.g. Stucker 1961; Wilson 1965; Whybrow 1985; Williams y Rogers 1989; Benton 2005; Brown et al. 2008; Fernández-Jalvo y Marín Monfort 2008; Davidson y Brown 2012; Brown 2013).

En países anglosajones la figura del “conservator” se diferencia claramente de la del “preparator”. Wylie, (2019) muestra la diferencia que hay en los laboratorios paleontológicos de los museos de Historia Natural de Estados Unidos, donde el papel de los científicos y el de los conservadores y preparadores está claramente diferenciado. Los primeros, entendiéndose como los paleontólogos, quieren que el espécimen se recupere para realizar en estudios sistemáticos que después serán publicados y, por consiguiente, quieren que la intervención sea rápida, dejando de lado la cuestión preventiva. Por otro lado, los conservadores-restauradores quieren preservar los fósiles, protegiéndolos de la pérdida de información para el futuro y de daños inherentes a la remoción de la matriz. Y, por último, según Wylie, la figura del preparador queda entre las dos anteriores, trabajando para los científicos, pero con la responsabilidad de los conservadores-restauradores. Mientras que los científicos normalmente son doctores -u optan a serlo-, los conservadores-restauradores son licenciados/graduados o tienen títulos de máster. Por último, los preparadores parecen aprender en gran medida mientras realizan estos trabajos, incluso pudiendo ser voluntarios sin formación

específica (Wylie 2021). En los países europeos mediterráneos esta figura no está tan presente, siendo normalmente conservadores-restauradores los que se encargan de estas intervenciones del material fósil, es decir, hacen la actividad también del preparador.

Con frecuencia, la preparación de los fósiles no la hacen personas dedicadas exclusivamente a ese tipo de trabajo, sino que son los mismos investigadores los que, ocasionalmente, preparan los especímenes que necesitan estudiar. Un ejemplo claro de esta situación puede verse en los trabajos de índole paleoantropológica, en los que en muchos casos los criterios de selección de los tratamientos de restauración estén estrechamente ligados al estudio paleontológico del material. Casos notables son los estudios de especies de homínidos en los que, además de la descripción de la especie, se incluyen los detalles del tratamiento de conservación y restauración de manera somera, como son los casos de *Australopithecus africanus* (Potze y Thackeray 2010) o de *Ardipithecus ramidus* (White et al. 2009). Así, en los tratamientos de fósiles de homínidos antiguos ha tenido un papel separado del conservador-restaurador y el preparador de fósiles. Con frecuencia, los propios paleoantropólogos realizaban los tratamientos de restauración para poder estudiarlos. Uno de los ejemplos más notables es el de la limpieza del niño de Taung realizada por su descubridor, Raymond Dart (1925), el cual lo sacó de su matriz carbonatada (Le Cabec y Toussaint 2017). También hay otros ejemplos de excavaciones de principios de siglo XX, como son los restos neandertales del yacimiento francés de Chapelle-aux-Saint, los cuales fueron restaurados por la primera persona que los estudió y publicó, Marcellin Boule en 1908, realizando reconstrucciones con yeso (Trinkaus 1985; Gómez-Olivencia 2013).

También los neandertales de Shanidar (Kurdistán iraní) recuperados en la década de 1950 fueron restaurados diversos investigadores. Entre otras noticias, Ralph Solecki, arqueólogo y director del proyecto, recoge cómo utilizan diversos productos y técnicas para recuperar en el campo diversos esqueletos y menciona, aunque con poco detalle, que después se tratan en el laboratorio (Solecki 1971). Dale Steward, antropólogo físico, recoge en la publicación del cráneo de Shanidar y cómo lo reconstruye, detallando algunos de los materiales y métodos utilizados (Stewart 1959).

En realidad, aquí se podría añadir que la tendencia sabemos que continúa, aunque no es fácil seguir el rastro precisamente porque no son tratamientos que se publiquen.

En el año 2019 se presentó de manera completa Stw 573, también conocido como Little Foot, un esqueleto completo de la especie *Australopithecus africanus* que fue encontrado en una brecha osífera en el yacimiento de Sterkfontein, Sudáfrica. Durante la extracción, se utilizó principalmente vibroincisores o lápices grabadores neumáticos, lo que implicó un proceso de limpieza mecánica. R. J. Clarke, descubridor del fósil, junto con varios asistentes de excavación, llevaron a cabo este proceso (Clarke 1998). Además, ellos fueron responsables de evaluar el tratamiento de consolidación utilizando Paraloid B72®, debido a la fragilidad de los huesos presentes en las matrices (Clarke y Kuman 2019).

Si bien estos investigadores poseen un amplio conocimiento sobre el valor de los especímenes y sus características, incluyendo los rasgos morfológicos, lo cual es una ventaja para garantizar una intervención adecuada, la falta de conocimiento básico en conservación-restauración podría llevar a realizar intervenciones excesivas o a elegir técnicas y métodos inapropiados para el caso específico.

Además de la paleontología, en los yacimientos del Pleistoceno que abarca desde hace ~2,59 m.a. hasta hace unos 12.000 años, entran en juego otras disciplinas que estudian la intervención de los grupos humanos. Durante los momentos finales del siglo XIX y principios del XX, empiezan a hacerse descubrimientos enmarcados en los estudios sobre la evolución humana, los cuales requerirán de la aplicación de técnicas arqueológicas. En estos casos, se introducen prehistoriadores a trabajar

en este tipo de yacimientos. La arqueología también se ocupará del estudio de los restos líticos y faunísticos de los yacimientos fruto de la actividad de antrópica. A partir de la segunda mitad del siglo XX se termina de configurar la disciplina de la zooarqueología, cuyo objetivo es inferir el grado de interrelación entre los grupos humanos del pasado y la fauna de su entorno (Olsen 1971; Olsen y Olsen 1981; J. M. Davis 1987). Se inicia también la tafonomía, una disciplina, que surge en el seno de la geología, y que analiza a todos aquellos agentes que han participado en la formación de los yacimientos y cómo han llegado estos restos hasta nuestros días. A pesar de que para otros materiales arqueológicos sí que hay una mayor tradición de la figura del conservador-restaurador, la entrada de estos a los equipos que trabajan en la prehistoria y por tanto, su intervención en los huesos de estas cronologías ha sido tardía y su representación ha aumentado partir del siglo XXI (López-Polín 2016).

La conservación-restauración estuvo más ligada a materiales arqueológicos como los metales o la piedra, u orgánicos como la madera, textil, etc. (eg. South 1972; Caldararo 1987; Rotroff 2001; Rodgers 2004; García Fortes y Flos Travieso 2008). De hecho, en muchos manuales de conservación arqueológica el material óseo aparece junto a dientes y marfil en algún capítulo final y, en algunos casos, dentro del cajón desastre de los materiales orgánicos (Cronyn 1990; Smith 2003). Llama la atención, por otro lado, que en algunos casos no llegan a aparecer dentro de estos manuales. Esto se debe a que el hueso, debido a su naturaleza, es un material a medio camino entre el registro paleontológico y el arqueológico, haciendo que su importancia arqueológica se diluya para algunos autores (Doughty 1984).

A pesar de la escasez de referencias es necesario exponer los valores específicos de estos materiales. En primer lugar, el principal valor que tienen este tipo de materiales es el documental. Constituyen una de las principales fuentes de información del pasado, aportando datos sobre el paleoambiente, la fauna o el comportamiento de los homínidos. Por lo tanto, la conservación debe centrarse en asegurar que este valor no se pierda, tanto en el presente como en el futuro.

Además, debido al valor documental de estos materiales, los investigadores a menudo necesitan manipular los especímenes de forma intensiva para su análisis, incluso mediante métodos destructivos. Este aspecto es menos común en otros materiales, como obras de arte o patrimonio inmueble.

Es importante tener en cuenta que las colecciones fósiles no son estáticas, sino que aumentan considerablemente a medida que se amplía la superficie excavada en yacimientos arqueológicos y paleontológicos. Este dinamismo requiere que la conservación busque un equilibrio entre asegurar tratamientos que impliquen la mínima intervención y garantizar la máxima preservación, para que todos los nuevos hallazgos lleguen a los investigadores en condiciones óptimas. Esto es especialmente relevante en disciplinas que requieren el análisis de todos los restos excavados en un yacimiento, incluso aquellos que pueden considerarse menos interesantes estéticamente según criterios tradicionales. La zooarqueología es un buen ejemplo de esto. Este dinamismo influye en los criterios y concepciones de las diferentes fases de conservación, ya que deben adaptarse a la gran cantidad y diversidad de bienes que se analizan o exhiben.

2.3. Las fases de la conservación-restauración de hueso

2.3.1. Metodología de intervención

Antes de continuar, nos gustaría hacer hincapié en una cuestión terminológica. En esta Tesis Doctoral hemos tenido la oportunidad de trabajar con restos óseos provenientes de excavaciones arqueológicas de cronología pleistocena. Esto nos va a llevar a hablar durante el resto del desarrollo de este trabajo

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

de “huesos arqueológicos” para referirnos a este tipo de materiales. Sin embargo, somos conscientes de que la naturaleza arqueológica de los materiales se debe a su contexto (i.e. enclaves con actividad antrópica) y no a la naturaleza misma del material. De esta forma, debe tenerse en cuenta que lo que digamos será aplicable en muchas ocasiones también a material óseo proveniente de contextos estrictamente paleontológicos, que, si bien pueden tener la misma antigüedad que los arqueológicos, se diferenciarán normalmente, como decíamos, por una cuestión de contexto.

Como se entrevé por lo que comentamos en el epígrafe anterior la conservación-restauración de estos huesos está poco influida por los criterios procedentes de la conservación de patrimonio histórico-artístico. Teniendo en muchos casos un mayor peso el criterio analítico de los equipos de arqueólogos o/paleontólogos, y es significativo en el caso de las colecciones óseas atribuibles a contextos pleistocenos.

Es importante señalar que el trabajo del conservador-restaurador puede verse modificado según la relevancia y valor que tenga el hueso o fósil que se va a tratar según el análisis que se pretenda realizar. Lopez-Polin et al. (2008) exponen las diferencias de criterios que se siguen dependiendo de si el hueso lo va a estudiar un arqueólogo o un paleontólogo.

El papel más directo del conservador-restaurador tiene lugar en dos fases:

- **Fase de descubrimiento:** En el momento de la excavación y descubrimiento de ciertos especímenes es necesario realizar algunos tratamientos de emergencia. La principal característica de esta fase es la rapidez con la que hay que realizar todos los tratamientos, por un lado, porque se está produciendo un cambio brusco de las condiciones de enterramiento a las exteriores y, por otro, porque las campañas de excavación duran un tiempo limitado y en muchos casos resultaría peligroso esperar hasta la siguiente campaña para la extracción del material. En esta fase el principal objetivo es poder levantar el hueso o fósil asegurando que se degrade lo mínimo posible, además de facilitar el trabajo de la siguiente fase (García Fortes & Flos Travieso, 2008: 156).
- **Fase de laboratorio:** Esta fase puede ser mucho más larga que la anterior. En este caso, la intervención se enfoca en garantizar que el hueso pueda ser manipulado y analizado por el investigador, arqueólogo o paleontólogo. Asimismo, se incluyen el proceso de estabilización del material y la fase final de almacenamiento. El nivel de intervención sobre estos especímenes depende de si únicamente se considera parte de una colección para investigar y almacenar o si esa pieza va a ser trasladada a una exposición museística. Esta última requiere un nivel de intervención mayor y que la pieza soporte la posición y condiciones ambientales de exposición (López-Polín, 2016: 6).

En cada una de las fases hay una metodología que suele seguirse: examen y diagnóstico de las alteraciones (García Fortes & Flos Travieso, 2008 :176), propuesta y tratamiento de conservación-restauración, embalaje y almacenaje (Brunton 1995; Hunt-Foster 2009). Todos estos pasos deben estar documentados, como ya se expone en el código deontológico del conservador (E.C.C.O 2002). Las intervenciones deben estar recogidas en un informe de cara a posibles problemas que surjan en el futuro y que puedan perjudicar la preservación del espécimen.

2.3.2. Diagnóstico del estado de conservación del hueso

Dentro de la disciplina de la conservación-restauración es sumamente importante conocer las características fisicoquímicas y la historia material, desde la fabricación del bien, hasta que se inicia la intervención. La documentación previa es necesaria para entender los procesos o mecanismos de deterioro que se han desarrollado -y que pueden seguir haciéndolo- y que han desencadenado los efectos que se observan en el estado actual.

En la actualidad, hay un conocimiento muy amplio sobre las causas de deterioro del patrimonio histórico-artístico. En relación al patrimonio artístico existen numerosos trabajos que reportan los procesos de manufactura de las pinturas (tanto en tabla como en lienzo), la caracterización de las capas pictóricas (Maitteini y Moles 2001, pp. 25-94), las causas de deterioro principales e incluso llegan a categorizarse por niveles (soporte, capa pictórica, barniz) los indicadores de deterioro que se encuentran en ese material (ex. Prieto 1988; Calvo Manuel 2002; Fuster López et al. 2004; Villarquide 2005a, b; Vivancos Ramon 2007; Sánchez Ortiz 2012; Stoner y Rushfield 2012). De la misma manera ocurre en la pintura sobre mural, que a diferencia de la anterior constituye un soporte inorgánico, sobre la que también ha habido ríos de tinta sobre su fabricación, aplicación y deterioro (e.g. Matteini 1987; Giorgi et al. 2000; Mora et al. 2003; Carretti y Dei 2004; Lorusso et al. 2007; Maguregui et al. 2012; Piqué et al. 2013; Baglioni et al. 2015).

Por otro lado, con el patrimonio histórico se da una situación similar a la anterior, con una disponibilidad muy amplia de bibliografía sobre la construcción de obras arquitectónicas, la materia prima utilizada, las causas e indicadores de deterioro y el tipo de degradación que se produce (Lazzarini y Laurenzi-Tabasso 1986; VV.AA 2003).

Con los materiales arqueológicos, a pesar de que se incluyen diferentes tipos como la piedra, los metales, el vidrio, la madera, la tela, el cuero o el papel, encontramos que hay bibliografía que trata tanto las características fisicoquímicas de cada material específico como los factores de deterioro y qué tipo de alteraciones podemos encontrar en ellos (Cronyn 1990; Garcia Fortes y Flos Travieso 2008). Algunos porque coinciden con algunos materiales del patrimonio artístico como la madera, la piedra o el textil. Otros como el metal también presentan una importante tradición de investigación sobre su conservación, como se ve en capítulos específicos en distintos manuales que tratan sobre las diferentes aleaciones y los procesos de corrosión (Domenech Carbó 2013, pp. 395-430) o trabajos únicamente centrados en un metal en concreto como el cobre, bronce o el hierro (Scott 2002; Scott y Eggert 2009). Una situación similar ocurre con la cerámica o el vidrio, que también han recibido bastante atención específica (Davison y Newton 1989; Buys 1995; Tennet 1999).

En cualquier caso, a la hora de categorizar los materiales desde el punto de vista de su naturaleza fisicoquímica es normal, en la bibliografía, dividir entre materiales orgánicos e inorgánicos. Cuando se emplea esta división es típico que el hueso aparezca en algunos trabajos generales como un ejemplo de material orgánico. Aunque hay veces que no aparece en algunos manuales o cuando se incluye, se engloba junto con el diente, o, incluso, el marfil. Este tipo de categorización es lógica si se piensa en estos materiales como materiales biológicos.

En los trabajos generales sobre la conservación de material arqueológico se encuadra al hueso en la categoría de material orgánico, mientras que el material fósil de vertebrados se trata como un material inorgánico (Down 2015, pp. 171-175; 195-198).

Trabajos como el de Bouzas Abad y Laborde Marqueze (2002), en el que describen de manera un poco más desarrollada los procesos de alteración del hueso y que éste pasa por una fase de enterramiento previa al descubrimiento. Dependiendo de esas condiciones hidrológicas o del pH se irá degradando. Terminan concluyendo que las principales alteraciones son la hidrólisis de colágeno, sin hablar de ningún tipo de alteración de la bioapatita. Se mencionan también los procesos de alteración como las eflorescencias, aspecto que no se ha vuelto a mencionar en bibliografía de conservación. Y, a pesar de haber mostrado esta disminución sensible de colágeno siguen presentando al hueso como un material orgánico, sensible a los cambios de humedad.

Aunque es cierto que las composiciones químicas son diferentes, categorizar en dos grupos este material distorsiona el hecho de que sea el mismo material en momento distintos del proceso de fosilización. Esta situación nos parece anómala, ya que este tipo de diferenciación categórica no se realiza con otros materiales patrimoniales cuando se dan situaciones similares. Un buen ejemplo es el caso del metal, el cual no se diferencia conceptualmente cuando el material metálico presenta una composición química muy determinada (enlaces metálicos) de aquellos casos en los que el metal está totalmente corroído, el cual químicamente es totalmente diferente al estado inicial, presentando otro tipo de enlaces (San Andrés Moya y de la Viña Ferrer 2004, p. 433).

En la presente Tesis Doctoral haremos referencia a nuestro material como hueso entendiendo que no se ha producido la total sustitución y precipitación de minerales secundarios. Sin embargo, si que apoyamos que el uso del término hueso fósil se haga desde la perspectiva de la composición del material y vaya ligado a un estudio exhaustivo de su naturaleza.

Como antes hemos indicado, el estado de preservación nos va a indicar el tipo de tratamiento que requerirá el material. Por tanto, no se debe asumir que todos los huesos vayan a necesitar que se empleen todos los tratamientos de conservación-restauración o la propia consolidación. De hecho, en muchos yacimientos la consolidación no es el principal tratamiento requerido porque los huesos presentan suficiente estabilidad estructural. Este es un hecho para tener en cuenta porque a la hora de evaluar este tratamiento el hueso debe presentar unas características muy específicas. De otra manera no se podría evaluar si éstas mejoran con el tratamiento si simplemente el hueso está bien conservado.

Asimismo, no hay datos cuantitativos que permitan hacernos una idea de cómo debe ser el estado de conservación para considerar qué necesita el material y poder replicarlos en los demás estudios. Los datos cualitativos son útiles para el trabajo práctico de la conservación-restauración, sin embargo, para conocer y describir los procesos de alteración creemos que se deben tener en cuenta los planteamientos tafonómicos, que en muchos casos se expresan en datos cuantitativos.

En el capítulo 4.3, presentaremos la propuesta de esta Tesis de trasladar el conocimiento proporcionado por los estudios de fosildiagénesis para la diagnosis del hueso arqueológico previo a su intervención de conservación-restauración, específicamente, la consolidación.

2.3.3. Otros tratamientos

En esta Tesis nos centraremos en el tratamiento de la consolidación, sin embargo, a continuación, exponemos algunos de los tratamientos más comunes que también se realizan en este tipo de material.

a. Limpiezas

La eliminación de la matriz que recubre el espécimen es fundamental para poder estudiar la morfología del hueso (Stratmann 1990). Las técnicas para este tratamiento han bebido directamente de la tradición paleontológica (Rixon 1949; VV.AA 1989; Leiggi y May 1994; Wilson 1995; Cavigelli 2009). Esto se debe a que es frecuente que en estos materiales la matriz que rodea el hueso tiene una fuerza de adherencia y cohesión alta (Turner-Walker 2012), y por ello es necesario emplear herramientas que eliminen estas matrices.

La limpieza mecánica engloba todas aquellas técnicas que emplean una herramienta que empuja o erosiona la sustancia que queremos eliminar. Para eliminar la matriz se emplean herramientas automáticas cuando ésta es muy resistente, como tornos, microtornos y vibroincisores, mientras que también se pueden usar otras herramientas manuales metálicas (bisturí, espátula dentista) o herramientas blandas de madera (palos de bambú) o plástico cuando la matriz es menos resistente (e.g. Shelton y Johnson 1995; López-Polín et al. 2008a; Cavigelli 2009; Turner-Walker 2011). Existen distintos trabajos que evalúan los efectos de algunas técnicas de limpieza mecánica debido a que, como se ha visto, éstas pueden modificar en distinto grado las superficies de los huesos, pudiendo afectar en estudios tafonómicos que caracterizan las alteraciones producidas sobre la superficie ósea o, en inglés, *Bone Surface modifications* (BSM) (Fernández-Jalvo y Monfort 2008; Marin-Monfort et al. 2018; Wiest et al. 2018; Valtierra et al. 2020, 2022).

Las limpiezas físicas o con agua o disolventes orgánicos persiguen separar las fuerzas de cohesión más débiles para eliminar con mayor facilidad el sedimento o matriz, combinándose normalmente este tipo de limpiezas mecánicas (Moncrieff et al. 1992). Estos disolventes también se pueden emplear para la eliminación de restos de adhesivo o consolidante, aplicando los fundamentos teóricos de la solubilidad (Turner-Walker et al. 2020), cuya aplicación se ha desarrollado sobre todo en el ámbito

de la conservación-restauración de pintura, con todos los test de solubilidad establecidos por Paolo Cremonesi o Richard Wolbers (Cremonesi 2012; Wolbers 2020).

Otro tipo de limpieza ampliamente utilizado en la preparación paleontológica son las limpiezas químicas. En este proceso, se emplean reactivos que reaccionan químicamente con la matriz con el objetivo de modificar las fuerzas de adherencia y cohesión para eliminar la matriz. Este método se comenzó a utilizar a principios del siglo XX, utilizando principalmente ácidos sobre las matrices, especialmente las matrices carbonatadas (Rixon 1949; Whybrow 1985; Grant 1989; Shelton y Johnson 1995).

Es cierto que este tipo de limpiezas químicas no se seleccionan con frecuencia en la práctica y, como resultado, se ha investigado poco sobre su eficacia. La falta de control y el alto potencial de daño sobre las piezas son problemas inherentes a este método. Sin embargo, en los últimos trabajos se ha buscado conciliar los criterios de conservación y se ha abordado este desafío. Se proponen el uso de sustancias menos agresivas o gelificadas que permitan un mayor control en la aplicación del reactivo químico y reduzcan el riesgo de dañar las piezas. Estas nuevas aproximaciones buscan minimizar los efectos negativos de las limpiezas químicas, asegurando una mejor preservación y cuidado de los restos paleontológicos (Blanco et al. 2017; Marcos-Fernández et al. 2020).

La limpieza con láser también se ha evaluado para la limpieza de fósiles, aunque son trabajos más esporádicos (Asmus 2000; Landucci et al. 2003; López-Polín et al. 2008b; Blanco et al. 2017).

Este tratamiento es irreversible, por este motivo debe estar correctamente justificado. A esto debe añadirse la documentación del sustrato que se va a eliminar y asegurarse de que no se va a perder información (Teutonico et al. 1996; E.C.C.O 2002). Algunos trabajos recientes chocan de manera frontal con estos criterios de la conservación-restauración. En ellos se plantea la limpieza láser como método para eliminar oxidaciones de manganeso que se producen en huesos (Rahman et al. 2021, 2023). Sin embargo, estos sustratos a los que denominan “manchas” o “contaminantes” son realmente componentes que nos hablan sobre las condiciones de formación de los yacimientos (Shahack-Gross y Weiner 1997; López-González et al. 2006; Marín-Arroyo et al. 2014), es decir, de los procesos tafonómicos producidos previamente al descubrimiento de la pieza (desarrollaremos más adelante estos conceptos). Por tanto, su eliminación estaría constituyendo una pérdida de información grave que habría que justificar debidamente.

b. Adhesión

Este tipo de tratamiento es uno de los más frecuentes en conservación-restauración, también llamado reconstrucción. Se trata del paso en el que se unen diferentes fragmentos de cara a restaurar el espécimen. Las superficies deben unirse por medio de adsorción, quimiadsorción, enlace mecánico, interdifusión o fuerzas electrostáticas.

Para adherir se emplean productos poliméricos como resinas acrílicas o vinílicas epoxídicas. Entre los más usados en huesos o fósiles se encuentran las resinas acrílicas (Paraloid B72®), vinílicas (Butvar, en Estados Unidos), incluso epoxi o cianoacrilatos (Davidson y Alderson 2009).

c. Reintegración

Este tratamiento tiene como principal objetivo completar o reconstruir partes faltantes, en este caso, del espécimen. Como se tratan de una reconstrucción de partes desaparecidas, el tratamiento debe estar justificado y el material que se utiliza debe ser discernible del material original (E.C.C.O 2002; ICOM-CC 2008).

Este tratamiento puede ser muy ocasional, porque bajo los criterios arqueológicos se acepta no reconstruir completamente el espécimen. Sin embargo, algunos casos requieren esta reconstrucción porque el estado del hueso lo requiere, bien para que se garantice su correcta lectura o para mejorar la estabilidad estructural del material.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Normalmente, los materiales que se utilizan para esta reintegración suelen ser adhesivos mezclados con una carga inerte: partículas minerales o partículas de vidrio (Larkin y Makridou 1999; Larkin 2010; Beiner y Rabinovich 2013).

En los últimos años un equipo egipcio ha evaluado las propiedades mecánicas de diferentes mezclas utilizadas como reintegración de hueso (Abdel-Maksoud et al. 2018) y el uso de nanopartículas de Zn y geles (El-Naggar et al. 2022). Este equipo también ha propuesto recientemente la mezcla de un compuesto nanoparticulado de arcilla (Montmorillonita) con hidroxiapatita (Abdel-Maksoud et al. 2022).

3. La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia

3.1. Definiciones y propiedades a evaluar

La consolidación es uno de los tratamientos más comunes en conservación-restauración de muchos materiales componentes del patrimonio cultural. La consolidación tiene como principal objetivo devolver la cohesión interna o incrementar el refuerzo mecánico mediante la introducción de un producto externo en el interior del material (Horie 1986a, p. 216) y hemos representado en la Figura 3.1. Este tratamiento se lleva a cabo cuando el material se desintegra de manera granular (pulverulencia) o por laminas (laminación) en los casos de deterioro más extremo (Commission 1992; Down 2015, p. 2). De tal manera que el producto se introduce entre la microestructura degradada y, al solidificarse, reestablece la cohesión del material (Maitteini y Moles 2001).

Hay que tener en cuenta que el consolidante actúa a una escala microscópica hasta monumental, por lo que se pueden perseguir diferentes fines (Horie 1986:106). Como plantea Horie (1986) hay tres procesos diferentes:

1. El consolidante puede reaccionar para formar parte del objeto. Poniendo de ejemplo el uso de polialcohol vinílico sobre papel. Aquí también se pueden incluir las nanopartículas de hidróxido para el material limoso, cuya finalidad es generar más carbonato cálcico que forme parte del material.
2. El consolidante puede unir las partículas, pero ser reversible (teóricamente, porque ya hemos mencionado de la dificultad de la eliminación de un consolidante en la práctica)
3. El consolidante actúa como relleno en el material. Esto ocurre en materiales como la madera que ha estado saturada en agua. En este caso el consolidante comienza a rellenar los poros hasta la completa saturación.

A la hora de evaluar la consolidación hay una gran variedad de planteamientos, la mayoría influenciados por las características que presenta cada material. En general, las características que se han tenido en cuenta para valorar los efectos de un consolidante son: la eficacia la compatibilidad, la reversibilidad y la durabilidad.

La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia

- **Eficacia:** La consolidación se considera efectiva cuando se reduce al máximo el mecanismo de deterioro y se alarga la vida del material que quiere conservarse (Teutonico et al. 1996). Esta propiedad sería la base de cualquier tratamiento de consolidación, ya que es el objetivo principal del tratamiento. En un producto de consolidación se valoran dos propiedades: la capacidad de penetración y la capacidad de aumentar la cohesión interna.

La penetración del consolidante es la propiedad más tratada en trabajos sobre la consolidación porque es una de las características más difíciles de alcanzar (eg. Rodríguez-Gordillo et al. 2000; Brown 2002; Delgado Rodrigues et al. 2002; Casadio y Toniolo 2004; Chandler et al. 2005; Conti et al. 2010; Kučerová 2012; Prudêncio et al. 2012; Franzoni et al. 2015b; Graziani et al. 2017; Ropret et al. 2017). Asumiendo que todas las zonas consolidadas experimentan un incremento de la cohesión, algunos autores exponen que, si no se produce una buena penetración, el material tendrá fallos de cohesión en su parte interna o donde no ha llegado el consolidante (Horie 1986a, p. 111; Down 2015, p. 3). Por este motivo, los estudios de la consolidación se han enfocado en explicar qué hay que tener en cuenta y cómo conseguir la máxima penetración según el tipo de sustrato (López-Arce et al. 2010), el tipo de producto (orgánico o inorgánico) o el método de aplicación (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2008, 2012; Franzoni et al. 2015b, a).

Además de la penetración, se han realizado ensayos mecánicos para comprobar el incremento de la cohesión que proporcionan los consolidantes (Delgado Rodrigues et al. 2002; Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2012; Franzoni et al. 2015a; Sassoni et al. 2016a).

- **Reversibilidad:** Esta característica se refiere a la capacidad de eliminación del producto en su totalidad. En el caso de los tratamientos de consolidación la aplicación de un producto que penetra en el material hace que éste no sea totalmente reversible, de facto es prácticamente imposible eliminar hasta el producto más soluble en un disolvente (Horie 1986a; May et al. 2006, p. 27; Doehne y Price 2010, p. 29). De hecho, este es uno de los problemas a la hora de definir la reversibilidad, que se confunde frecuentemente con la solubilidad (Appelbaum 2006). A partir de los años 90, este término fue muy discutido culminando el debate con una publicación del British Museum con el título de *Reversibility- Does exist?* (Oddy y Carroll 1999). En esta década algunos estudios sugieren que debería sustituirse el término *reversibilidad* por *retratabilidad* (Teutonico et al. 1996). Este concepto se define como la posibilidad de realizar un nuevo tratamiento sin llegar a repercutir negativamente en el material por la presencia de un producto anterior. Realmente, este término, se ha acogido como el más preciso para este tipo de tratamientos que no son del todo reversibles. La consolidación es, en efecto, un tratamiento irreversible ya que es prácticamente imposible eliminar un producto que se ha introducido en el interior del material poroso y, además, la eliminación del consolidante puede ser más perjudicial para un material con un estado de conservación degradado (López-Polín 2012).
- **Compatibilidad:** Esta propiedad implica que el tratamiento debería asemejarse en sus propiedades físicas y químicas a la del sustrato (Delgado Rodrigues y Grossi 2007). Esta propiedad incluye, por definición, un aspecto muy importante a tener en cuenta: “Toda intervención es intrusiva” (Matteini y Moles, 2001). Por tanto, si el material que introducimos, como los consolidantes en nuestro caso, se asemeja lo máximo posible al material, se evita el inicio de procesos de degradación dañinos o modificaciones de sus propiedades. La compatibilidad se valora evaluando propiedades como los cambios de color, los cambios en propiedades físicas como la absorción y permeabilidad (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2014).
- **Durabilidad:** Esta característica se define como la resistencia del tratamiento a la degradación física, química y biológica. El producto debe tolerar tanto los cambios externos como el interno del propio material. Muchos tratamientos tras un largo periodo entran en conflicto con el propio material que se ha consolidado ya que la compatibilidad del consolidante con respecto al sustrato comienza a cambiar a medida que el segundo envejece (Matteini y Moles, 2001). Además de la compatibilidad, el producto no debe

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos



Figura 3.1. Esquema del corte transversal de un material altamente descohesionado y el proceso de consolidación

perder la eficacia ante las condiciones externas y no debe emitir productos dañinos como consecuencia del envejecimiento (Sassoni et al., 2016a).

Todas estas propiedades ideales, junto a los objetivos que se persiguen en un tratamiento de consolidación real, tienen que priorizarse, dar más importancia a algunas propiedades frente a otras, buscando encontrar un equilibrio. De tal manera que, aunque haya una definición generalizada de la consolidación, es un término más complejo que puede tener varios significados según el material y las necesidades.

Los estudios sobre material pétreo son muy prolíficos y han profundizado sobre el tratamiento de consolidación. El tipo de patrimonio tratado es inmueble en la mayoría de los casos estudiados y, por consiguiente, se ve afectado por las condiciones ambientales y, por tanto, la principal preocupación del tratamiento de consolidación es que sea compatible con el material original (eg. Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2012; Borsoi et al. 2017a; Praticò et al. 2019; Delgados Rodrigues 2022).

El desarrollo de resinas sintéticas termoplásticas hizo que proliferasen los tratamientos con este tipo de productos en material pétreo durante buena parte del siglo XX (Down 1984a; Horie 1986a; Selwitz 1988). Esto fue generalizado en los tratamientos de consolidación de todo tipo de materiales (Down 2015, p. 26). A pesar de que se utilizaban estas resinas porque eran “reversibles”, muchos autores mostraron la falta de compatibilidad y reversibilidad de estos productos con el material pétreo (Charola et al. 1986). Además, la piedra necesitaba “respirar” es decir, que el agua debe poder moverse libremente por los poros.

Uno de los tratamientos consolidantes más famosos era el *cocktail Bologna*, que se empleó por primera vez en San Petronio (Haake et al. 2004). Se trata de una mezcla de una resina acrílica (Paraloid B72® disuelto en xileno y tolueno) con un silicato de etilo (DriFilm 104 disuelto en *White Spirit*) que se utilizó en buena parte de los monumentos europeos durante los años 70 (Horie 1986b; Delgados Rodrigues 2022). Las resinas impermeabilizaban la piedra y no permitían el movimiento del vapor de agua en el interior de los poros, teniendo un comportamiento diferente al de la piedra que funcionaba como sustrato. A parte de la compatibilidad, estas resinas fueron cuestionadas en cuanto a su durabilidad, ya que en condiciones adversas de temperatura, humedad o luz -como a la que se exponen las piedras de la muralla de una ciudad-, perdían efectividad (Favaro et al. 2006). La discusión dio pie a la utilización de otros materiales inorgánicos que eran más compatibles y duraderos, pero que no eran reversibles, llegando a las tendencias actuales con el uso de productos a base de nanopartículas (Giorgi et al. 2000; Baglioni et al. 2015) o de fosfato para la formación de hidroxiapatita (Sassoni et al. 2011, 2012; Borsoi et al. 2017b).

Esto es un ejemplo de la problemática existente entre los tratamientos de consolidación, que en muchas ocasiones al buscar una mayor compatibilidad o durabilidad, acaban comprometiendo la reversibilidad. Sin embargo, en la piedra monumental la tendencia que se ha seguido es la de

conseguir mayor durabilidad y compatibilidad de los consolidantes, ya que tienen que soportar todo tipo de cambios ante los factores externos (temperatura, humedad, luz, contaminación). Ahora bien, las características del patrimonio inmueble pétreo son muy específicas y no es correcto del todo extrapolar estas consideraciones para otro tipo de materiales culturales. Esto lo veremos en profundidad en el siguiente capítulo.

3.2. Características del material: la porosidad

La naturaleza del material que hay que consolidar es fundamental para entender por qué un consolidante es, o no, eficaz.

Maitteini y Moles (2001) plantean que todos los materiales sólidos o semisólidos poseen una cohesión característica que, debido a la degradación natural o inducida por otros tratamientos, desemboca en la alteración de su microestructura. El material debe estar descohesionado, lo suficientemente débil como para que se puedan producir fisuras, fracturas o rupturas. Esto ocurre cuando la masa del material presenta demasiadas faltas volumétricas que le hacen perder fuerza de cohesión.

La **porosidad** de un material se refiere a la proporción de espacios sin material sólido con respecto al volumen total. Dentro del tipo de poros podemos dividirlos en dos categorías: (Figura 3.2):

- **Porosidad cerrada:** Hace referencia a los poros que están totalmente aislados de la superficie exterior. Esto no afecta al transporte de líquidos en el interior, pero sí que influye en la densidad y propiedades mecánicas del material.
- **Porosidad abierta** o porosidad efectiva: Este término se refiere a los poros que conectan con la superficie externa. Estos son los que permiten que un líquido del exterior fluya hacia el interior. Para que haya una buena consolidación esta porosidad debe ser alta (Borrelli 1999).

Cabe mencionar que la porosidad cerrada no siempre es una propiedad prístina del material, sino que puede producirse por el deterioro del propio material. Por ejemplo, la degradación del material leñoso en la madera produce obstrucción de poros, por lo que disminuye la porosidad efectiva y por tanto hay menos entradas para que actúe el consolidante (Commission 1992).

Además de esto, el fluido recorrerá mejor el poro cuanto mayor sea el área del corte transversal de estos conductos. Delgados-Rodrigues (2010) expone que un material que tenga un porcentaje de

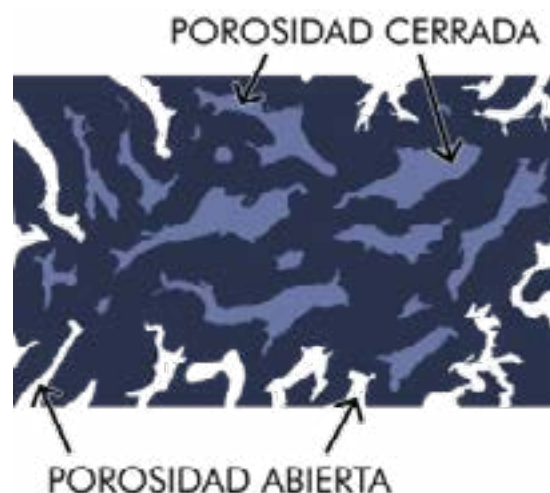


Figura 3.2. Esquema que representa los poros que se abren hacia el exterior de la muestra (porosidad abierta) y los poros que permanecen cerrados al exterior (porosidad cerrada)

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

porosidad inferior a 15% no debería poder presentar una buena consolidación porque el material absorbería poco y, además, se podría desprender rápido la superficie debido a la poca penetración. Ferreira Pinto (2012) al realizar trabajos sobre material pétreo, muestra que algunos materiales son casi imposibles de consolidar, aunque la porosidad no sea muy baja (18%), mientras que otros más porosos absorben gran cantidad de consolidante sin llegar a una cohesión óptima.

3.3. Características de los productos consolidantes

El consolidante está compuesto de dos sustancias: la partícula consolidante, orgánica o inorgánica, y un disolvente, agua o disolventes orgánicos, es decir, un líquido que permite el transporte de la sustancia que consolidará el material. Las propiedades del disolvente y el tipo de mezcla que se produce entre el soluto y el disolvente son determinantes para la capacidad de penetración.

3.3.1 Disolvente

Las propiedades de estos líquidos que hay que tener en cuenta se relacionan sobre todo con las interacciones de sus moléculas con las moléculas del soluto (el producto consolidante).

Fuerzas de cohesión

Los disolventes son líquidos cuyas moléculas están unidas entre sí mediante enlaces secundarios o fuerzas intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares son determinantes en las propiedades del líquido, afectando directamente a su interacción con el soluto (solubilidad) y al comportamiento físico que va a tener ese consolidante y). Hay tres tipos de fuerzas intermoleculares, que de mayor a menor intensidad (), pueden ser ordenadas de la siguiente manera (San Andrés Moya y de la Viña Ferrer 2004 pp 78-83; Down 2015 pp 5):

- **Puentes de hidrógeno:** Estos enlaces intermoleculares son los más fuertes. Se presentan en compuestos que contengan átomos muy electronegativos que interaccionan con el H, como son el F, O o el N. El agua es el caso más claro, pero también los alcoholes tienen este tipo de enlaces (Figura 3.3).



Figura 3.3. Representación de un enlace de puentes de hidrogeno. San Andres Moya y Viñas Ferrer (2004).
Ilustración realizada por Elisa Díaz Cortés.

- **Fuerzas dipolo-dipolo:** Este tipo de fuerzas se produce entre moléculas polares. Los dipolos de las diferentes moléculas se atraen entre sí con una intensidad fuerte, aunque más débil que los puentes de hidrógeno. Dentro de estas fuerzas también entran las fuerzas de dipolo inducido (conocidas como fuerzas Debye). En este tipo de grupos se pueden incluir las cetonas (Figura 3.4).



Figura 3.4. Representación de un enlace de enaces dipolo-dipolo. San Andrés Moya y Viñas Ferrer (2004).
Ilustración realizada por Elisa Díaz Cortés.

La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia

- **Fuerzas de Van der Waals o fuerzas London.** Son las fuerzas que se establecen entre las moléculas apolares y pueden tener un ligero cambio de carga negativa o carácter positivo. Son los enlaces intermoleculares más débiles. Dentro de estas fuerzas también entran las fuerzas de dipolo inducido (Figura 3.5).



Figura 3.5. Representación de un enlace de enlaces dipolo-dipolo. San Andrés Moya y Viñas Ferrer (2004). Ilustración realizada por Elisa Díaz Cortés

Todos los disolventes se unen a través de estas fuerzas y se diferencian por la proporción de las mismas. Este fenómeno es la base de propiedades como la tensión superficial, la volatilidad o la viscosidad del líquido.

Tensión superficial

La **tensión superficial** (σ_L) es un fenómeno que se produce en la superficie del sustrato y está directamente relacionado con la capacidad de mojado y retención del líquido sobre el material (Figura 3.6). Esto a su vez determinará si el consolidante tiene la capacidad para penetrar.

Este fenómeno se produce con la interacción de un líquido sobre un sólido. Las moléculas de los líquidos están unidas entre sí mediante fuerzas intermoleculares (descritas anteriormente) cuya naturaleza depende de la composición de estas moléculas. Cuando entran en contacto con el sólido, estas moléculas desarrollan unas fuerzas de atracción que se denominan fuerzas de adherencia. En el líquido, estas fuerzas de atracción se producen en todas las direcciones y, por tanto, la combinación de fuerzas es nula. Sin embargo, las moléculas que están en contacto con el aire externo solo reciben fuerzas intermoleculares en una dirección. Las fuerzas intermoleculares del líquido son más fuertes que las del líquido y el aire, por este motivo, se produce una fuerza resultante perpendicular al plano de superficie del líquido. Se produce así que las moléculas tiendan a agruparse más hacia el interior del líquido de tal forma que la superficie expuesta al exterior sea la mínima posible (San Andrés Moya y de la Viña Ferrer 2004, p. 291). Esto explica la formación esférica de muchos líquidos, como el mercurio, sobre una superficie, siendo esto más acusado a medida que las fuerzas intermoleculares del líquido tienen un valor mayor.

La tensión superficial de un líquido se define como la fuerza que mantiene en contacto las moléculas de un líquido en una unidad de longitud. Según el sistema internacional se mide en N/m y



Figura 3.6. Esquema de la tensión superficial en las moléculas de agua. Ilustración realizada por Elisa Díaz Cortés.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

en el sistema CGS en dyn/cm, siendo esta última unidad la más utilizada. La tensión superficial del agua es muy elevada (72 dyn/cm), debido a que las fuerzas moleculares tipo puentes de hidrógeno son las principales fuerzas que participan en sus fuerzas intermoleculares.

A parte de la tensión superficial del líquido, existe la tensión superficial que tiene el sustrato denominada **tensión superficial crítica del sólido (σ_c)**. Al igual que la tensión superficial del líquido este fenómeno depende de la cohesión intermolecular del propio material (Horie, 1986: pp 98).

Estos dos fenómenos son la causa de fenómenos superficiales, como la capacidad de mojado que están estrechamente relacionados con la penetración de un líquido en un sólido. La capacidad de mojado de un líquido se mide a través del **ángulo de mojado (θ)**. Este ángulo se genera al trazar la tangente al menisco formado en el punto de contacto con la superficie del sólido (San Andrés Moya y de la Viña Ferrer 2004). En el caso de que este ángulo sea obtuso ($\theta > 90^\circ$) el líquido no moja la superficie y se formara una gota esférica que muestra la gran intensidad de las fuerzas de adherencia del líquido. Ante la situación contraria, en la cual el ángulo de mojado es agudo ($\theta < 90^\circ$), el líquido moja la superficie y consiguiéndose el efecto deseado en un proceso de consolidación (Figuras 3.7).

De tal manera que si la tensión superficial del líquido es mayor que la del sólido el líquido también formará un ángulo mayor a 90° y, por tanto, no mojará. El fenómeno ideal de mojado se daría en el caso de que la tensión superficial del sólido fuese más baja a la de la tensión superficial del sólido ($\sigma_L < \sigma_c$).

Otro fenómeno al que haremos referencia más adelante son los procesos de **capilaridad**, que dependen directamente de la tensión superficial del líquido. Estos fenómenos se relacionan con la capacidad del líquido para introducirse por los poros o capilares y está estrechamente ligado a las propiedades de tensión superficial.

Para concluir, si comparamos disolventes como el agua, el alcohol o la acetona, según su tensión superficial, el agua sería la que menos mojaría de los tres y la acetona mojaría más en la superficie de un mismo sólido. Basándonos únicamente en este fenómeno asumiríamos que la acetona, al mojar mejor, podría penetrar a mayor profundidad que el agua. Sin embargo, hay otros fenómenos que se deben tenerse en cuenta como son la volatilidad y la capacidad de retención de los líquidos.

Volatilidad

Las moléculas de un líquido poseen cierta movilidad en el seno del líquido, lo que hace que las moléculas tengan una determinada energía cinética que en muchos casos es capaz de romper los enlaces intermoleculares, dándose una transformación de una fase líquida a gaseosa (San Andres Moya & de la Viña Ferrer, 2004: pp.338). La **volatilidad** es la tendencia de las moléculas de un líquido a experimentar una transformación de líquido a gas. Este fenómeno se estudia a través de la presión de vapor, temperatura de ebullición y el calor latente de vaporización.



Figura 3.7. Esquema de la tensión superficial en las moléculas de agua. Ilustración realizada por Elisa Díaz Cortés.

La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia

- **Presión de vapor:** Durante la evaporación de un líquido, si éste se encuentra en un recipiente cerrado, las moléculas liberadas comienzan a acumularse hasta que hay moléculas que vuelven a la fase de líquido, es decir, se condensan. Llega un momento en el que esta velocidad entre las moléculas que se evaporan y las que se condensan se iguala, habiendo un equilibrio dinámico. Las moléculas en el vapor alcanzan una presión que se denomina presión de vapor en equilibrio y es característica de cada líquido.

Este fenómeno está directamente relacionado con las intensidades de las fuerzas intermoleculares. Si la intensidad es alta la presión de vapor será baja mientras que si la intensidad es baja la presión será alta. Por tanto, una volatilidad alta estará relacionada con una presión de vapor alta del líquido.

- **Punto o temperatura de ebullición (T_{eb}):** Este concepto se refiere a la temperatura que debe transmitirse a toda una masa de un líquido para que se produzca el paso a vapor. La temperatura de ebullición es, por lo tanto, la temperatura a la que la presión del vapor líquido se iguala a la presión atmosférica. De esto puede deducirse que esta propiedad depende de la presión ambiente, ya que si esta aumenta aumentará el punto de ebullición y, si baja, éste se reducirá también. Según la temperatura de ebullición se clasifican los disolventes en tres grupos: Volátiles o ligeros ($T_{eb} < 100^{\circ}\text{C}$), medios ($T_{eb} = 100^{\circ}\text{C}$) y poco volátiles o pesados ($T_{eb} > 100^{\circ}\text{C}$). Por tanto, una volatilidad alta se relacionaría con una temperatura de ebullición baja.
- **Calor latente de vaporización (L_v):** Este concepto hace referencia a la cantidad de calor que hay que suministrar a un gramo de un líquido para que pase a su estado de vapor. De nuevo, la intensidad de las fuerzas moleculares de las moléculas del líquido son la causa de que este valor sea alto o bajo. Aquellos líquidos cuyas fuerzas intermoleculares son de puentes de hidrógeno, el calor latente aumenta considerablemente. Por tanto, la volatilidad alta está relacionada con un calor latente bajo.

Realmente con la volatilidad nos referimos a la velocidad a la que un líquido se evapora libremente. La volatilidad dependerá de factores intrínsecos propios del disolvente como las fuerzas intermoleculares que los unen, o de factores externos que dependen de las condiciones en las que se produzca la evaporación, como la temperatura (Maitteini y Moles 2001).

El proceso de evaporación consta de dos fases en todo líquido: la primera fase es la evaporación del disolvente que queda en superficie y la segunda implica la evaporación del disolvente que ya ha penetrado (Masschelein-Kleiner 1994). Los disolventes se clasifican según el tipo de evaporación en 4 grupos:

- **Tipo I- Retención débil:** En este la fase I dura 30 min y se evapora entre el 95-99% del disolvente.
- **Tipo II- Retención media:** La fase I dura entre 30 min y 4 horas hasta que se evapora el 95-98% del disolvente.
- **Tipo III- Retención fuerte:** La fase I dura 12 horas y se evapora 90-97% del disolvente.
- **Tipo IV- Retención muy fuerte:** La fase I dura más de 24 horas y se evapora el 90 %.

Torraca (1981) expone que cuando un disolvente se utiliza como vehículo de un adhesivo para consolidar, una alta volatilidad alta puede hacer que el disolvente se evapore antes de que penetre en el material. Por tanto, el disolvente tiene que ser capaz de retener parte del soluto que queremos que penetre antes de su evaporación (WFigura 3.8).

Viscosidad

Hay una propiedad que también influye en la capacidad de penetración del consolidante, la viscosidad, que depende de la naturaleza del líquido y del soluto. El estudio de la viscosidad

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

se enmarca dentro de la reología, disciplina que estudia la deformación y el flujo de la materia (Commission 1992, p. 124). La viscosidad es la medida para cuantificar la movilidad de un líquido y esta fluidez está determinada por su naturaleza. Si las fuerzas intermoleculares de las moléculas son muy fuertes formarían líquidos muy viscosos. A modo de ejemplo, el agua al tener unos enlaces más fuertes, se moverá lentamente con respecto a otros disolventes como la acetona, cuya fuerza intermolecular es menos intensa (Commission 1992).

Para los casos que vamos a tratar en este trabajo, nos centraremos en los estudios de los fluidos Newtonianos, los cuales tienen una viscosidad constante que depende de la naturaleza y la temperatura del fluido. En el caso de las disoluciones en las que se mezcla el soluto, la viscosidad cambia considerablemente con respecto a la del disolvente puro. Cuando es un polímero se produce un aumento notable, incluso con pequeñas concentraciones. La viscosidad en este dependerá de la naturaleza, la concentración, masa molecular, naturaleza del disolvente o naturaleza del soluto.

La viscosidad del disolvente afectará a la viscosidad de la disolución. Pero, además, aquellos disolventes que son muy solubles sobre un polímero hacen que las cadenas del mismo se abran y se expandan por la disolución, ocupando una extensión mayor que las moléculas del disolvente. Por tanto, la viscosidad aumenta con respecto a la del disolvente puro y este efecto puede aumentar cuanto mayor sea la concentración. En el caso de que el disolvente no ejerza una acción de disolución, el polímero no llega a separarse y forma agregados, por lo que el aumento de viscosidad no es muy marcado (Down, 2015: pp.6). En este caso, entra en juego el fenómeno de la **solubilidad** del soluto con respecto al disolvente, es decir la capacidad de disolución del soluto. Un ejemplo de esto es la diferencia de solubilidad, según el disolvente utilizado, del Paraloid B72®, una resina acrílica en la que profundizaremos más tarde. Esta resina tiene unas fuerzas de cohesión de dipolo y Van der Waals disolviéndose en acetona perfectamente. Sin embargo, si se diluye en etanol, la disolución es parcial y presenta una mayor viscosidad debido a los puentes de hidrógeno del consolidante (Koob 1986). Esto se debe a que las fuerzas de cohesión de las moléculas de acetona son similares a las del Paraloid B72®, mientras que las de alcohol presentan enlaces por puente de hidrógeno que no existen en esa resina, por lo que la resina no se disolverá completamente.

En la consolidación, una mayor viscosidad provoca una menor penetración en el material que se debe consolidar, por lo tanto, se busca que los consolidantes tengan viscosidades bajas, teniendo en cuenta los tamaños de molécula y procurando que la concentración del soluto en el disolvente sea baja.

3.3.2. Propiedades del soluto

Entre el tipo de soluto que podemos encontrar en los consolidantes se puede dividir entre compuestos

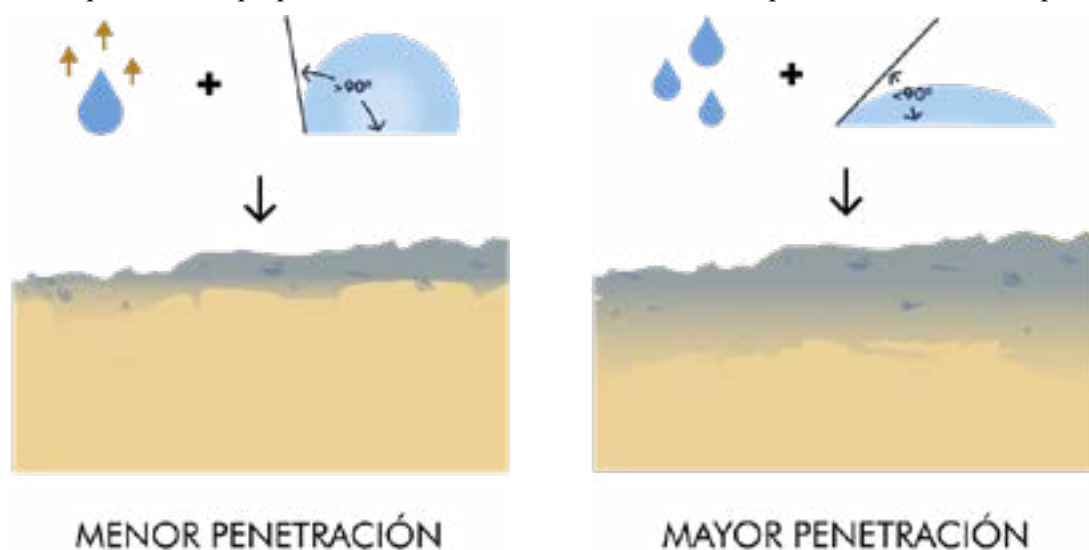


Figura 3.8. Representación de las propiedades que participan en la capacidad de penetración del consolidante. Ilustración realizada por Elisa Díaz Cortés.

hidrocarburos, los polímeros de siloxanos y los productos inorgánicos. Todos ellos se han empleado en la práctica o en trabajos experimentales sobre hueso arqueológico.

a. Hidrocarburos

Los consolidantes orgánicos son aquellos compuestos por **polímeros**, largas cadenas de átomos de C, H, O o N junto a otros elementos en minoría como el S, P y halógenos (Cl, I etc.). Estos compuestos se basan en la capacidad del C de enlazarse consigo mismo, formando cadenas muy largas que están compuestas por la repetición de unidades más pequeñas, los **monómeros**.

Las unidades o monómeros pueden ser los mismos a lo largo de la cadena, pero también hay polímeros conformados por dos monómeros distintos conocidos, los copolímeros. Por ejemplo, el polietileno es un polímero formado por la unión de monómeros de eteno o etileno. Este tipo de polímeros están conformados por dos monómeros de naturaleza diferente.

Además, dependiendo del origen de los monómeros y la polimerización se pueden dividir en polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos. Aunque, hoy en día los polímeros que más se emplean como consolidante son los sintéticos, es importante resaltar que tradicionalmente se han empleado diferentes polímeros de origen natural o sintético.

La solidificación es un aspecto importante a considerar dentro de los productos orgánicos que se emplean como consolidantes, y puede depender de diferentes procesos (Allen 1984; Down 2015):

- **Solidificación del líquido:** Se trata de polímeros que son fluidos cuando se ha aumentado su temperatura y se solidifican a medida que se enfrían. Para volver a hacerlos fluidos es necesario volver a calentarlos.
- **Evaporación:** En este caso, el polímero se mezcla con un disolvente en una disolución, dispersión o emulsión. El disolvente evapora y el polímero se solidifica. Este tipo de consolidantes suelen ser más fáciles de solubilizar y si son acuosos no son tóxicos.
- **Curado químico:** En estos casos la polimerización se realiza *in situ*. Se mezclan dos componentes que reaccionan y polimerizan, a veces, con efecto exotérmico.

Una característica muy importante que se debe tener en cuenta en los polímeros es la temperatura de transición vítrea (T_g), siendo ésta una propiedad de los polímeros amorfos, los cuales tienen una temperatura determinada a partir de la cual el polímero no es sólido, sino que presenta cierta viscosidad. Si sigue aumentando la temperatura el polímero presentará mayor fluidez, mientras que por debajo de esa T_g el polímero es sólido. Lo ideal sería que el polímero no tenga una T_g menor a la de la temperatura ambiente para que mantenga la cohesión del material que se consolida (Commission 1992). Esta propiedad determina en muchos casos la mecánica y propiedades químicas de los polímeros.

Naturales

Los polímeros naturales se generan en la naturaleza y fueron los primeros adhesivos y consolidantes que se emplearon en el campo de la conservación-restauración. Los más conocidos son las colas animales, las ceras o la goma laca (Shellac).

Las colas animales son realmente proteínas como el colágeno, procedentes de los huesos de animales que se trituran y calientan. Al alcanzar temperaturas altas las estructuras proteicas se desnaturalizan, y de esta manera el colágeno, que es insoluble a temperatura ambiente, pasa a ser soluble formando el producto adhesivo o consolidante. Este tipo de productos se han empleado como consolidante principalmente en pintura, buscando la fijación o el asentamiento de capas pictóricas frágiles. Aunque también se ha empleado para otros materiales como la cerámica, la porcelana, la madera o el esquisto (Down, 2015: pp. 38 en Horie, 1986: pp 234).

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Otro producto empleado en la consolidación ha sido la goma laca o Shellac, una sustancia procedente de un insecto asiático (*Tacchardia lacca*) que éste segrega sobre las ramas de los árboles. La resina se extrae fundiendo las ramas y enfriándola en una variedad de formas. La composición de esta resina es compleja y depende del origen y el proceso de extracción. El 30-40% de la goma laca es ácido aleurítico combinado con ácidos sesquiterpénicos, como el ácido efiseloico, capaz de ser disuelto en alcoholes.

Las ceras son otros polímeros también empleados en la consolidación de ciertos materiales. Diferentes tipos de ceras se empleaban en el campo de la conservación, como pueden ser la parafina o la cera de abeja. La parafina es una cera de procedencia geológica, mientras que la cera de abeja está compuesta principalmente por éteres, hidrocarburos y ácidos (Horie, 1986:pp.125).

En cualquier caso, todo este tipo de productos se han terminado desechando como consolidantes para la mayoría de los materiales debido a su poca estabilidad en el tiempo o irreversibilidad (Horie 1986a)

Semisintético y sintético

Los polímeros naturales se dejaron de emplear como consolidantes, remplazándolos mayoritariamente por polímeros sintéticos. Entre estos polímeros encontramos el acetato y nitrato de celulosa, los polivinilos y los acrílicos.

Polímeros derivados de la celulosa

En este apartado, expondremos resumidamente las características de dos productos el acetato de celulosa y el nitrato de celulosa.

El acetato de celulosa disuelto en acetona se sintetiza calentando la celulosa con anhídrido acético y una catalización de ácido sulfúrico. Fue empleado ya como recubrimiento de metales en la I Guerra Mundial y como consolidante se ha usado para paños y otros materiales (Plenderleith 1934; Horie 1986a). Sin embargo, cayó en desuso, porque su degradación provocaba una acidificación progresiva debido a la hidrólisis de sus cadenas poliméricas (*vinegar syndrome*) (Horie 1986a; Shashoua 2009; Down 2015).

El nitrato de celulosa se prepara mezclando la pulpa celulósica con ácido nítrico y sulfúrico concentrado (Selwitz 1988). Es más estable que el acetato de celulosa, a pesar de que también se considera inestable. Por ejemplo, Koob (1982) observa el amarillamiento que experimenta el polímero, que parece tener relación con la presencia de óxidos nítricos o ácidos. Sin embargo, otros autores (eg. Shashoua et al. 1992), sí que han visto que el producto junto con productos plastizantes (eftalato de butilo), como el adhesivo de HMG®, mantienen la flexibilidad y no amarillean si el producto se conserva bajo las condiciones adecuadas. Incluso llega a mostrar que puede ser estable durante al menos 30 años.

A pesar de esto, ha sido empleado como consolidante en una gran variedad de materiales como la piedra, pinturas murales, pigmentos, plantas, madera y productos orgánicos en general (Horie 1986a; Down 2015).

Sintéticos

Resinas Vinílicas

Acetato de polivinilo (PVA)

El acetato de polivinilo (PVA o PVAC) es un polímero compuesto por el monómero acetato de vinilo. Ha sido uno de los polímeros más utilizados en conservación como adhesivo o consolidante. El acetato de polivinilo puede aplicarse como una disolución o como una emulsión.

La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia

La primera vez que hay noticias de uso el PVA en conservación fue en 1932 como tratamiento para el traspaso de frescos, así como con cerámica o con materiales vidriados (Horie 1986a; Marxen-Wolska 2013).

Las dispersiones de PVA son particularmente inestables ya que pueden emitir ácido acético que puede causar daño a los objetos almacenados. Estas dispersiones fueron utilizadas extensamente a partir de la década de los 40 y han sido muy empleadas en la conservación de textil y papel (Down, 2015:pp66).

Alcohol polivinílico (PVAL)

Estos polímeros se forman a partir de la hidrólisis (total o parcial) del acetato de polivinilo (Horie 1986a; Mills y White 1994; Down 2015). Realmente se forma un copolímero de monómeros de alcoholes vinílicos y acetatos vinílicos (Mills y White 1994). Las proporciones de los alcoholes pueden variar de un 100%, en el que las cadenas hayan sido fuertemente hidrolizadas, a un 70%. Estas cantidades proporcionan características diferentes en estos productos, que presentaran solubilidades diferentes. Un alcohol polivinílico con >93% se disuelve con agua caliente, mientras que una resina con menos del 80% se disuelve en agua fría (Horie 1986a). El grupo hidroxilo es muy inestable, ante pH ácidos o alcalinos las cadenas se entrecruzan y se insolubiliza. Además, puede reaccionar con sales inorgánicas y tintes haciéndolas también insolubles (Whybrow 1985).

A pesar de estas propiedades inestables el PVAL ha sido utilizado como consolidante en muchos materiales. Como consolidante se conoce su uso en papel, pintura y piedra. Sin embargo, ha sido rechazado por su inestabilidad y su insolubilidad con el envejecimiento.

Butiral de polivinilo

Este polímero pertenece a las resinas conocidas como poli (acetal vinílico). Al igual que los alcoholes polivinílicos, estos se sintetizan a partir de la hidrólisis del acetato de polivinilo y, posteriormente, se trata con un aldehído bajo condiciones ácidas para producir un formaldehído (poliformal vinílico). Dependiendo del aldehído se forman diferentes resinas, por ejemplo, si es un butiraldehído se formaría el PVB, un terpolímero formado por tres monómeros: el butiral vinílico, el alcohol y el acetato vinílico.

Existen diferencias de opinión sobre la eficacia de estos polímeros aplicados al material textil, ya que algunos autores consideran que tiene una buena estabilidad, mientras que otros plantean que pueden amarillear y pierden solubilidad y flexibilidad (Down 2015, p. 79). Con madera y material fósil se ha utilizado bastante el Butvar® 98, realizándose estudios específicos con la madera en los que se observa un incremento notable de sus propiedades mecánicas (Spirydowicz et al. 2001).

Resinas Acrílicas

Las resinas acrílicas están formadas por dos familias de monómeros: los acrilatos derivados de los ácidos acrílicos y los metacrilatos de los ácidos metacrílicos. Hay una gran variedad de estas resinas que, en general, presentan un aspecto transparente, son resistentes a la luz y al agua, no son tóxicas y tienen, además, un amplio espectro de adhesión. Entre todas ellas los polimetilmetacrilatos resisten más al envejecimiento por el grupo metilo, el cual previene reacciones de oxidación y la formación de entrecruzamientos o *cross-linking*.

Aplicadas a la conservación, las resinas acrílicas aparecieron por primera vez como barnices de pintura. En los años 30 se utilizaban el Lucite 44 y 45, conocidos en la actualidad como Elavacite 2044, un PBMA. Tras 20 años de uso de este producto, se observó que había efecto *cross linking* bajo la acción de la luz y, según un estudio realizado por Feller (1971) se volvía un 50% insoluble, debido a un aumento de su polaridad.

De todos estos productos acrílicos, el Paraloid B-72® parecía que tenía propiedades mejores ante el envejecimiento. Este Paraloid es un copolímero de etil metacrilato y metil acrilato, cuyas cantidades pueden variar según la manufactura (Horie, 1986: pp160 Tabla 8.4). Además del Paraloid B-72®, hay otros tipos que varían en los tipos de monómeros (MMA, EMA) y en su proporción.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Las resinas acrílicas son las que más se han empleado en el campo de la conservación-restauración como consolidante en una gran variedad de materiales (Down 1984a, 2015; Horie 1986a; Cronyn 1990), aplicándose a madera, piedra, cerámica o vidrio (Koob 1986; Tabasso 1995; Cocca et al. 2004; Vaz et al. 2008; Doehne y Price 2010).

Cianoacrilatos

Los cianoacrilatos son unas resinas en cuya composición tienen grupos de nitrilo (-CN) y alcoxycarbonilo (-COO-R). La mayoría de cianoacrilatos están basados en el alquil-2- cianoacrilato. El proceso de enlace de esta resina es por reacción química y basta con que haya una capa de agua o alcohol para iniciar el proceso de curado (Down, 2015:92).

Es un adhesivo con una capacidad de adhesión bastante rápida y fácil de usar. Como consolidante, la viscosidad es baja y fluye entre pequeñas fisuras. Además, el proceso de curado es rápido y presenta una fuerte resistencia de adhesión.

El uso de los cianoacrilatos comenzó a mediados del siglo XX para la unión de tejidos en cirugía. En conservación se comenzó a emplear en torno a los años 80 con piedra, metal, vidrio y material fósil (Smith 1984; Down 2001, 2015). Sin embargo, estos adhesivos tienen desventajas importantes, sobre todo por su inestabilidad y por su poca solubilidad (Down y Kaminska 2006).

Resinas epoxídicas

Estas resinas se componen de dos partes: una que es la propia resina y, otra, que es un material endurecedor. La resina está compuesta de grupos epoxídicos (anillos heterocíclicos), normalmente es un diglicidil éter bisfenol y el endurecedor se corresponde con una amina alifática o con un componente amida. Cuando estos dos componentes se mezclan, la resina queda ligada al endurecedor formando una red tridimensional. La reacción se produce entre el grupo amino con dos grupos epoxi. Hay gran variedad de resinas y de endurecedores que cambian las propiedades de curado de este tipo de polímeros.

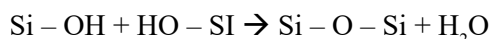
En el campo de la conservación, las resinas epoxídicas han utilizado sobre todo como adhesivo, aunque también se han empleado como consolidantes de madera o piedra. A comienzos de la década de los años 60 se presentó el uso de las epoxi (Araldit) como consolidante en arte contemporáneo o en piedra deteriorada (Domalowski 1969; Selwitz 1992). El uso reiterado de estas resinas permitió comenzar a observar fallos en el proceso de consolidación. Por un lado, su resistencia y dureza es muy alta, normalmente, mayor que la del propio sustrato, causando deterioro del propio sustrato. Otra limitación es la tendencia alta al amarillamiento por envejecimiento bajo los efectos de la luz solar, que empezó a identificarse a finales de los años 70 (Tennent 1979). El Instituto Canadiense de Conservación (CCI) comenzó en los años 80 a realizar estudios sobre este amarillamiento, concretamente para la conservación de vidrio (Down 1984b, a). Otra desventaja de estas resinas es su alta viscosidad que, sobre todo, en estudios de consolidación de piedra, se ha relacionado con la falta de penetración. Esto ha hecho que haya estudios cuyo objetivo sea conseguir una mayor penetración a través de la modificación del método de aplicación, del incremento del tiempo de inmersión o, incluso, bajando la presión (Down, 2015:pp.105). Por último, la reversibilidad de estas resinas es muy baja, al ser éstas termoestables no pueden disolverse en ningún líquido y solo algunas mezclas de dimetilformamida con tetrahidrofurano o diclorometano con metanol y xileno eran capaces de eliminarlo. Asimismo, se ha probado también su remoción mediante el uso de enzimas o de técnicas láser, las cuales eran además bastante poco favorables para el proceso de limpieza (Scheerer et al. 2003; Madden et al. 2006).

b. Compuestos organosilicios

El uso de consolidantes compuestos por polímeros polisiloxanos es marginal en huesos, sin embargo, son esenciales para la conservación de piedra o cerámica, por lo que merece la pena tenerlos aquí en cuenta (Hansen et al. 2003; Wheeler y Goins 2005; Doehne y Price 2010; De Clercq et al. 2014; Camerini et al. 2019; Elert et al. 2022). Los describiremos brevemente a continuación y

señalaremos sus usos en la consolidación de materiales patrimoniales. Los estudios para evaluar su eficacia se tendrán en cuenta más adelante.

Al igual que sucede con los enlaces de Carbono, el enlace entre el silicio y el oxígeno (Si-O-Si), es fuerte y pueden crear largas cadenas poliméricas (Horie 1986a). Estas uniones tienen estabilidad térmica y oxidativa y además poseen una viscosidad baja. A partir de la unidad más simple, el silano SiH_4 , los H pueden sustituirse por otros elementos o grupos. Estos componentes son propensos a hidrolizarse y con el agua pueden formar enlaces de Si-OH, denominados silanol. Este tipo de alcoholes reaccionan entre sí a través de una reacción de condensación formando estos enlaces siloxanos (Si-O-Si) (Zornoza-Indart 2016). La forma de polimerización de estos compuestos requiere que para que se produzca el proceso de curado haya agua y normalmente un catalizador. Los procesos descritos anteriormente se pueden resumir con las siguientes reacciones:



Los dos componentes más utilizados en la consolidación, específicamente de material pétreo, son el metiltetrametoxisilano (MTMOS) y el tetra-etoxisilano (TEOS). Sin embargo, a la hora de nombrar estos productos, hay una variedad de nombres que pueden llevar a confusión. Wheeler and Goins, (2005) describen a los consolidantes de base alcoxisilanos como el término general para todos estos tipos de consolidantes, evitando el término genérico silano. Según estos autores, el silicato de etilo, es un término que lo emplea para referirse a los TEOS parcialmente polimerizados. Esto significa que este compuesto aparece como monómero, dímero, trímero, hasta octámero. Aunque en la bibliografía a veces el término TEOS empleado como sinónimo de silicato de etilo (Sandrolini et al. 2012).

El uso de este tipo de productos tiene ciertos problemas y limitaciones. Uno de ellos es su capacidad para de crear mayor resistencia en piedras ricas en arcilla o arenisca, pero más débiles en caliza. Horie (1986) explica que esto se debe a una evaporación rápida que impide que lleguen a reaccionar, ya que el pH alcalino inhibe las reacciones de hidrólisis. Sin embargo, Wheeler & Goins (2005) puntualizan que en el módulo de ruptura la caliza adquiere un valor más alto, lo que explica el uso extendido de estos productos en con rocas de este tipo (Grissom et al. 1999) a pesar de la incompatibilidad química (Scherer y Wheeler 2009). Los alkosiloxanos se han empleado para la consolidación de mármol, definiéndose el proceso de consolidación como el rellenado de vacíos entre los granos que ayudan a bloquear las partículas descohesionadas (Wheeler y Goins 2005, p. 9; Scherer y Wheeler 2009, pp. 3-5). Ahora bien, solo pueden unir partículas separadas a unas distancias de unos 50 μm y garantiza poca cohesión más allá de dicha distancia. Esto es debido a la retracción que experimentan, por lo que no pueden unir granos o laminas grandes como sí lo hacen otros productos como los acrílicos, la silicona o epoxi.

Por otro lado, si hay presencia de sales solubles en la piedra éstas modifican el proceso de hidrólisis y condensación de los alkosiloxanos. Por ejemplo, el NaSO disminuye considerablemente la ratio de hidrólisis y condensación mientras que el NaCl incrementa la reacción de condensación. Debido a estas modificaciones, la presencia de sales puede disminuir la capacidad cohesiva de estos consolidantes (Charola 2000; Rothert et al. 2007; Espinosa-Marzal y Scherer 2010).

c. Productos desarrollados en los últimos 20 años: nanopartículas e hidroxiapatita

Además de los productos orgánicos y organosilíceos se han desarrollado nuevos productos que se dirigen a solventar los problemas que existen en cuanto a la compatibilidad con los materiales y la mejora de las propiedades de los propios productos. En este apartado presentaremos los nuevos consolidantes utilizados: las nanocales, nanosilicatos y la hidroxiapatita.

Este tipo de productos irrumpieron con fuerza en diversos tratamientos de conservación-restauración, como son las limpiezas, las consolidaciones o las desadificaciones de materiales. Estos materiales se definen como nanoestructuras cuando presentan menos de 10^{-9}mm en una de sus tres

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

dimensiones (largo, ancho y grueso) una medida de. De esta manera, los nanomateriales pueden ser bidimensionales, monodimensionales o cerodimensionales.

La reducción de tamaño de las partículas modifica sus propiedades. Cuanto menor sea el tamaño de una partícula, el área de superficie por unidad de volumen aumenta. Esto hace que crezca la reactividad, ya que la interfase de contacto entre las partículas y el ambiente externo es mayor. En muchos casos la efectividad del tratamiento aumenta cuando las partículas son nanoestructuras con respecto a esas partículas no reducidas (llamadas *bulk*) (Baglioni et al., 2015).

Entre las nanoestructuras más utilizadas en la consolidación de material cultural están las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y de silicatos de etilo (Naitō et al.; Dei y Salvadori 2006; Ciliberto et al. 2008; López-Arce et al. 2010; Gómez-Villalba et al. 2011a; Chelazzi et al. 2013; Rodríguez-Navarro et al. 2013; Licchelli et al. 2014; Zornoza-Indart y López-Arce 2016; Sierra-Fernandez et al. 2017; Otero et al. 2017; Melita 2018; e.x. Camerini et al. 2019).

Nanosilicatos

Las nanopartículas basadas en la química del silicato se han introducido en la consolidación de patrimonio cultural más tarde (Zornoza-Indart y López-Arce 2016). Productos como el NanoEstel®, se componen de estas nanopartículas disueltas en agua, a diferencia de los productos de silicato de etilo de partículas no reducidas que están disueltos en disolventes como *White Spirit*, como el Estel 1000® o el Tegovakon®.

Las nanopartículas han sido empleadas principalmente en el campo de la construcción, empleándose como un aditivo de los cementos. Como tratamiento de consolidación se mezcló con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Abdel-Elhady y Abdel-Hafes 2018). Además, también se ha aplicado en pintura mural, en material pétreo calizo (Calia et al., 2012) y volcánico (Ban et al., 2019). Este producto sigue testándose para la consolidación de materiales pétreos ya que algunos trabajos proponen una penetración escasa en la piedra, y se plantea el uso de disolventes como el etanol para una mayor efectividad (Falchi et al., 2013).

Nanocales

Los productos inorgánicos se han empleado como consolidantes a lo largo del siglo XX, sobre todo en piedra y, más específicamente, en pintura mural y rocas calizas (Botticelli et al. 1984; Matteini y Moles 1984; Price et al. 1988). El mecanismo de endurecimiento se produce por el desarrollo de una nueva fase mineral en el interior del sistema poroso del material, similar a la composición de la piedra original. Aunque tengan propiedades similares al sustrato, se ha visto que existen algunas desventajas a medida derivadas de su uso en distintos tratamientos, entre otras, la producción de costras duras, una escasa penetración o la producción de sales solubles y crecimiento de cristales que pueden generar tensiones en los poros de los materiales tratados (Price et al. 1988; Grissom et al. 1999; Tiano et al. 2000a; Delgado Rodríguez 2010). Todo esto hizo que se sustituyesen por polímeros sintéticos en algunas ocasiones. Entre los productos inorgánicos que se empleaban, hay diferentes tipos de silicofluoruros que contienen magnesio, zinc o aluminio, así como hidróxidos de bario u oxalato de amonio.

Centrándonos en el uso de hidróxido de calcio, la lechada de cal ha sido utilizada durante bastante tiempo por su efecto aglutinante y por su capacidad de carbonatarse al estar en contacto con aire. El proceso de carbonatación se produce porque el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al contacto con CO_2 atmosférico reacciona y se transforma en CaCO_3 (Hansen et al. 2003).

No obstante, se han observado algunos inconvenientes en cuanto a su empleo, como la poca solubilidad en agua, la movilización de sales que provocan eflorescencias o una escasa penetración que puede generar un velo blanquecino en la superficie (Giorgi et al. 2000; Ambrosi et al. 2001; Daniele et al. 2008). Esto ha hecho que ciertos estudios se hayan centrado en desarrollar tratamientos que produzcan el crecimiento de nuevos cristales de calcita en el interior de los sustratos pétreos a través de mecanismos de biomineralización y el empleo de diferentes microorganismos como medio (Castanier et al. 1999; Rodríguez-Navarro et al. 2003, 2007; Nazei 2016; Jroundi et al. 2017).

Las nanopartículas en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se conocen en castellano conocidas en castellano como nanocales y preferidas en inglés como nanolime (Baglioni et al. 2015), han sido objeto de investigación desde principios de los años 2000. En ese momento, varios equipos de investigación comenzaron a sintetizar estas nanopartículas con el objetivo de mejorar los tratamientos de consolidación en piedras carbonatadas (Giorgi et al. 2000). El primer trabajo publicado sobre el uso de nanocales en pintura mural también data de este periodo, demostrando su aplicación en este campo específico (Ambrosi et al. 2001).

En los citados años se publicaron diferentes rutas de síntesis de estas nanopartículas (Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018), a la vez que se comercializan los primeros productos consolidantes de nanocales, como el Calosil®, que se empieza a comercializar en 2006 (IBZ Salzchemie GmbH & Co. KG), o el Nanorestore®, lo que hace que se multipliquen los trabajos que investigan su aplicación en materiales culturales, sobre todo, el arquitectónico (Otero et al. 2017).

Las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentan ciertas mejoras con respecto a la cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como consolidante. Entre ellas, destaca que las nanopartículas tienen mayor solubilidad en alcohol, sin crear aglomeraciones en comparación a las soluciones en agua. Esto reduce la tendencia a crear capas blanquecinas superficiales (Hansen 1995; López-Arce et al. 2010) y aumenta la penetración del consolidante (Giorgi et al. 2000).

Es cierto que hay ciertos factores que influyen en la eficacia de la consolidación de estas nanopartículas que son importantes a la hora de evaluar el tratamiento, como son el tipo de disolvente que se utilice o las condiciones ambientales (T^a , HR o disponibilidad de CO_2).

Los disolventes utilizados con las nanocales son alcoholes. Este aspecto es importante tenerlo en cuenta debido a que cuando las nanopartículas permanecen en contacto con este disolvente se producen procesos parciales de carbonatación, formándose amorfos de carbonato cálcico o polimorfos como la vaterita o la aragonita. Estos podrían transformarse a su vez en portlandita si están a las condiciones adecuadas (Rodríguez-Navarro et al. 2016a).

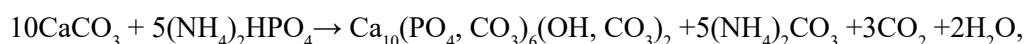
Las nanopartículas de cal se han empleado para una gran variedad de materiales como son la pintura mural, la roca caliza, los morteros aéreos o los yesos. Asimismo, se han empleado como reserva alcalina en materiales cuya degradación tiende a acidificar el pH, como son el papel, la madera o los lienzos (Poggi et al. 2010, 2014).

Hidrógeno fosfato de diamonio (DAP) : síntesis de hidroxiapatita (HAP)

La síntesis de hidroxiapatita ha sido desarrollada en trabajos biomédicos con el objetivo de elaborar un material lo más compatible posible con los huesos de los pacientes (Roeder et al. 2008; Kattimani et al. 2016; Szcześ et al. 2017). No obstante, a partir de 2011 se inicia toda una serie de trabajos que proponen la formación de este mineral como consolidante en el patrimonio cultural. Por cuestiones de compatibilidad con el material inorgánico, las primeras propuestas se realizaron sobre piedra caliza o sobre morteros (Matteini et al. 2011; Sassoni et al. 2011; Yang et al. 2011).

Sassoni et al., (2011) plantea por primera vez el uso de hidrogenofosfato de diamonio (DAP) como precursor de la formación de hidroxiapatita (HAP) basándose en algunos estudios previos sobre el uso de oxalato de amonio sobre piedra como protector (Matteini 2008). Matteini et al. (2011) también propone el uso tanto del DAP como de hidrogenofosfato de amonio.

La síntesis de la HAP puede realizarse a través de muchos procesos como la precipitación o la hidrólisis, sin embargo, muchos de ellos requieren temperaturas altas, pH extremo o procesos químicos peligrosos o tóxicos. Por ello, el uso de DAP es el más recurrente en los trabajos porque la síntesis de la HAP se puede producir bajo unas condiciones normales. Para que se llegue a obtener HAP es necesario que el DAP entre en contacto con una fuente de calcio, reaccionando como se muestra en la siguiente reacción química:



Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Donde el $\text{PO}_4^{-3} \text{OH}^-$ pueden ser parcialmente remplazados por CO_3^{-2} .

Es importante resaltar que de esta reacción la HAP es normalmente no estequiométrica y, por lo tanto, la ratio Ca/P puede ser diferente a 1,67, que es la ratio típica de la HAP estequiométrica. Además de esto, también se pueden formar otras fases intermedias dependiendo de condiciones como el grado de saturación de la disolución, la temperatura, el pH, la presencia de iones externos, entre otros aspectos (Sassoni 2018). Algunos de estos compuestos son menos estables o son solubles en agua y es esperable que finalmente se transformen en HAP.

Si observamos la bibliografía las concentraciones de DAP han variado desde 0,1M hasta 3M (eg. Sassoni et al. 2015, 2018, 2020c; Sena da Fonseca et al. 2021a). De acuerdo con Sassoni, (2018), con las concentraciones más bajas es necesario diluir una parte de CaCl_2 como fuente de calcio para impulsar la formación de HAP. A medida que se va aumentando esta concentración, hay mayores cantidades de productos de fosfato, aunque más tendencia a que se produzcan fisuras en la nueva HAP. Con concentraciones más altas se han empleado pasta de celulosa saturada con aguacal, posteriores a la consolidación con DAP, como fuente de calcio que provocan la reacción de otras fases de fosfato en HAP y eliminación del DAP que no ha reaccionado (Franzoni et al. 2015b; Sassoni et al. 2015, 2016b; Graziani et al. 2017).

Además de investigar la concentración de las disoluciones, se ha explorado el uso de otros disolventes diferentes al agua desionizada para diluir el DAP. Particularmente, se ha publicado el uso de etanol o isopropanol como alternativa para diluir el DAP y prevenir posibles fisuras en la formación de nuevo HAP (Sassoni et al. 2018). Realmente este tipo de disoluciones están dirigidas a su aplicación en mármol para crear una capa de protección ante las condiciones atmosféricas y, sobre todo, a los efectos de la lluvia ácida (Franzoni et al. 2013; Naidu y Scherer 2014; Sassoni et al. 2015; Graziani et al. 2016; Sassoni 2018).

Además, en los últimos años se ha evaluado su uso para sustratos deteriorados por la eflorescencia de sales. Según estos últimos resultados, la consolidación con DAP no pierde eficacia en de morteros de cal (Ugolotti 2021; Ugolotti et al. 2022). Asimismo, también se ha podido concluir su efectividad según el pH de la solución y el sustrato, teniendo en cuenta que los pH alcalinos pueden generar productos no deseables, como formas de fosfatos hidratadas (Ugolotti y Sassoni 2022).

Actualmente, su uso se ha extendido a otro tipo de rocas, como yesos o calizas y, también, a la pintura mural e incluso a otros materiales como el papel (Sassoni et al. 2012; Franzoni et al. 2015b; Graziani et al. 2016; Sassoni et al. 2016c; Shekofteh et al. 2019b; Defus et al. 2021a, b; e.x. Masi y Sassoni 2021). Debido a que la parte inorgánica del hueso se constituye principalmente de hidroxiapatita, en los últimos 10 años, la síntesis de este mineral como tratamiento de consolidación en material óseo ha ido aumentando como se expondrá en el siguiente capítulo.

d. Refuerzo mecánico de la adhesión / consolidación

Las sustancias que se emplean como consolidantes deben tener la capacidad de unir o enlazar entre los componentes del propio material. La unión se produce por enlaces en la interfase entre la partícula consolidante y el sustrato. Estas uniones se consiguen por medio de los siguientes mecanismos (Down, 2015: 1):

- **Adsorción:** Este mecanismo se produce cuando la unión entre el consolidante y el sustrato es por medio de las fuerzas *Van der Waals*.
- **Quemisorción:** Más fuerte que la anterior. En este caso la unión entre las partículas consolidantes y el sustrato se produce por medio de enlaces químicos.
- **Entrecruzado mecánico (Interlocking):** se produce cuando el adhesivo, tras haber penetrado por las grietas, agujeros y poros del sustrato, solidifica creando una red de tentáculos endurecidos.

La Consolidación: Fundamentos y evaluación de su eficacia

- **Interdifusión:** En esta unión las partículas del adhesivo y las del sustrato se rodean intrínsecamente produciéndose una interpenetración de las cadenas.
- **Fuerzas electroestáticas:** Las cargas positivas y negativas que hay en los materiales son las que producen la unión entre el producto y el sustrato.

Las uniones mediante resinas pueden formar enlaces muy fuertes, ya que sus largas cadenas presentan todos elementos necesarios para la unión: espacios intermoleculares de contacto, enlaces químicos, interpenetración de las cadenas o, incluso, fuerzas electroestáticas. Esto también se puede relacionar con los productos inorgánicos ya que estos deben conseguir enlaces químicos con el sustrato o crear productos estables.

La cohesión, se refiere al estado de las propias partículas del adhesivo que deben mantenerse juntas mediante enlaces químicos e intermoleculares (Barton 1991). Sin embargo, si estas fuerzas de cohesión o adhesión fallan se pueden producir rupturas graves que afectarán de alguna manera a la durabilidad del producto empleado o al propio material (Horie 1986a101; Down 2015):

- **Fallos en la adhesión del adhesivo:** Se produce una separación total entre el adhesivo y el sustrato sin producir daños.
- **Fallos en la cohesión del adhesivo:** Este fenómeno se produce cuando los enlaces internos del adhesivo son insuficientes y se rompen. No produce daños en el sustrato. Normalmente esto se puede producir por un mal envejecimiento del producto que debilita el poder de adhesión.
- **Fallos en la adhesión y cohesión del adhesivo:** En este caso se produce la separación tanto en la interfase entre el adhesivo y el sustrato como en la parte interna del adhesivo.
- **Fallos en la cohesión del sustrato:** La cohesión interna del adhesivo es más fuerte que la del propio sustrato lo que hace que pueda fracturarse antes. Este tipo de efectos se pueden producir cuando la consolidación de un material no es eficaz y el consolidante no ha penetrado lo suficiente en un material frágil. En este caso hay zonas con una cohesión más fuerte que la del propio sustrato generando más fallos en el propio material.

Parámetros y propiedades mecánicas

Antes de explicar qué tipos de ensayos mecánicos se han utilizado para evaluar la eficacia de consolidantes, conviene definir y diferenciar propiedades mecánicas que presentan los materiales. Estas propiedades son fundamentales para entender qué ensayos elegir y, después, cómo interpretar correctamente los datos obtenidos.

Las propiedades mecánicas son las que determinan el comportamiento de un material ante fuerzas que se le aplican. Diferenciaremos entre: tensión y resistencia, esfuerzo y rigidez y fragilidad y tenacidad (Commission 1992).

El peso que se aplica sobre un material se denomina *carga* en el material. El punto en el que el material se rompe con una determinada carga a este se le llama resistencia del material. Las fuerzas que se pueden aplicar sobre un material en dirección perpendicular a su mayor longitud, pueden ser fuerzas de compresión, las cuales son de empuje, o bien de tracción, es decir, fuerzas que estiran el material. La carga producida por una fuerza de compresión se denomina *carga de compresión*, mientras que hablamos de *carga de tracción* cuando se produce por fuerzas de tracción.

Cuando se aplica una de estas fuerzas hay un momento en el que los enlaces internos del material se separan. Si estas fuerzas han sido de compresión el valor de la carga que ha hecho que se rompan los enlaces se denominaría *resistencia a la compresión final* (*Ultimate compressive strenght*). De igual forma, si la carga es producida por fuerzas de tracción se denominaría *resistencia a la tracción final* (*Ultimate tensile strenght*). La medida de la resistencia a la tracción, obtenida mediante métodos

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

y máquinas diseñadas para hacer test de tracción, produce datos útiles para conocer las propiedades de los materiales .

La carga tiene unas unidades de medida de fuerza por área, por lo que las unidades de medida internacionales son Newton por metro cuadrado (N/m^2). Ante una fuerza los materiales tienden a deformarse a un valor diferente, dependiendo de sus enlaces químicos e intermoleculares. En el caso de que se necesite más fuerza para la deformación, el material tiene unos enlaces más fuertes y, por tanto, una rigidez interna mayor. Este es el caso de materiales como la cerámica, el vidrio o, incluso, la madera. De este modo, la rigidez de un material implica la resistencia de sus átomos y moléculas ante fuerzas de compresión o tracción. La medida que expone la deformación que se produce en el material se denomina tensión.

Con estos conceptos presentes, los materiales se pueden clasificar como plásticos o como elásticos. Un material es plástico cuando la deformación provocada por la tensión es irreversible, mientras que, cuando es reversible, se le denominaría elástico. La rigidez de un material se define como la resistencia que ofrece a una deformación elástica y se mediría mediante la carga necesaria para producir una tensión elástica. Asimismo, el módulo elástico es como se denomina a la rigidez de un material de manera formal. Cuando las fuerzas que se aplican sobre el material son de tracción o compresión el módulo elástico se denomina Módulo de Young (Commission 1992, p. 72).

Por otro lado, cuando un material no presenta deformaciones plásticas antes de romperse es un material frágil o quebradizo. Estos materiales son especialmente susceptibles a las fuerzas de tracción, pero son más resistentes a las fuerzas de compresión. El concepto contrario a la fragilidad sería la tenacidad, característica de materiales que se deforman con cierta plasticidad, como por ejemplo las bolsas de polietileno, las cuales son difíciles de romper. Otros materiales que no presentan comportamiento plástico también pueden ser tenaces, como la madera. Esto se debe a la estructura interna compuesta de fibras alineadas, que hace que ante una fuerza de tracción la resistencia sea cuatro veces mayor a lo largo de las fibras que si se realiza perpendicularmente a ellas. Esto es un elemento importante a tener en cuenta en el hueso, como veremos más adelante, la microestructura de este material es similar al de la madera.

Según Horie (1986b) las propiedades mecánicas dependen de la composición del adhesivo y/o del sustrato, del peso molecular, de la T_g , de la humedad y de la temperatura que haya durante el proceso de preparación.

e. Otros factores

Además de los factores anteriores, para evaluar la eficacia del consolidante hay que tener en cuenta otras variables que pueden estar determinando los resultados de los estudios. A continuación, expondremos estos otros factores que, aunque se han mencionado muchos anteriormente, no se han precisado como determinantes para medir la efectividad de la consolidación.

Interacción soluto-disolvente

Como mostrábamos anteriormente, conocer previamente las fuerzas de cohesión del consolidante (soluto) y del disolvente por separado es determinante para saber si el producto consolidante final será más o menos viscoso. De esta manera, podemos producir consolidantes que se preparan como una disolución porque el soluto y el disolvente interactúan completamente o se generan otro tipo de mezclas.

Las mezclas pueden ser homogéneas (disoluciones) o pueden ser mezclas heterogéneas (San Andrés Moya y de la Viña Ferrer 2004). En las disoluciones las partículas pueden ser iones, moléculas o agregados muy pequeños del orden de 10^{-3} - $10^{-5}\mu\text{m}$. Al contrario, en las mezclas heterogéneas las partículas son más grandes y dependiendo de su tamaño se puede diferenciar entre dispersiones y suspensiones. De hecho, muchos de los consolidantes inorgánicos que hemos expuesto anteriormente, entrarían dentro de estas categorías.

Cuando hablamos del tipo de mezcla se puede identificar, del tipo de interacción del soluto con el

disolvente y del tamaño de partícula del soluto nos estamos refiriendo a aspectos que influirán en la capacidad de penetración de los consolidantes.

El tamaño de las partículas será importante a la hora de evaluar la capacidad de penetración de los consolidantes, puesto que si el tamaño de poro es pequeño, el tipo de mezcla que se requerirá debería contener partículas pequeñas, ya que si empleamos partículas grandes éstas no podrán penetrar en el material.

Método de aplicación

La forma de aplicación del consolidante también influye en la penetración que tiene el producto en el interior del material. En la práctica, los consolidantes se pueden aplicar mediante pincel, goteo, inmersión, capilaridad o en una atmósfera al vacío.

Los métodos de aplicación mediante el pincel o el goteo producen una menor penetración. En el pincel el propio pelo de la herramienta retiene gran cantidad de consolidante y la aplicación es más puntual que con otros métodos. Franzoni et al., (2015b) estudian la influencia de los métodos de aplicación y, en concreto, exponen que a mayor número de pinceladas se produce una mayor penetración. En el goteo también hay una cantidad determinada sobre la superficie por lo que la penetración sería algo mayor que la de la aplicación por impregnación con pincel.

Los métodos que consiguen la mayor penetración son la inmersión y la capilaridad (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2012; Franzoni et al. 2015b; Otero et al. 2021). La inmersión consiste en sumergir el material en el consolidante con el objetivo que cubra toda la superficie y penetre por los poros, mientras que la capilaridad es un fenómeno superficial que se produce cuando un material poroso se introduce parcialmente en un líquido. Cuanto mayor sea la tensión superficial del líquido, este puede alcanzar una altura (h) superior al nivel externo. Además de la tensión superficial, el radio del poro también juega un papel importante, ya que, si este es menor, la altura que alcanzará el líquido será mayor (San Andrés Moya y de la Viña Ferrer 2004). Por tanto, un líquido como el agua, cuya tensión superficial es alta, puede llegar a más altura que otros líquidos cuyas fuerzas de cohesión sean menores. Del mismo modo, en un material poroso si el líquido entra por un poro cuyo radio comienza a ensanchar, este movimiento se verá frenado. Véase la siguiente fórmula para entender cómo se puede estimar la altura que alcanzará el líquido al consolidar mediante capilaridad:

$$h = \frac{2\sigma_L \cdot \cos\theta}{r \cdot \rho \cdot g}$$

σ_L = Tensión superficial

θ = Ángulo de mojado

r = radio del capilar

ρ = densidad del líquido

g = aceleración de la gravedad=9,8m/s²

Por último, una técnica que también se ha empleado para la consolidación es el vacío. Consiste en realizar el proceso de consolidación en una atmósfera con baja presión que esto hará que el líquido baje su punto de ebullición y fuerce su penetración.

Smith (2003) explica que la aplicación más eficaz de un consolidante es por capilaridad. La atmósfera de vacío se ha empleado para otro tipo de tratamientos de conservación, como los procesos de anoxia para alteraciones biológicas (Canadian Conservation Institute) y, además como método de consolidación (Kotlik 1998; Berger 2006; Milchin et al. 2016; Pummer 2016).

Concentración consolidante

La concentración del soluto en el disolvente es una variable importante en el proceso de consolidación. A mayor cantidad de soluto, más nos estamos acercando al punto de saturación de esa disolución.

Cuanto mayor sea la concentración del soluto, normalmente mayor es la viscosidad del producto. El ejemplo más claro que las resinas se usan como consolidante en concentraciones muy bajas (3-5%), mientras que si aumentamos las concentraciones éstas se emplean como adhesivo (20%). Por tanto, la capacidad de penetración de un consolidante también estará ligada a la concentración, que

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

tiene que ser lo más fluida posible proporcionando la reactividad efectiva del soluto. Por este motivo se evalúan habitualmente consolidantes con diferentes concentraciones tratando de identificar cuáles son más eficientes desde el punto de vista de la penetración (North et al. 2016; Barreda-Usó y Zalbidea-Muñoz 2020).

Condiciones externas

Los agentes externos influyen en gran medida en la eficacia del consolidante durante el proceso de consolidación. Como hemos visto anteriormente, cada uno de los productos han de ser evaluados en unas condiciones determinadas de temperatura, la humedad relativa (HR) o el pH. para saber si pueden influir en su eficacia.

Un ejemplo claro de cómo influye la temperatura en el comportamiento es el de las resinas sintéticas. Como ya hemos expuesto anteriormente la T_g es importante tenerla en cuenta, porque algunas resinas pueden estar en un estado fluido en condiciones ambientales probables en el medio ambiente. Peters (2017) propone el uso de Paraloid B82® como sustitución del Paraloid B72® para la consolidación de fósiles de Olduvai, en Tanzania, donde se alcanzan temperaturas superiores a 40 °C. La T_g del Paraloid B72® es de 40°C, por lo que es necesario emplear el otro tipo de resina acrílica cuando se dan este tipo de condiciones.

La HR(%) influye directamente en los procesos de curación de consolidantes como las nanopartículas de silicato o las de cal. La humedad relativa tiene un papel clave en el proceso de carbonatación tanto en su ratio de formación como en el tipo de polimorfos que se pueden formar. Diferentes tipos de humedades se han estudiado sistemáticamente concluyendo que la más eficiente debía estar por encima del 75%. Daniele et al. (2008) expuso que a partir de 70% la carbonatación mejora. Posteriormente, otros estudios determinaron que un porcentaje de 75% aceleraba la reacción de carbonatación y una mayor cristalinidad (López-Arce et al. 2010, 2011).

Sin embargo, resinas como el Paraloid B72® pierden eficacia de adhesión con humedades relativas altas. Debido a la insolubilidad de esta resina con el medio acuoso se produce lo que se llama “pasmado” en castellano (Koob 1986, 2009). No debe confundirse con otro fenómeno que en castellano también denominamos pasmado y que se produce cuando con los barnices se genera una rápida evaporación de un disolvente muy volátil produciendo un enfriamiento brusco y la aparición de microcraquelados en el barniz. Visualmente esto se observa porque el barniz translucido se vuelve opaco blanquecino.

En relación al pasmado de las resinas Horie (1986) plantea el uso de los términos *blooming* y *blushing*. El primero supone una separación de componentes de la misma mezcla, como por ejemplo con algunos aceites que contienen ceras llegando éstas últimas a separarse. El segundo concepto se corresponde con la absorción de agua del ambiente o del propio sustrato por parte del producto líquido. El polímero previamente disuelto precipita y forma una sustancia blanquecina. En el caso del Paraloid B72® esta situación es común, habiendo casos que en HR% aparece con una coloración blanca lechosa.

El pH también es un condicionante externo de importancia. Ya hemos visto como medios alcalinos perjudican la actuación de los productos organosilíceos, impidiendo que se produzcan las reacciones de hidrólisis (Horie, 1986: pp. 277). También un medio extremadamente básico provoca efectos adversos en el uso de DAP, ya que se forman productos de fosfato de amonio hidratado en lugar de hidroxiapatita (Ugolotti y Sassoni 2022).

La diferencia de eficacia de los diferentes productos con respecto a la humedad obliga a plantearse si es del todo correcto realizar evaluaciones de estos productos con unas condiciones ambientales similares y si no sería más conveniente evaluar cada consolidante bajo sus condiciones óptimas. Sobre todo, porque, como hemos visto, hay condiciones que favorecen o perjudican a unos y a otros y, por tanto, habría un sesgo en los resultados.

Curado

El tiempo de endurecimiento o curado también es un factor importante para medir la eficacia de

la consolidación. Anteriormente, al referirnos a los polímeros hemos hablado de diferentes formas de endurecimiento, cada una de las cuales tienen determinados tiempos de curado específicos. En las resinas que curan mediante entrecruzamiento, el tiempo de curado depende de la reactividad de ambos componentes. Mientras que, aquellas resinas que endurecen por la evaporación del disolvente dependerán de las propiedades de volatilidad y retención la mezcla con ese líquido. Cuando el Paraloid®B72 se disuelve en acetona el tiempo de curado es muy rápido, mientras que si se emplea tolueno como disolvente el proceso es más largo.

En el caso de los consolidantes a base de silicatos el tiempo de curado depende del proceso de hidrólisis y condensación. Los silicatos suelen tardar más que las nanopartículas de silicato debido a que estas últimas, al tener mayor superficie específica, son más reactivas. Algunos productos comerciales como el Tegovakon® v100 o el KSE300 endurecen después de 2-4 semanas. Por comparación, el Nanoestel® endurecería después de 3-4 días.

Las nanocales son los productos que más tardan en producir este efecto consolidante. El proceso de curación depende de la reacción de carbonatación, que, a su vez, depende de las condiciones ambientales. Según Baglioni et al (2015) el proceso de carbonatación puede completarse a los 9-10 días a una humedad relativa de 75%, temperatura en condiciones de interior y con un ambiente con una concentración de CO₂ (Natali et al. 2014a; Borsoi et al. 2016a, b; Borsoi 2017). Cambiando estas condiciones se puede demorar a 1 mes (Gómez-Villalba et al. 2011b) mientras que en otros trabajos se ha dejado este proceso de curación en 3 meses (Natali et al. 2014b). Al final depende del objetivo de cada trabajo en estudiar el proceso de carbonatación (Otero et al. 2017).

En el caso del hidrógenofosfato de diamonio, la formación en hidroxiapatita es bastante rápida si hay disponibilidad de iones de Ca⁺² (Sassoni 2018), observándose esto también con otro tipo de fosfatos (Ruiz-Agudo et al. 2017). En la mayoría de los trabajos el proceso es de 24 horas hasta que se considera que se ha formado la hidroxiapatita (eg. Sassoni et al. 2020c; Ugolotti y Sassoni 2022).

El tiempo de curado de un consolidante va a influir directamente en su eficacia. Cuanto mayor sea el tiempo de curado, más tiempo se da al consolidante con partículas más pequeñas a penetrar por el sustrato. Sin embargo, en algunas circunstancias se requiere que el consolidante actúe rápidamente como veremos en el caso de los huesos arqueológicos tratados durante la excavación. En este caso el tratamiento depende de los tiempos de la propia excavación. Esto lo diferencia de la consolidación en patrimonio inmueble, donde no es tan necesario que una curación temprana del consolidante.

3.4. Revisión de los productos consolidantes en hueso arqueológico y/o paleontológico

En los primeros momentos en los que se consolidaban los huesos los excavadores, arqueólogos, paleontólogos o preparadores elegían un producto que fuese fácil de obtener y con resultados buenos a corto plazo (Shelton y Chaney 1994). Los productos expuestos en el capítulo 3.3.2. se utilizan en este tipo de materiales que describiremos a continuación.

Resinas orgánicas

Este panorama lo expone Howie en 1984 en el congreso *Adhesives and Coatings* realizado en París (Howie 1984). Esta revisión es básica como fuente de información para conocer qué tipo de productos se empleaban desde la década de los años 30 hasta los 80. En 1994, 10 años después de la ponencia de Howie, Johnson publica una nueva revisión de consolidantes en material fósil que añade más información sobre productos que se están introduciendo en el momento (Johnson 1994). Ambos trabajos presentan enfoques diferentes. Por un lado, Howie trata de mostrar todos los tipos de productos que nos podemos encontrar entre las colecciones más antiguas, buscando que

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

su trabajo para la conservación-restauración de especímenes ya restaurados. Por su parte, Johnson expone, desde una perspectiva de los conservación-restauración, algunos criterios para seleccionar consolidantes, dirigidos a arqueólogos, de la misma manera que, en 2009, Amy Davidson y Samantha Alderson, desarrollan los fundamentos teóricos que se deben tener en cuenta en la consolidación como información para los preparadores (Davidson y Alderson 2009).

Inicialmente los productos que se empleaban en hueso venían de la tradición paleontológica de preparación de fósiles y de la restauración de antigüedades. La mayoría de ellos eran polímeros naturales como la gelatina, el Shellac o goma laca o las fórmulas con base de ceras. Algunos de estos, como el Shellac se continuaban empleando incluso en los años 80 (Brothwell 1963; Koob 1985) aunque Johnson sostiene que fue en 1963 su última utilización. Flendier Petrie en 1904 utilizaba cera siguiendo el producto que recomendaba el British Museum.

El uso de este tipo de consolidantes fue decreciendo debido a su rápido envejecimiento y propensión a crear mayor deterioro con el inicio de otros mecanismos de deterioro. En el material óseo se dejó de utilizar a partir de la segunda mitad de siglo XX (North et al. 2016), aunque se siguió utilizando en otros materiales, como en pintura o el papel (Horie 1986a).

Howie (1984) muestra que entre 1890 y 1910 proliferaron los polímeros semisintéticos, es decir, aquellos cuyos monómeros o polímeros son de origen natural pero que se polimerizan sintéticamente, como el acetato o el nitrato de celulosa, sintetizados a partir del polímero vegetal natural de celulosa. La inestabilidad del nitrato de celulosa ya comenzó a observarla Woodbury (1936), ya que la resina se volvía más frágil y con tendencia a craquelarse. Asimismo, en 1988 se realizó un estudio sobre esta resina observando que experimentaba fenómenos de contracción y amarilleamiento progresivo (Selwitz 1988). A pesar de esta inestabilidad, su disponibilidad y su fácil utilización, hace que se siga empleando más allá de la década de los años 80 (Shelton y Chaney 1994). Actualmente, siguen empleándose el nitrato de celulosa con marcas comerciales como el Imedio® o HMG®, normalmente como adhesivo (France et al. 2019).

Además del uso de semisintéticos, la obtención de tres importantes polímeros derivados del formaldehído, el fenolformaldehído y los amino-formaldehídos (urea y melamina-formaldehído) permitió iniciar la producción de polímeros totalmente sintéticos. A partir de los monómeros fenol y aldehído fórmico, se sintetizó en 1907 el fenolformaldehído, comercializado posteriormente como baquelita, el primer plástico totalmente sintetizado. En 1928 se presenta el uso de la Baquelita como consolidante en restos pleistocenos atribuidos a mastodontes, búfalos y humanos (Case 1925). Según Howie (1984), esta resina seguiría utilizándose en las décadas posteriores. En los años 30 se sigue publicando el uso de este polímero sintético (Preservation of Fossils, 1933). El uso de esta resina parece estar restringido hasta la década de los 40 debido a los numerosos problemas de irreversibilidad y generación de más deterioro debido a su alta rigidez.

Posteriormente comienza a comercializarse polímeros vinílicos, que tienen características diferentes a los productos utilizados anteriormente como, por ejemplo, el menor peso molecular que permite una mayor penetración o la disolución en agua, lo cual disminuye su toxicidad. Parece que las resinas antes comentadas tenían un efecto más de recubrimiento que lo que entenderíamos hoy en día como consolidante. Davidson, en 1932, emplea un acetato vinílico para endurecer conchas fósiles. En 1936 George Woodbury publica unos experimentos llevados a cabo en Peabody Museum con un acetal de polivinilo (Alvar®) y un acetato de polivinilo (Vilylite A®)(Woodbury 1936). En este experimento comprobó que el Alvar® proporcionaba un mayor refuerzo que el Vilylite A®, pero el primero tenía un envejecimiento que oscurecía la superficie. El Alvar fue uno de los consolidantes más utilizados entre los años 50 y 60, remplazado en los 60 por el Butvar, un butiral de polivinilo (Howie 1984).

El Butvar, sobre todo sus variantes B98 y B76, han sido empleados para la consolidación de fósiles. El Butvar 98® fue el más popular en las décadas de los 70 y 80 (Spirydowicz et al. 2001) aunque, sin embargo, como indica Howie, éste presenta problemas de falta de adhesión en fósiles piritizados y, además, parece que la penetración no era profunda y se quedaba en la superficie formando una capa brillante. Howie comenta que su uso para empezó a disminuir la consolidación de material paleontológico (Cornish y Doyle 1984), aunque, según Johnson (1995), el Butvar seguía siendo utilizado en el momento en el que publicó su revisión. Por ejemplo, en la consolidación de microfauna algún autor ha publicado el uso de esta resina como consolidante de forma relativamente reciente (Madsen 2009). Otro producto de este tipo es el Mowital B60HH® el cual se ha empleado en un estudio en el que se comparan diferentes consolidantes en hueso (Palazzo et al. 2015).

Por otro lado, el Vinylite A® parecía no ser tan útil para la consolidación de material paleontológico y arqueológico. No obstante, las resinas polivinílicas de este tipo (PVA), han sido muy empleadas tanto por arqueólogos (Sanford 2016) como por conservadores (Dowman 1967; Storch 1983). Una limitación identificada en estas resinas fue su baja temperatura de transición vítrea (Tg) en presencia de temperaturas elevadas, las cuales pueden ser fácilmente alcanzadas en entornos de almacenamiento sin control de la temperatura. (Johnson 2006).

Las emulsiones de acetato de polivinilo, conocidas comúnmente como “colas blancas”, han sido muy utilizadas. Según la bibliografía comenzaron a utilizarse por paleontólogos en 1950, siendo muy útiles para aquellas piezas extraídas del medio subacuático (Purves y Martin 1950). Purves y Martin (1950) resaltan un tratamiento de impregnación al vacío de una emulsión de PVA (Koob 1984). Sin embargo, estos consolidantes presentaban varias desventajas: un tamaño de partícula grande, un pH ácido, emisión de COVs, alta viscosidad, baja temperatura de transición vítrea y absorción de polvo (Koob 1981). Para la época de Howie (década de los ochenta) estas resinas tienen un uso continuado, aunque más tarde Johnson hace hincapié en la problemática de estas emulsiones que se hacen insolubles debido al *cross-linking* de sus cadenas poliméricas. Aun así, estas resinas tienen una larga trayectoria sobre todo en el campo de la preparación fósil donde se sigue utilizando. Chadeaux et al., (2008) analizaron la eficiencia de dos tipos de consolidantes, uno de ellos el Rhodopas, un acetato de polivinilo, sobre astas de cronología magdaleniense, concluyendo que cuando se realizaba un baño con este consolidante se conseguía una eficacia notable, aunque exponían que la durabilidad de éste habría que testarla en el futuro.

Otros polímeros empleados en los años 50 y 60 son el poliestireno, resinas alquídicas como el Glyptal y las resinas epoxídicas y poliésteres. Según Howie (1994) estos productos no tuvieron un empleo recurrente, siendo la única excepción el Glyptal, que fue ampliamente empleado en Sudáfrica y en Estados Unidos (Brink 1956). El problema principal de estos productos es su proceso de curado por polimerización que les hace no ser solubles en ningún disolvente y su alta viscosidad para ser consolidante.

Otra resina que se ha empleado para la consolidación de fósiles es el cianocrilato, cuyo uso comenzó en 1980. Es un tipo de adhesivo que se ha utilizado, sobre todo, para la adhesión de fósiles de gran tamaño (Vestergaard y Horie 1996). Estas resinas han sido muy utilizadas en la conservación de fósiles en comparación a su aplicación en otras áreas (Down, 2015:pp197). Elder (1998) resumió las principales ventajas que estos tenían, además de recomendaciones de uso, indicando que una de las propiedades más óptimas que tiene como consolidante es su baja viscosidad, pero sin embargo, es una resina totalmente irreversible (Shelton y Chaney 1994) y experimenta cambios de coloración cuando está en contacto con matrices ricas en hierro (Horie 1986a). A pesar de ello Martin et al. (1998) realiza un trabajo en el que sigue considerando el uso del cianocrilato como resina para la consolidación de material fósil.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Otro producto que se empleó de manera esporádica en las décadas de los 70 y 80 era nailon solubilizado. Este producto ya fue mencionado en la segunda edición del trabajo de Plenderleith (1934), aunque sería desestimado más tarde como consolidante (Witte 1975; Sease 1994). También en los años 80 se inició el uso de los polietilenglicoles como consolidantes para material higroscópico, sobre todo para fósiles procedentes de medio subacuático, sin embargo, ya en los 90 se observó que otro tipo de productos tenían también efectos correctos con estos materiales (Stone et al. 1990). El Cloruro de polivinilideno (PVCD) también fue empleado como consolidante de forma puntual (Lafontaine y Wood 1982).

Durante los años 60 se comienza a plantear la utilización de resinas acrílicas, coincidiendo con el auge de las limpiezas químicas con ácido acético. Esto se debe a que este tipo de resinas son resistentes a los ácidos y, además, se eliminaban fácilmente después de la limpieza química. El Bedacryl 122x, un metacrilato de poli butilo reemplazó a las resinas polivinílicas (Howie 1984). Este consolidante se utilizó para la preservación de las huellas de Laetoli, comprobándose en una intervención reciente que este consolidante se había oscurecido (The Getty Conservation Institute 1997; Agnew y Demas 1998; Musiba 2021).

Otra resina acrílica que se empleó es la emulsión Rhoplex AC-33®, que conocemos también con el nombre de Primal, la cual aportaba unos resultados estables (Feller 1966). Esta emulsión ha sido utilizada en la consolidación de material paleontológico y arqueológico (Whybrow 1985) existiendo trabajos relativamente recientes en los que se pueden seguir viendo tratamientos con esta resina sobre restos fósiles.

Otro tipo de mezclas con resinas acrílicas son las dispersiones coloidales como el Acrysol WS-24 o el Primal WS-24. Fueron muy utilizadas en material fósil (Agnew y Demas 1998) planteándose en manuales recientes como una de las opciones a utilizar como consolidante para hueso fósil (García Fortes y Flos Travieso 2008). No obstante, ya se han hecho estudios sobre su estabilidad y necesidades de reemplazarlo (Cocca et al. 2004). En material paleoantropológico se empleó un tipo de Primal (Primal AC33®) y el envejecimiento dejó una película plástica que resulta insoluble.

El Paraloid B-72® o Acryloid B-72® en Estados Unidos es una de las resinas acrílicas más empleadas en el campo de la arqueología. Desde sus primeros usos en la década de los años 80, su alta estabilidad ha hecho que se considere una de las mejores opciones en conservación de fósiles (Snow y Weisser 1984; Koob 1986; Shelton y Chaney 1994; Kres y Lovell 1995; Down et al. 1996; Davidson y Alderson 2009; López-Polín et al. 2010, 2017; Davidson y Brown 2012; López-Polín 2012; Reggiani y Ghezzi 2015). No solo son los conservadores-restauradores quienes lo emplean, sino también los propios arqueólogos (White et al. 2010; Clarke 2019). Esta es la resina que más ampliamente se emplea en la actualidad sobre el material arqueológico y paleontológico (Daura et al., 2017; Davidson and Brown, 2012; Gómez Merino et al., n.d.; López-Polín et al., 2008; Ortega et al., 2009; Pasies Oviedo, 2014; Rosas González et al., 2005; Roubach, 2015; Roubach et al., 2014).

Su estabilidad y rápida evaporación del disolvente permite trabajar incluso en la propia excavación. En muchos casos, el proceso de levantamiento de los restos puede comprometer la preservación de estos, por lo que se puede realizar un tratamiento de consolidación *in situ* sin requerir un tiempo elevado para su proceso de curado (Russell y Strilisky 2017). No obstante, la incompatibilidad de esta resina con agua hace que no se pueda utilizar en contextos arqueológicos húmedos. Asimismo, su baja T_g (Down et al. 1996; Peters 2017) o el efecto que tiene de pasmado con humedad relativa alta (Koob 2009) ha hecho que en ocasiones se sustituya por otro tipo de resinas como el Paraloid B-44®.

En 2009, se publicó otro tipo de producto para consolidar materiales fósiles cretácicos. En este caso se empleó Conservare OH 100®, un alcoxisilano que dotaba de resistencia el material sin consolidar

la matriz de arenisca (Bisulca et al. 2009). Sin embargo, no hay más referencias sobre el uso de este consolidante. Su proceso de curación es lento, de unos 3 meses, además el tratamiento es irreversible y el propio autor expone la necesidad de entender cómo el Conservare OH 100® actúa sobre el hueso fósil (North et al. 2016).

Los silicatos de etilo se han empleado de manera puntual como consolidantes de hueso fósil y hay pocas referencias sobre su uso (Gea Garcia et al. 2003; Martín Castellano y Pozo Canales 2016; Peng et al. 2020).

En 2011, Chaumat et al. realizan consolidaciones en huesos envejecidos artificialmente con ácido azelaico para evaluar su efectividad en huesos húmedos, buscando que sustitutos para los polienglicoles, muy utilizados en material fósil sumergido (Stone et al. 1990; De La Cruz Baltazar 2014; Buendia Ortuño 2016).

Nanocales

La creciente preocupación por la compatibilidad de los productos que se introducen en los materiales que se están consolidando hace que haya publicaciones aisladas que intentan evaluar la eficacia de los consolidantes más afines con la naturaleza del hueso. La hidroxiapatita es el componente principal de la parte inorgánica del hueso, así, se ha experimentado con hidroxiapatita y también con nanopartículas de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Natali et al., (2014) estudian el proceso de carbonatación que se produce al introducir nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en huesos procedentes de las reliquias medievales de San Clemente en la iglesia *San Vittore Martire* (Milán, Italia). Observan que se produce aragonito, un polimorfo de carbonato de calcio, debido a una carbonatación lenta por la presencia de colágeno. Esta carbonatación parece dar como resultado unas superficies menos pulverulentas. Ahora bien, faltarían más estudios que lo certificaran como un método eficaz para consolidar material fósil cuyo nivel de colágeno es muy bajo o inexistente, aunque Natali et al. (2014) afirman que la cristalización de aragonito no tendría que tener relación con la ausencia de colágeno (Natali et al., 2014 a partir de los estudios de Gomez-Villalba et al., 2012;). Desde la publicación de este trabajo no han proliferado estudios que profundicen en el uso de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en hueso, pudiéndose mencionar solamente un trabajo sobre la consolidación puntual de un fragmento de hueso humano (Montilla Jiménez 2016).

Palazzo et al., (2014) comparan la eficacia los dos productos comerciales a base de nanopartículas con Paraloid B72® y Mowital B60HH® sobre huesos actuales envejecidos artificialmente. Consideran que los resultados mecánicos son buenos, aunque ven un inconveniente importante en cuanto al mayor número de aplicaciones que requiere el tratamiento con nanocales comparado con los otros productos evaluados.

Síntesis de hidroxiapatita

Con el material óseo se han realizado algunas aproximaciones empleando hidroxiapatita como consolidante (Campbell 2013). La primera referencia que hay sobre el uso de HAP en hueso arqueológico es en una Tesis Doctoral de la Universidad de Edimburgo (Campbell 2013). En este caso, la intención es crear una suspensión de nanopartículas de HAP a partir de fosfato de calcio hidratado ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y polietilenglicol (PEG) (Tseng et al. 2009). Es cierto que el proceso de preparación requiere temperatura elevada, llegando a 900°C , y esto, junto con unos resultados no muy concluyentes, hace que no se haya vuelto a probar este tipo de nanopartículas de HAP en suspensión.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

En 2014 se publicó un primer artículo sobre la hidroxiapatita en reliquias de hueso siendo, según los autores, un consolidante prometedor para este tipo de materiales (Yang et al. 2016). En 2016, se publica otro artículo en el que se compara el uso de la hidroxiapatita con acrílicos como el Paraloid y el Acrysol (North et al. 2016). Posteriormente, se presenta el uso de hidroxiapatita para marfil arqueológico procedente de las ruinas de Jinsha (1200-650 a.C.) (Gong et al. 2018), concluyéndose que, al igual que proponen Yang et al, (2016), las nanopartículas de HAP son productos prometedores para la consolidación de estos materiales.

En 2016 North et al. publican en *Studies in conservation* la propuesta de sintetizar hidroxiapatita en el hueso como tratamiento de consolidación. En este caso, se usa DAP como precursor de fosfato preparado a tres concentraciones diferentes 0,5M, 1M y 2M. La fuente de calcio es el propio mineral que contenga el hueso. En este estudio se observó el cambio que producían los diferentes tratamientos con DAP. Se remarcó también que la presencia de magnesio en los huesos produce cristales de fosfato de magnesio e inhiben la formación de HAP, como ya se había visto en investigaciones previas (Sassoni et al. 2015, 2016b, a). Además, se plantea la idea de introducir previamente a la consolidación con DAP un tratamiento con nanopartículas de hidróxido de calcio, de esta manera, los fosfatos tienen el suficiente contenido en calcio para fomentar la formación de HAP.

Unos días después de la presentación de este trabajo, se publicó un nuevo estudio en el que, justamente, se utilizaba una suspensión de hidróxido de calcio previa a un tratamiento con hidrogenofosfato de diamonio (Yang et al. 2016). Es importante resaltar que, en este caso, los huesos no eran arqueológicos sino huesos actuales envejecidos artificialmente. A pesar de ello, se veía una mejora en las propiedades mecánicas en los huesos tratados.

En 2018 se presenta un estudio sobre muestras de marfil arqueológico consolidadas en una solución de HAP coloidal (Gong et al. 2018). Los resultados mostraron que se formaba una capa superficial bastante resistente en las muestras de marfil.

Al año siguiente se realiza un estudio más completo sobre la eficacia de la consolidación con DAP, añadiendo la evaluación de material paleogenético tras el tratamiento. En este trabajo se compara un tratamiento con DAP solo en una solución acuosa 1M y esta solución aplicada tras un tratamiento con nanopartículas de hidróxido de calcio (con una diferencia de una semana). Salvatore et al. (2019) concluyen que el primer tratamiento solo con DAP puede funcionar con huesos con una porosidad baja, sin embargo, si el hueso tiene una alta porosidad, el mejor tratamiento es combinarlo con la consolidación con nanocales.

Siguiendo esta línea de combinar los tratamientos de nanocales y DAP, Porpora et al. (2022) evalúan el tratamiento de HAP y valoran si puede afectar a dataciones por radiocarbono. En este caso, proponen la aplicación de una suspensión de nanopartículas de HAP, una dispersión de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 1M de DAP en agua desionizada mediante pinceladas alternadas. Los resultados, al igual que los de Salvatore y colaboradores, muestran una mejora en la consolidación del material, incrementando la homogeneidad y la dureza. Asimismo, los análisis de radiocarbono demostraron que el tratamiento no afectaría a los resultados de las dataciones.

Combinación DAP con producto orgánico

Por último, ha habido algunos trabajos que han combinado el DAP con materiales orgánicos. Nesser et al., (2020) proponen el uso de fluido de cuerpo simulado y gelatina, estos en combinación a DAP forman de manera mayoritaria HAP, aunque más con gelatina que con el fluido. Con este último, exponen la cristalización de fosfato de osteocalcio.

Li & Xu, (2022) evalúan el uso de una solución de HAP y colágeno sintetizado para consolidar placas de tortuga. Esta mezcla comparada con la solución de HAP por sí sola y el tratamiento de nanocalos y DAP parece ser la más apropiada, sobre todo porque reportan que el tratamiento no cambia el color de las muestras o la porosidad.

Otros productos

Otras propuestas de consolidación de huesos más aisladas están relacionadas con el uso de sulfatos de calcio hidratados (Liu et al. 2021) o de la bioconsolidación (Marín-Ortega et al. 2022), aunque este último trabajo está más orientado a la optimización del tratamiento más que una evaluación de su eficacia. Recientemente, se ha propuesto la consolidación de huesos arqueológico procedentes de la secuencia Magdalenense de la Cueva de Coímbre (Asturias, España) con un polímero, polisulfonas con un compuesto inorgánico, ZnO (Moradienayat et al. 2023).

En resumen, los productos orgánicos siguen siendo los más empleados como consolidantes sobre material fósil. La resina acrílica Paraloid® B-72 es la más empleada en tanto en los yacimientos como en el laboratorio para consolidar restos óseos. Es curioso observar que los consolidantes, como las nanopartículas o la hidroxiapatita, han tenido menos repercusión en este tipo de materiales (North et al. 2016) que en otros como los materiales pétreos, donde se han sustituido totalmente los productos orgánicos como consolidantes debido a su falta de compatibilidad con el comportamiento físico químico de la piedra (Wheeler y Goins 2005; Doehne y Price 2010). Por el momento, el uso de estos nuevos productos no se ha extendido en los tratamientos de consolidación de material óseo procedentes de yacimientos arqueológicos y paleontológicos.

En la bibliografía actual el uso de hidroxiapatita se muestra como lo más habitual en los últimos trabajos. Como ya hemos comentado, la composición química similar al hueso hace que se presente como el consolidante más compatible con este material. Esto muestra la confusión que se genera en la investigación de la conservación de este tipo de materiales ya que en trabajos de disciplinas diferentes se muestran realidades totalmente distintas.

3. 5. Evaluación de la eficacia de la consolidación: penetración y propiedades mecánicas

En este apartado describimos cómo se ha evaluado tanto la penetración como las propiedades mecánicas en los tratamientos de consolidación sobre piedra. Estos, posteriormente, veremos que también se han utilizado para hueso (actual) y hueso arqueológico.

3.5.1. Evaluación de la eficacia en material pétreo

a Evaluación de la penetración

Como ya hemos comentado, la consolidación es un tratamiento que requiere la penetración del producto en el interior de un material que está poco cohesionado. Para garantizar una buena penetración, el consolidante debería poseer las siguientes características de forma ideal:

- Solutos de tamaño pequeño. Esto puede traducirse en un peso molecular bajo y un tamaño de partícula pequeño, que permitan la entrada del soluto por los poros más pequeños. Además, cuanto menor es el tamaño del soluto, mayor será la reactividad lo que hace que hará que sea más eficaz durante el proceso de curado.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Buena interacción con el disolvente. Si se trata de una disolución, será bueno que las fuerzas de cohesión del soluto y el disolvente sean similares. O, si estamos ante una dispersión o una suspensión, será importante que las partículas sean estables en la disolución. Esto favorece que la viscosidad sea baja para permitir fluidez en el interior de los capilares o poros.
- El disolvente idealmente debería tener una capacidad de mojado alta, es decir, con un ángulo de contacto menor de 90°. Pero, además, debería tener una volatilidad baja que permita una mayor actuación del consolidante sin que éste se evapore muy rápido. Igualmente, la evaporación también provoca un efecto de fuerza de atracción del consolidante hacia la superficie, es decir, aunque penetre el consolidante puede retroceder. Este efecto lo anuncio por primera vez (Domalowski 1969; Hansen et al. 1993; Schniewind y Eastman 1994; Borsoi et al. 2016c).

Además, todos estos parámetros también se describen en la ecuación de Washburn (Washburn 1921):

$$L = \sqrt{\frac{\gamma r \cos \theta t}{2\eta}}$$

En el que L es la penetración del producto, γ es la tensión superficial, r es el radio de los poros del material, θ ángulo de contacto del líquido, t el tiempo de actuación y η es la viscosidad del consolidante. Esta ecuación es un resumen de todo lo que hemos comentado anteriormente y se ha utilizado en algunos trabajos que evaluaban la consolidación (Tuduce Trăistaru et al. 2013; Stahmann et al. 2022). Esta ecuación es en la que se basará la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio (Rootare 1970; León Y León 1998) y también se ha expuesto en los trabajos de consolidación (Karatasios et al. 2009; Cataldi et al. 2015).

En la *praxis* un consolidante no presenta todas las características que lo hacen más eficaz e, incluso, algunas de ellas aparecen en productos altamente tóxicos que implican, por tanto, posibles problemas para la salud que deben considerarse antes de emplear los productos. Es el caso de los disolventes que tienen un tiempo de retención alto, como el tolueno o xileno (Horie, 1986: pp. 78). Por tanto, es necesario evaluar los diferentes consolidantes que se han utilizado y los que se están proponiendo.

Como la penetración es una propiedad muy importante para garantizar la eficacia de un consolidante, se han propuesto métodos muy dispares para su evaluación, desde análisis macroscópicos hasta la utilización de altos aumentos para detectar la penetración del producto dentro del material.

Los trabajos sobre la consolidación de material pétreo son los más abundantes en la bibliografía sobre consolidantes y gracias a su desarrollo se han planteado y evaluado métodos para determinar cuánta penetración tenía el consolidante utilizado. En el año 2000, Leroux et al. realizan una revisión de los métodos que se han utilizado para medir la penetración de los consolidantes en material pétreo. Estos autores dividen los métodos en cuatro grandes grupos: detención directa, detención indirecta, medida directa del efecto consolidante como función de la profundidad y medida indirecta del efecto consolidante como función de la profundidad. Más adelante Casadio y Toniolo (2004) realizan otra revisión de los métodos de evaluación de la penetración de consolidantes en piedra y dividen los métodos en dos grupos: métodos directos e indirectos. Hay que destacar que entre estos dos trabajos se describe un mismo método en dos grupos diferentes, por ejemplo, el uso de la tinción para Leroux et al., (2000) pertenece al grupo de métodos directos, mientras que, para Casadio y Toniolo (2004), es un método indirecto.

En este trabajo, dividiremos los métodos en directos e indirectos, siguiendo una aproximación similar a la propuesta por Casadio y Toniolo, pero incluyendo las tinciones en métodos directos si se tiñe directamente la zona consolidada.

Métodos directos

Los métodos directos son aquellos que identifican el producto a través de análisis químicos u observando los cambios de coloración producidos por la tinción de los consolidantes con colorantes o con tintas que bajo radiación ultravioleta (UV) tienen efectos fluorescentes.

Las técnicas UV se utilizan desde los años 80 para la caracterización de productos de unión en pinturas (Wolbers y Landrey 1987) o la evaluación de la distribución de hidrofugantes (Golikov y Zharikova 1990). En 1995, se muestra la identificación de dos consolidantes en papel utilizando microscopía de fluorescencia (Ream 1995). Los métodos que utilizan los UV han seguido desarrollándose hasta nuestros días, sobre todo con metodologías que consisten en mezclar el consolidante con partículas que bajo luz UV emitan fluorescencia (Chandler et al. 2005; Borsoi et al. 2016c). En otros estudios para evaluar la penetración de nanopartículas de carbonato cálcico, se emplea lo que denominan *quantum* (nanopartículas) de ZnO (Becerra et al. 2019). Otros de estos productos que bajo luz ultravioleta son fluorescentes y que permiten observar el alcance de la penetración (Zucker et al. 2011) son productos como la Rhodamina B, que se ha empleado para evaluar la capacidad de diferentes consolidantes, sobre todo en sustrato pétreo (Barreda-Usó y Zalbidea-Muñoz 2020).

Algunos estudios aprovechan los indicadores de pH como la fenolftaleína para detectar de la presencia del consolidante. La fenolftaleína es transparente en un pH neutro y adquiere un color rosa intenso cuando se encuentra en ambientes alcalinos. En las consolidaciones con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el pH de la mezcla es básico y esto hace que la fenolftaleína adquiera el color rosáceo en el interior de las muestras consolidadas, lo que permite identificar visualmente la penetración del consolidante (Borsoi et al. 2016c, 2017b; Camerini et al. 2019).

Otros métodos consisten en observaciones a simple vista de la penetración del consolidante. Kumar y Ginell (1997) evalúan la penetración de 10 tipos de consolidantes, orgánicos y alkosilanos, sobre roca caliza a través de la impregnación de vapor en yodo a las muestras ya consolidadas. Las zonas consolidadas se tiñen de color amarillo y visualmente se puede observar la penetración de los consolidantes. Esta técnica se ha seguido utilizando, por ejemplo, para la detección de la penetración de consolidantes en madera (Wolbers y Landrey 1987).

Por otro lado, las técnicas que permiten evaluar la penetración de consolidantes químicamente han sido bastante utilizadas. El análisis mediante microscopio electrónico de barrido (MEB, SEM en inglés) es uno de los que se comenzaron a emplear para detectar el consolidante en el interior (Hatchfield y Koestler 1987; Grissom et al. 1999), aunque también se utilizan lupas binoculares para observar directamente el producto depositado sin necesidad de ningún indicador (Borsoi et al. 2016a, c), pero esto último, sobre todo, está enfocado a observar el retroceso de partículas como las nanocales.

Las técnicas espectroscópicas también se han empleado para la evaluación de la penetración de consolidantes (Ropret et al. 2017). En 1985 se realizaron *cores* de varios monumentos ingleses que habían sido consolidados con Brethane, un alkosilano, y fueron analizados mediante espectroscopia IR y FTIR señalando que era posible detectar el producto. Este producto podía llegar a una profundidad de 80mm en la piedra (Butlin 1991; Butlin et al. 1995). Más adelante, también con material pétreo, se han utilizado técnicas espectroscópicas para evaluar la penetración, como el FTIR-ATR (Casadio y Toniolo 2004) o el Raman (Conti et al. 2010). Estas técnicas han proporcionado datos prometedores sobre todo para valorar la penetración de la consolidación de madera (Jensen et al. 1992; Ohlidalová et al. 2006; Conti et al. 2011; Timar et al. 2011; Ropret et al. 2017).

Por otro lado, algunos estudios han empleado la tomografía de neutrones para evaluar la eficacia, basándose en la penetración, de los consolidantes. Prudêncio et al. (2012) identifican Paraloid® B72 en el interior de cerámica vidriada consolidada, además, comparan dos métodos de aplicación: impregnación e inmersión.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Además de estas técnicas, también se han sugerido otras como la resonancia magnética nuclear (RMN, NMR en inglés) para observar la estructura y la consolidación de madera sumergida en agua (Gómez-Villalba et al. 2011a; Kučerová 2012). Esta técnica permite visualizar la presencia y distribución del núcleo de H del agua, permitiendo por tanto que al sumergir la muestra consolidada en agua se vean las partes que se han quedado sin consolidar (Borgia et al. 2003).

Métodos indirectos

Entre los métodos indirectos para evaluar la penetración de consolidantes, encontramos trabajos pioneros como el de Domalowski y Lewin (1997) que aprovechan la resistencia de las resinas poliméricas a los ácidos y exponen muestras consolidadas en HCl asumiendo que la parte insoluble es la parte a la que ha llegado el polímero (Domalowski y Lehmann 1972). Este método tan aproximado solo es eficaz en rocas calizas y, además, no se sabía qué proporción de consolidante era necesaria para que la piedra fuera insoluble al ácido, por lo que no se podía estar seguro de si la parte consolidada era verdaderamente la que quedaba registrada.

Los alkosilanos o los consolidantes de hidroxiapatita producen cambios de color inmediatamente después de la consolidación en el material pétreo. Sin embargo, a medida que se produce su proceso de curado, el cambio de color se va haciendo menos perceptible. Una manera de detectar a presencia de alkosilanos es aprovechando su propiedad hidrofugante (Franzoni et al. 2015a; Sassoni et al. 2016b), como se ha hecho en estudios con piedra. Cuando la piedra absorbe agua, se oscurecen las partes no consolidadas, lo que permite medir la profundidad de la penetración a simple vista. Con este método se ha comparado el alcance de estos consolidantes dependiendo de los métodos de aplicación (inmersión, por papetas, capilaridad) (Sassoni et al. 2016b).

Rodríguez-Gordillo et al. (2000) proponen un método de evaluación de la penetración basado en la capacidad hidrorrepelente que tienen las resinas poliméricas. Teniendo en cuenta esto miden el ángulo de mojado como función de la penetración del consolidante.

Otros métodos indirectos es el uso de ultrasonidos para el estudio de zonas que hayan sido consolidadas, basándose en que las zonas tratadas tienen mayor densidad y por tanto, la velocidad de los ultrasonidos será más rápida que en zonas que no se hayan consolidado (Delgado-Rodriguez y Costa 1994; Leroux et al. 2000; Gómez-Villalba et al. 2011b; Zornoza-Indart 2016).

En otros trabajos se ha utilizado la cromatografía de iones para calcular iones solubles de fosfato en una distribución de DAP en roca caliza porosa (Graziani et al. 2017).

Por último, queremos remarcar que existen otras técnicas que también se han utilizado para evaluar la penetración a través de la resistencia de los materiales, como muestran Leroux et al., (2000). Al ser el eje central del capítulo siguiente sobre ensayos mecánicos, estas técnicas se verán a continuación.

b. Evaluación de las propiedades mecánicas

Además de la penetración, un aspecto clave para valorar la eficacia de los tratamientos de consolidación, es saber cómo han modificado las propiedades mecánicas.

Entre los métodos utilizados para observar las propiedades mecánicas de tratamientos de adhesión y consolidación en conservación-restauración podemos mencionar las pruebas de tracción, compresión y dureza. En la bibliografía, sobre todo en la antigua, los ensayos se mezclan entre aquellos que quieren medir la resistencia de los adhesivos y de los que se utilizan como consolidantes (Bradley 1984; Down 1984a; Koob 1986).

En los años 80 comienza a haber varios trabajos que emplean métodos para testar la resistencia de adhesivos basados en polímeros sintéticos. Wittmann & Prim, (1983), recogieron muestras del interior o core de diferentes láminas de piedra a distintas profundidades y sometieron cada una de las muestras a un test de resistencia a la flexión. Este método se siguió para la evaluación de consolidantes en piedra (Sattler y Snethlage 1988), sin embargo, tiene un hándicap principal ya

que el *core* requiere tener un diámetro de 5-10cm, algo poco adecuado en el estudio de muchos monumentos históricos (Leroux et al. 2000).

Por su parte, Bradley (1984) propuso varios test para medir las propiedades mecánicas de adhesivos y consolidantes aplicados al campo de la conservación-restauración. Propone varias pruebas estandarizadas y distingue entre los que se deberían aplicar para evaluar un adhesivo y aquellos que se utilizarían para la evaluación de consolidantes. Según esta autora, los cambios en la resistencia después de una consolidación podrían analizarse utilizando test de compresión o midiendo el cambio de módulo elástico que se podría determinar mediante lo que llama jaula de tres puntos (*three-point-bend-cage*), es decir, un test de flexión. En el mismo foro, Schniewind y Kronkright (1984) proponen un método basado en el de los tres puntos propuesto por Bradley, al que ellos se refieren como test de flexión estático.

Este tipo de prueba de flexión sigue utilizándose para testar la eficacia de consolidantes, sobre todo de morteros. Toniolo et al., (2011) proponen un test de flexión de 4 puntos, en vez de 3 como los que hemos visto anteriormente. Según estos autores estos experimentos pueden reproducirse y ser repetibles si se puede obtener una muestra homogénea como los morteros (Paridisi et al. 2008). Los test de flexión se han realizado con otros materiales como la madera utilizando el test 3 puntos de flexión (Tahira et al. 2017), al igual que el test de compresión que se ha seguido utilizando como método de evaluación de propiedades mecánicas.

No obstante, otros autores como Sassoni, Graziani, & Franzoni (2016b) cuestionan la validez de los ensayos de compresión porque consideran que el incremento de la resistencia a fuerzas de compresión no es un indicador significativo de la cohesión del material pétreo. Así, estos autores proponen que los ensayos de tracción son los más eficaces para evaluar la descohesión interna y lo usan para evaluar la influencia de métodos de aplicación o la eficacia de productos como la hidroxiapatita para consolidar material pétreo (Sassoni et al. 2011, 2016a, b; Franzoni et al. 2015b, a). Se debe señalar que, otros autores, utilizan un tipo de ensayo de tracción, el Brazil Test, el cual requiere que las muestras sean cilíndricas (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2006; Samarkin et al. 2022), lo que puede ser un hándicap dependiendo del material analizado.

Además de estos test, las propiedades mecánicas de materiales consolidados se han evaluado mediante otra técnica microdestructiva, la resistencia al *drilling*. Este método se describe en Leroux et al. (2000) como como una metodología que durante los años 90 se consideró óptima para analizar la eficacia de la consolidación en función de la profundidad en sustrato pétreo (Tiano et al. 2000a, b). A partir de estos trabajos se desarrolló un sistema de medida de las fuerzas *drilling* que aportaba buenos resultados y, además, es equipo es portable, lo que permitía realizar las evaluaciones *in situ*, lo cual es una ventaja importante para analizar bienes de tipo inmueble. De esta manera, proliferaron trabajos que utilizaban esta técnica para evaluar diferentes productos como consolidante en piedra, comparando entre resinas acrílicas, epoxi y etil silicato (Delgado Rodrigues et al. 2002, 2017; Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2004; Delgado Rodrigues 2010). En estos trabajos se observa la poca penetrabilidad de las resinas orgánicas, pero, en referencia a las propiedades mecánicas, éstas tienen una mayor eficiencia que los silicatos de etilo.

Además de comparar entre productos, los ensayos mecánicos, también se han utilizado para evaluar la consolidación según los métodos de aplicación, observándose que el método de absorción por capilaridad es claramente mayor a otros métodos como la inmersión o la pincelada (Pinto y Rodrigues 2008). Pero la conclusión a la que llegan es la gran dependencia que hay entre la cantidad de producto absorbido y la porosidad de las muestras, en su caso, piedras carbonatadas. En estos trabajos se expone que hay una determinada porosidad (18%) por debajo de la cual el material no es capaz de absorber el producto (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2012). La absorción de agua se ha seguido utilizando para evaluar la consolidación de nuevos productos como las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en estructuras de caliza (Campbell et al. 2011; Campbell 2013; Al-omary et al. 2018). No obstante, hay que remarcar que esta técnica se ha usado extensamente en material pétreo, pero las referencias para evaluar la consolidación entre otros materiales son escasas (eg. Costa et al. 2015, 2017; Delgado Rodrigues y Costa 2016).

Además de test que permiten evaluar el material a cierta profundidad, hay otro grupo de ensayos

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

utilizados para analizar la superficie del material. Un ejemplo muy utilizado es el test conocido como *Scotch tape test* o *peeling test* (Drdácký et al. 2012, 2015) que fue aplicado en conservación para evaluar la cohesión de las pinturas murales, los morteros o estucos desde la década de los años 70 con los trabajos de Mora y Torracca (Costa et al. 2017). Estos test evalúan la cohesión de las partículas de una manera sencilla y puede, incluso, realizarse *in situ*, adaptándose a la norma ASTM 4214-97 “Standard Test Methods for Evaluating the Degree of Chalking of Exterior Paint Films”. La cohesión se mide aplicando a la superficie una tira adhesiva de doble cara que previamente se ha pesado y que, posteriormente, se separa de la superficie (Drdácký et al. 2012; Otero y Charola 2021). Dependiendo de la cantidad de material desprendido, evaluado pesando las tiras, se analiza el nivel de cohesión. Estos test han sido ampliamente utilizados debido a la gran facilidad inherente a la toma de datos y posibilidad de evaluar el material *in situ* (Ruffolo et al. 2014; Drdácký y Slížková 2015; e.x. Otero et al. 2021; Masi y Sassoni 2021).

Otro tipo de ensayos para evaluar las propiedades mecánicas de la superficie se basan en la indentación con medidas y presión conocidas sobre el material, de tal manera que se puede evaluar la resistencia del material. Un ejemplo son los test *scratching*, a través de la abrasión mediante pinceles metálicos (Camerini et al. 2019), según recomienda la norma RILEMIV.1, que según el tipo de estría que deje se pueden extraer datos de la resistencia mecánica del material (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2012; Delgado Rodrigues y Ferreira Pinto 2019; Samarkin et al. 2022).

También se ha usado el test de dureza Leeb, que consiste en evaluar el impacto de una bola de acero sobre el material. Esta técnica se realiza con equipos conocidos como Equotip (Proceq), siendo la toma de datos también sencilla y, además, bastante rápida (Pérez Ema et al. 2013; Wedekind et al. 2016; Zornoza-Indart y López-Arce 2016).

Otro tipo de examen son aquellos que miden la dureza mediante la realización de una indentación estática sobre el material. Dependiendo de la forma geométrica del indentador se pueden distinguir varios, entre ellos, el test de dureza Knoop (Indentación romboidal), Vickers (Indentación cuadrada) y Rockwell (Indentación esférica). De tal manera que, teniendo en cuenta la penetración del indentador que provoca una deformación plástica, se extraen datos numéricos sobre la resistencia del material. Entre los test de microindentación los más utilizados en la evaluación de las propiedades mecánicas de consolidantes son Vickers (Pondelak et al. 2017; Gemelli et al. 2021) y Knoop (Ugolotti y Sassoni 2022). Además, hay tests que se basan en la nanoindentación con indentadores Berkovich (impronta triangular), el cual registra todo el proceso de indentación obteniendo datos de deformación que permiten considerar los comportamientos viscoelásticos del material (Kaszowska et al. 2019; Tiennot et al. 2020; Han et al. 2022; Łukomski et al. 2022).

Finalmente, otra técnica que también se ha empleado es la velocidad de ultrasonidos, que permite observar si la estructura interna ha cambiado, con lo cual, además de servir para caracterizar los deterioros, puede servir para ver si hay cambios provocados por la consolidación. Como hemos comentado anteriormente, cuanto mayor densidad haya en la estructura consolidada más velocidad de transmisión habrá (Delgado-Rodrigues y Costa 1994). Esta técnica es la base en algunos estudios para obtener el Módulo dinámico elástico a partir de la velocidad del pulso de ultrasonidos (Franzoni et al. 2015b, a; Arizzi et al. 2015; Sassoni et al. 2016a; Shekofteh et al. 2019a). Asimismo esta se ha empleado conjuntamente a otros métodos como el test de flexión de tres puntos o a la resistencia de tracción (Ban et al. 2019) o a la vez que métodos físicos de absorción de agua (Pozo-Antonio et al. 2019).

3.5.2. Evaluación de la consolidación en hueso arqueológico y paleontológico

Previamente hemos descrito cómo se han evaluado los efectos de los consolidantes y los trabajos más relevantes que se refieren a su eficacia. Es cierto que la mayoría de los trabajos se han centrado en la consolidación de material pétreo, ya sea de monumentos o de morteros. No obstante, en este apartado vamos a mostrar los escasos trabajos que tratan la evaluación de la eficacia de consolidantes

en material fósil. Centrándonos en la organización que hemos adoptado anteriormente sobre el estudio de la penetración y las propiedades mecánicas (Capítulo 3.4.1).

A diferencia de las referencias sobre material pétreo, la bibliografía sobre la evaluación de la eficacia de tratamientos de consolidación en material óseo es poco numerosa. En su mayoría se han centrado en caracterizar los productos consolidantes sobre hueso en el caso de los productos novedosos (Chaumat et al. 2011; Natali et al. 2014b; Montilla Jiménez 2016). Por otro lado, los estudios sobre consolidantes en material arqueológico y paleontológico se han centrado en muchos casos en valorar los obstáculos que puede generar para el desarrollo de estudios científicos, ya sean tafonómicos (Fernández-Jalvo y Marin Monfort 2008), sobre la detección de material genético (Eklund 2007; Eklund y Thomas 2010), sobre la presencia de isótopos estables (Brock et al., 2012; Christine et al., 2018; Moore et al., 1989; StepHan, 2000; Takahashi et al., 2002) o sobre la posible interferencia para la datación de ^{14}C (Law et al. 1991; Brock et al. 2012). No obstante, estos estudios se han centrado en consolidantes orgánicos, pero no en el uso consolidantes inorgánicos como las nanocales o el DAP.

a. Evaluación de la penetración

Como hemos comentado, es escasa la información sobre métodos cuyo objetivo principal sea la evaluación de la penetración de consolidantes en material óseo. A pesar de que en los trabajos generales sobre consolidantes se especifica la necesidad de que exista una alta penetración, parece que los estudios para evaluar esta propiedad no han llegado a proliferar.

Kres y Lovell (1995) tienen en cuenta la evaluación de la penetración entre sus objetivos para comparar cuatro consolidantes: Butvar B-98, Rhoplex AC-33, Acryloid B-72 y Acrysol WS-24. Sin embargo, en este trabajo no se emplea realmente ningún método objetivo para evaluar la penetración y se basan en la examinación visual de las muestras, aportando datos de cómo quedaba la superficie del hueso después de la consolidación.

Posteriormente, Brown (2002) realiza un experimento cuyo objetivo principal es observar la penetración del consolidante teniendo en cuenta la concentración del producto, el número de aplicaciones y la distribución en el material. Para ello, no utiliza muestras fósiles, en su lugar, realiza consolidaciones con Paraloid B-72® sobre arena en recipientes de 500 ml y lo analiza visualmente, observando hasta dónde llega el producto. Obtiene resultados visuales muy interesantes sobre el uso de consolidantes en menor proporción, los cuales consiguen mayor penetración, además de observar que con un mayor número de aplicaciones hay una distribución más deficiente del consolidante. Asimismo, expone que es la porosidad la que determina la concentración a la que se debe aplicar el consolidante.

Campbell (2013) presenta el uso de HAP en hueso y emplea el SEM para analizar la penetración del consolidante.

Con el innovador uso de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas en hueso se expone la necesidad de que el consolidante penetre adecuadamente (Natali et al. 2014b)(Natali et al. 2014b). Para ello se plantea la posibilidad de facilitar la penetración impregnando previamente con alcohol mediante pincel la superficie del hueso. Sin embargo, no hay ningún método que se emplee para evaluar la penetración de las nanopartículas en el interior del material óseo.

En la tesis de Roubach (2015), se emplean dos técnicas espectroscópicas el FT-IR y el Raman como métodos para identificar la penetración de diferentes resinas acrílicas en material fósil. Las resinas utilizadas son: Paraloid B72®, Mowital B60 HH, Mowilith 60, Butvar B76, Butvar B98, Paraloid B82 y Mowilith DMC 2 (Roubach 2015). En este trabajo se documentan a fondo los espectros, tanto infrarrojo como Raman, correspondientes con cada una de las resinas. Sin embargo, a través de FTIR-ATR y Raman no se consigue detectar la señal de las resinas concluyendo que tienen un alcance superficial.

Más tarde, en 2016 Martín Castellano y Pozo Canales (2016), plantean un experimento en el que

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

se busca medir la penetración de varios consolidantes sobre muestras óseas de un fósil perteneciente a la especie *Palaeoloxodon antiquus*. En este estudio se han elegido como consolidantes el Paraloid B-72® (resina acrílica), el Nanorestore® (Nanopartículas de Ca) y Estel 1000® (TEOS, silicato de etilo). Pero, además, el Paraloid B-72® se aplicó en diferentes concentraciones en acetona: 5, 10 y 15% (p/v). Para evaluar la penetración se eligió la tinción de consolidantes y se eligieron un total de 4 colorantes para teñir estos consolidantes: Azul de metileno, Safranina, Rodamina y Fluorescina. Llama la atención la gran cantidad de variables que se presentan: diferentes tejidos (esponjoso, compacto), diferentes colorantes y diferentes consolidantes. Esto hace que se describan someramente los parámetros que están jugando un papel importante en la penetración de un consolidante. Sin embargo, tras los de Brown (2002) y los primeros para otros productos.

North et al., (2016) usan también colorantes, en su caso, Orasol blue®, para analizar la penetración de distintos productos. Entre los experimentos que desarrollan para evaluar la síntesis de HAP como consolidante de material óseo, uno de ellos evalúa la penetración de este consolidante con en comparación al Paraloid® B72 y al Acrysol WS-24 (Primal) sobre polvo de hueso. Estos autores muestran que ha habido problemas con las resinas orgánicas porque se han quedado en superficie, considerándose que la penetración ha sido fallida. Aunque la penetración de HAP con diferentes concentraciones sí que parece que tuvo resultados positivos, observándose una relación inversamente proporcional, cuanto mayor es la concentración, menor es la penetración.

En otros trabajos, la penetración de productos como el DAP se ha analizado a través de la microtomografía computarizada. Las imágenes de los escaneos se modifican con falsos colores para identificar zonas con mayor densidad (Salvatore et al. 2019; Porpora et al. 2022), buscando indicar el efecto del consolidante en esas zonas.

b. Evaluación de las propiedades mecánicas

La evaluación de las propiedades mecánicas generadas por los consolidantes sobre material óseo es escasa, probablemente, porque es prácticamente imposible conseguir una muestra representativa con un tamaño y forma geométrica homogénea. Esto ha hecho que en algunos casos se opte por el uso de otros materiales para realizar ensayos con los consolidantes, a pesar de que su objetivo sea para la conservación de material arqueológico de distinta naturaleza fisicoquímica.

Los ensayos mecánicos se han realizado con resinas orgánicas utilizadas como adhesivo, seleccionando ensayos de tracción o de compresión (Podany et al. 2001). Un ejemplo de este tipo de estudios aplicado a material óseo es el propuesto por Vestergaard y Horie, quienes en 1996 desarrollan ensayos mecánicos con 5 adhesivos diferentes de cara a la adhesión de unas defensas de mastodonte, concluyendo que el Paraloid® B72 tenía una resistencia menor que el cianocrilato y la epoxi.

Más tarde destacan las aproximaciones de Russell y Strilisky (2017) quienes realizan de nuevo experimentos aplicados para material óseo, sin embargo, los ensayos mecánicos los realizan sobre muestras de piedra bajo la norma ASTM standard D 2094-00 (Standard Practice for Preparation of Bar and Rod Specimens for Adhesion Tests). Además, incorporan la evaluación de las propiedades mecánicas de diferentes adhesivos a lo largo del tiempo buscando valorar el grado de envejecimiento de las diferentes adhesiones. En este trabajo se muestran los daños que pueden provocar las resinas epoxídicas, incluso en sustratos resistentes como las muestras de caliza que se utilizaron. Además de la evaluación de adhesivos, también se han realizado ensayos mecánicos, como ensayos de tracción sobre materiales utilizados para reintegrar huesos arqueológicos: microesferas de vidrio con Paraloid® B72, cera y carbonato cálcico con Paraloid® B72 (Abdel-Maksoud et al. 2018).

No obstante, la bibliografía que trata el uso de ensayos mecánicos centrados en la evaluación de consolidantes en hueso se reduce considerablemente respecto a la de otros materiales. Campbell (2013) realiza ensayos mecánicos por medio de la compresión en huesos humanos de época medieval consolidados con HAP, diferenciando entre las direcciones de los tejidos óseos entre paralela o perpendicular a la fuerza. Asimismo, Palazzo et al., (2015) realizan ensayos de compresión sobre

huesos envejecidos consolidados con Paraloid® B72, Mowital® B60 HHy dos tipos de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Nanorestore® y CaloSil®.

Por otro lado, en otros trabajos en los que se analizaba la efectividad de nuevos consolidantes, se realizaron estudios de dureza para observar si había un incremento de la misma tras la consolidación. Este es el caso de Natali et al. (2014a) que realizan ensayos de microdureza Vickers (Pirámide cubica de diamante). Por otro lado Gong et al. (2018) realizan también ensayos de dureza para evaluar la eficiencia de la hidroxiapatita como consolidante en marfil utilizando un tipo de diamante Berkovich, realizando un test direccional *scratch*, observándose que la consolidación incrementaba las propiedades mecánicas del material. En fósiles más antiguos sí que se ha empujado la microindentación Knoop y la dureza Leebs para evaluar la consolidación con silicato de etilo (Bisulca et al. 2009; Peng et al. 2020).

3.5.3. Otras características a tener en cuenta: Interferencia de los tratamientos en estudios del hueso arqueológico

Los especialistas que investigan este tipo de materiales, paleontólogos o arqueólogos, han expuesto diferentes problemáticas que algunos tratamientos de conservación-restauración suponen para su estudio (White y Toth 1989; Fernández-Jalvo y Marin Monfort 2008; Le Cabec y Toussaint 2017; Marin-Monfort et al. 2018). Los trabajos sobre las interferencias de los tratamientos normalmente se hacen desde la perspectiva del investigador de estos materiales y escasean los trabajos desde la perspectiva del conservador-restaurador. Esto hace que, en muchos casos, algunos de los argumentos que se emplean para definir la eficacia de los tratamientos van más en concordancia con los objetivos específicos de cada investigador, alejándose de conceptos propios de la conservación-restauración a la hora de decidir el tratamiento más adecuado. Hay que tener en cuenta que estos enfoques desarrollados desde otros campos son muy concretos y que, mientras abordan cuestiones muy particulares en sus estudios, el conservador-restaurador tiene en cuenta todas las características de la pieza atendiendo a su valor patrimonial, la naturaleza y los problemas de preservación que presentan, dotando así a los estudios de visiones más generales.

En el caso de la conservación-restauración de hueso arqueológico se debe prestar atención a toda una variedad de estudios que se pueden realizar sobre este tipo de huesos. Algunos de ellos pueden requerir tratamientos contradictorios, como por ejemplo los estudios tafonómicos y los de paleontología sistemática. En el caso de los estudios paleontológicos, en general, la reconstrucción completa del fósil es necesaria para una buena caracterización morfológica del mismo, mientras que para un estudio tafonómico esta reconstrucción puede suponer la pérdida de información sobre los agentes y procesos que han fragmentado el espécimen (López-Polín 2012, 2015, 2016).

Centrándonos en el tratamiento de consolidación de huesos, en algunos trabajos que hemos expuesto anteriormente hacen referencia a si los consolidantes obstaculizan algunos estudios que se realizan en el campo de los estudios que abordan la evolución humana. Las resinas orgánicas han sido las que más se han estudiado, ya que son las más empleadas para la consolidación de huesos, cómo hemos mencionado anteriormente, mientras que, los productos inorgánicos no han recibido la misma atención con respecto a las interferencias.

Asimismo, a la hora de argumentar si un consolidante obstaculiza el estudio hay cierto desconocimiento por parte de la conservación-restauración de la frecuencia e importancia de cada uno de estos estudios. Por este motivo, a continuación, expondremos los tipos de estudios que se pueden realizar con material óseo para dar a conocer de forma amplia la cantidad de material que tienen dentro de los estudios arqueológicos y paleontológicos.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- **Estudios tafonómicos y zooarqueológicos:** En estos estudios es importante el estudio de la morfología y anatomía de los restos óseos, pero la interferencia que pueden producir los consolidantes es básicamente con el análisis de la superficie cortical de los materiales. En estos estudios se analizan las modificaciones producidas en los restos para poder definir cuál ha sido el agente que ha producido las alteraciones presentes en los restos, buscando así reconstruir la historia tafonómica de las acumulaciones fósiles (Domínguez-Rodrigo et al. 2011, 2013; Yravedra Sainz de los Terrenos 2013). Algunas modificaciones como las marcas de corte, generadas con herramientas con filos cortantes durante las tareas de procesamiento de carcasas animales, o las marcas de percusión, producidas éstas otras mediante el golpeo con elementos pesados con los que se busca fracturar el hueso para acceder a su contenido graso, están relacionadas con la actividad de los grupos humanos del pasado. Por otro lado, marcas de diente o las disoluciones producidas por el proceso de digestión se relacionan con la actividad de carnívoros. El principal problema con el que estos estudios se encuentran es la equifinalidad de algunas modificaciones, es decir, una situación en la que dos agentes producen alteraciones muy similares entre sí, muchas veces indiferenciables (Domínguez-Rodrigo y Yravedra 2009; Domínguez-Rodrigo et al. 2009, 2017).

Algunos tratamientos pueden interferir en estos estudios sobre todo las limpiezas (Bromage 1984; White y Toth 1989; Fernández-Jalvo y Marin Monfort 2008; López-Polín 2012; Marin-Monfort et al. 2018; Wiest et al. 2018; Valtierra et al. 2020). (Fernández-Jalvo y Marin Monfort 2008) realizaron un estudio en este sentido en el que muestran cómo algunos consolidantes modifican la visión de una marca de corte, dificultando la identificación de las mismas. López-Polín (2012) confirma estos resultados posteriormente, aunque sin embargo también expone que este aspecto en realidad no es tan problemático si se tiene en cuenta la reversibilidad que deben tener los consolidantes, ya que, si se consolida, por ejemplo, con Paraloid® B72 será posible su eliminación y se podrá observar esa modificación sin mayor problema.

Los investigadores que se dedican a este tipo de estudios suelen analizar exhaustivamente todos los restos faunísticos recuperados durante el proceso de excavación. Por lo tanto, es esencial tener en cuenta estos estudios en el ámbito de la conservación-restauración del hueso, debido a la frecuente manipulación del material por parte de los investigadores.

- **Estudios paleontológicos basados en el análisis morfológico:** Como ya hemos expuesto anteriormente, parte del estudio de la paleontología se dirige a la descripción e identificación taxonómica de los animales del pasado (Rull i Aguilar y Aymerich I Nuñez de Arenas 2018), incluyendo en este sentido los estudios paleoantropológicos que estudian la evolución de las especies de homínidos (Aymerich i Nuñez de Arenas y Rull i Aguilar 2020). En este caso es primordial la conservación de la morfología original de los huesos y la conservación de la tafonomía a nivel microestructural (paleohistología) (e.g. Rosas González et al. 2005; López-Polín et al. 2015; Daura et al. 2017; Rull i Aguilar y Aymerich I Nuñez de Arenas 2018; Clarke 2019; Bermúdez et al. 2020).

En estos casos los tratamientos de conservación-restauración tienen una mayor intensidad en cuanto a la intervención. Las medidas que tienen los huesos sirven para dictaminar qué taxón pertenecen, por lo que en muchos casos se deben eliminar las deformaciones provocadas por los procesos fosildiagenéticos. Esto puede provocar conflictos con los estudios tafonómicos, por lo que el conservador-restaurador debe tomar decisiones que equilibren los intereses de cada investigador (López-Polín et al. 2008; López-Polín 2012, 2016). Hay que destacar que, en este caso, los consolidantes no aparecen como agentes

que puedan obstaculizar el estudio de las estructuras anatómicas, o al menos no hay ningún trabajo que lo haya considerado hasta la fecha. Esto demuestra que la superficie de los huesos cobra menos importancia o que, en el caso de la paleohistología, el producto no influye en la preparación y observación de la muestra.

Es importante tener en cuenta que normalmente los paleontólogos que se centran en la sistemática de un determinado taxón sólo analizan aquellos elementos que puedan mantener su morfología original (o conservarla en un estado lo más prístino posible), por lo que la cantidad de restos que estudiarán, en general, será mucho menor que los empleados en estudios de tipo tafonómico. Esto es especialmente significativo en contextos arqueológicos de origen plenamente antrópico, ya que la actividad humana tiende a la fracturación de los restos para su consumo, lo que hace muy difícil el desarrollo intensivo de estudios paleontológicos.

- **Estudios de paleoambiente y dieta basados en el análisis de isótopos:** Estos análisis son una poderosa herramienta para determinar la dieta de organismos del pasado y su posición en la cadena trófica, así como el paleoambiente en el que vivieron. Para realizar este tipo de análisis es determinante el estado de preservación de la muestra. Los procesos tafonómicos pueden generar cambios químicos que alteran la señal isotópica de un material.

Hay bastantes estudios que evalúan si el uso de consolidantes influye en los resultados isotópicos de los huesos. Moore et al. (1989) analizan huesos tratados con una resina y alcohol polivinílicos concluyendo que si estos productos se eliminan con los disolventes apropiados la señal no se ve modificada. Stephan (2000), por su parte, evalúa la influencia de dos resinas polivinílicas y una de nitrato de celulosa, concluyendo que no modifican la señal de los isótopos de oxígeno en la bioapatita del hueso. De igual modo, Takahashi et al. (2002) evalúan adhesivos de origen animal y exponen que estos no afectan al análisis de los isótopos $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ del colágeno de huesos de mamut.

En esta línea hay que tener en cuenta todo el trabajo desarrollado por Christine France y colaboradores, quienes realizan varios estudios de las posibles modificaciones de las señales isotópicas por parte de consolidantes y su posterior limpieza, como son las resinas polivinílicas, resinas acrílicas como el Paraloid® B72 o el Butvar® B-98, el nitrato de celulosa o el ciclododecano (France et al. 2011, 2015, 2019, 2020b). En estos estudios los autores establecen que no hay ninguna alteración en ninguna de las señales exceptuando por la de $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos de la bioapatita, que sí se ve modificado. Hay solo uno de los productos, el ciclododecano, que gracias a su sublimación completa no afecta en ninguna de las señales.

En cuanto a la frecuencia de estos estudios se debe tener en cuenta que los estudios de isótopos aportan una información muy valiosa que, en el caso de que no se retiren correctamente los consolidantes, puede malinterpretarse. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los elementos anatómicos que se analizan son muy específicos (principalmente dientes). Asimismo, no todos los huesos son idóneos para estos estudios, ya que los procesos fosildiagénicos pueden haber modificado también la señal. Además, es importante prestar atención al tipo de isótopos que se analizaran, si forman parte del colágeno o de la parte mineral. Por estos motivos es necesario incorporar a estos estudios una valoración de los estados de conservación de los materiales que permitirían discernir si los huesos que trataremos son los idóneos para realizar estas aproximaciones. Y, por otro lado, se debe mantener una comunicación constante con el investigador especializado en estos análisis

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

de cara a evitar la realización de interpretaciones erróneas.

- **Dataciones directas con C14:** el isótopo ^{14}C es empleado para determinar la cronología de muchos yacimientos arqueológicos. Algunos trabajos se han enfocado en materiales orgánicos como la madera cuando ésta ha estado consolidada con productos como el Paraloid B72® (Crann y Grant 2019). Para este tipo de dataciones también se utilizan restos óseos. Algunos autores han evaluado si algunos consolidantes alteran la señal cronológica que aporta el ^{14}C .

Takahashi et al. (2002) muestra que algunos adhesivos de origen animal (*hide glue*), que no se han documentado en hueso, alteran las dataciones, dando como resultado fechas más modernas de las que deberían obtenerse. Este hecho es lógico si ese adhesivo está hecho con el colágeno de animales actuales.

- **Análisis genético:** Algunos trabajos han evaluado si algunos productos consolidantes pueden modificar o eliminar la información genética de huesos arqueológicos. Centrándonos en las resinas orgánicas, estas serían las que más afectarían a estos análisis porque comparten la naturaleza orgánica con el material genético. Tuross and Fogel (1994) exponen que muestras consolidadas con una resina polivinílica presentaban menor cantidad de ADN que muestras sin consolidar. No obstante, Eklund and Thomas (2010) exponen un método por el cual el uso de los consolidantes no interfiere o reduce la información genética.

Los consolidantes inorgánicos también se han analizado para observar si modifican la información paleogenética. En este caso, a diferencia de los productos orgánicos, los pretratamientos y tratamientos de extracción del ADN ya podrían eliminar los productos que se generan con la consolidación (carbonato de calcio, hidroxiapatita). Sin embargo, es cierto que si la preservación es delicada algunos consolidantes como las nanopartículas de hidróxido de calcio pueden reducir la fracción orgánica hasta que se carbonatan y, por tanto, dañar el material genético contenido en lo poco que queda (Natali et al. 2014). Esto también se observa en los estudios de DAP, en los que se expone que no modifican la información si el hueso tiene un buen estado de conservación, sin embargo, en muestras mal preservadas sí que hay una reducción de la información genética (Salvatore et al. 2019; Porpora et al. 2022).

Al igual que con los análisis de radiocarbono, los estudios paleogenéticos se realizan en huesos muy determinados, en primer lugar, porque deben estar muy bien preservados (Pääbo et al. 2004). Esto está relacionado directamente con el contexto de enterramiento en el que se han mantenido hasta su descubrimiento. El ejemplo más claro lo tenemos en el ADN más antiguo, hasta ahora, secuenciado de un mamut de hace 1 millón (van der Valk et al. 2021). Este se encontraba en un permafrost en Canadá o Siberia es decir, son contextos muy especiales que permitan la conservación genética (Orlando et al. 2013). Asimismo, el número de muestras es siempre muy reducido, no afecta a todos los registros que se pueden recuperar en una excavación.

Hay que tener en cuenta que precisamente el tipo de restos que ingresan en un laboratorio de conservación- restauración no suelen tener un estado de preservación óptimo. Por consiguiente, no son los restos más idóneos para este tipo de evaluaciones. Si bien es cierto que algunos de estos restos sí que pueden derivarse a estos análisis por lo que sería conveniente poner atención en cómo podemos modificar los estudios (López-Polín 2012).

4. Material y Métodos

Antes de comenzar debemos indicar que en la Tabla 4.1 hemos identificado las muestras utilizadas por cada método para facilitar la comprensión del presente capítulo.

4.1. Materiales

4.1.1. Hueso actual envejecido

En un punto inicial de este estudio se decidió elegir un material que no fuese arqueológico, sin estar afectado por procesos tafonómicos diversos y, así, contar con una muestra más homogénea y permitir un número significativo para los experimentos. En muchos trabajos, sobre todo arqueológicos, se utiliza una muestra experimental que permite obtener datos sobre las modificaciones antrópicas o de carnívoros sobre los huesos, así como procesos postdeposicionales (Behrensmeyer 1978; Blasco et al. 2014; Ollé y Vergès 2014; Arriaza 2016; Courtenay et al. 2018; Pineda et al. 2019). Se escogieron huesos secos de individuos actuales que hubiesen estado expuestos a procesos de meteorización o *weathering* (Figura 4.1).

La mayor parte de los huesos proceden de zonas cercanas al embalse de Valdecañas, Cáceres (Extremadura). Una minoría proceden de zonas próximas a la ciudad de Burgos (Castilla y León). Con estos huesos, se realizó un ensayo inicial para observar el comportamiento de los consolidantes. Se observó que este tipo de hueso no presentaba la porosidad requerida para que se produjera penetración alguna del consolidante. Por ello se optó por realizar un envejecimiento acelerado que transformase la muestra en una óptima para su consolidación.

Para los ensayos de envejecimiento se escogieron 9 huesos largos a los cuales se les cortó la diáfisis para crear un total de 30 muestras cilíndricas (Tabla 4.2). Cada fragmento de hueso se dividió en varios fragmentos de aproximadamente 2 cm de longitud para obtener las muestras, mediante una sierra metálica. De esta manera a cada código se le añadía una M (Muestra) con el número correspondiente al fragmento.

Tabla 4.1. Muestras que se han utilizado en este trabajo organizada según los métodos utilizados y en los capítulo donde aparecen.

Legenda muestras	Hueso moderno (HM)				Capítulo 5		Capítulo 6		Capítulo 7		Capítulo 8	
	Sierra de Atapuerca, Galería (TG) Sierra de Atapuerca, Gran Dolina (TD) Sierra de Atapuerca, Cueva Fantasma (CF) Barranc de la Boella, Cala 1 (BB)				Optimizació de la mostra		Estado de conservación		Díaz-Cortés et al (2022)		Díaz-Cortés et al (2022)	
Diagnos del estado					HM; n=29						Consolidación nanocales +DAP	
	Envejecimiento artificial											
Caracterizació Microe	Estudio histológico						BB; n=4, CF; n=2					
	MIP						BB; n=3					
Absorción y Porosidad	FTIR-ATR						BB; n=8, TG; n=2, CF; n=2					
	DRX						BB; n=3, TG; n=2 CF; n=2					
	SEM-EDX						BB;n= 3					
	TEM						BB; n=2					
	ICP-OES						BB; n=3					
Evaluación de la consolidación	Peso hidroestático				TG, TD, BB; n=30 (cada yacimiento)							
	Volumen Aparente y Volumen de poro abierto				TG, TD, BB; n=30 (cada yacimiento)							
	Absorción de agua				T, TD, BB; n=30 (cada yacimiento)				BB; n= 45			
	Porosidad abierta UNE-EN 13755:2008								BB; n=45			
	Absorción de goteo hídrico								BB; n=9			
Evaluación de la penetración	Ángulo de contacto										BB;n=8	
	MIP											
	Colorante								BB; n= 30			
	Fenolftaleína				T, TD, CF; n=30 (cada yacimiento)				BB; n= 30			
	Microtomografía de rayos X								BB; n= 15			
Propiedades mecánicas	FTIR-ATR										BB n=12	
	DRX										BB n=13	
	SEM-EDX										BB n=4	
	TG-DSC										BB n=8	
	Leeb								BB; n=45		BB;n=4	
Ensayo de flexión y compresión	Knoop				CF; n= 3						BB n=4	
	Vickers										BB n=4	
	Scratching test				HM;n=29						BB n=3	
											BB n=25	

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos



Figura 4. 1. Huesos modernos, en este caso son tibias de oveja. Abajo se expone el tipo de cilindro que se obtuvo cortando las epífisis de estos huesos y que serían las muestras utilizadas.

Dependiendo de la procedencia de los huesos se distinguieron dos tipos de códigos. Los de Cáceres, se identificaron con las letras AR, mientras que los de Burgos se identificaron con la letra B. En ambos casos, a las letras sigue un número correlativo por elemento anatómico.

En la Tabla 4.2 vemos que el hueso AR1 es un fémur que se dividió en 4 fragmentos. Por tanto, habrá 4 cilindros con los códigos: AR1M1, AR1M2, AR1M3 y AR1M4.

Proceso de envejecimiento artificial

En algún trabajo experimental se ha realizado tratamientos que simulasen la diagénesis de los fósiles para la identificación de marcas (Pineda et al. 2014). Sin embargo, este método se desechó porque el tratamiento de alteración era muy superficial y al utilizar HCl se atacaba exclusivamente a la parte inorgánica, obviando la orgánica que necesita un medio alcalino para desnaturalizarse. Siguiendo la metodología de una publicación de Chaumat et al., (2011) se realizaron algunas pruebas experimentales de posibles envejecimientos y evaluar si podría utilizarse. En el artículo de Chaumat et al. se realiza un proceso de envejecimiento que consiste en sumergir los huesos en una disolución

Código de hueso	Elemento anatómico	Taxón	Talla	Lateralidad	Edad	Weathering (Behrensme yer, 1978)	Fragmentos	Muestra
AR1	Fémur	<i>Cervus elaphus</i>	Media	Izquierda	Adulto	Bajo	4	M1,M2,M3,M4
AR2	Fémur	Indet	Pequeña	Izquierda	Inmaduro	Medio	3	M1,M2,M3
AR10	Fémur	Ovis	Pequeña	Derecha	Inmaduro	Bajo	1	M1
AR15	Húmero	Ovis	Pequeña	Derecha	Adulto	Medio	3	M1,M2,M3,M4
AR28	Tibia	Ovis	Pequeña	Izquierda	Adulto	Ausente	6	M1,M2,M3,M4
AR30	Tibia	Ovis	Pequeña	Izquierda	Adulto	Alto	3	M1,M2,M3
B1	Tibia	Ovis	Pequeña	Izquierda	Adulto	Medio	4	M1,M2,M3,M4
B2	Tibia	Ovis	Pequeña	Derecha	Adulto	Bajo	3	M1,M2,M3
B3	Tibia	Ovis	Pequeña	Izquierda	Adulto	Medio	2	M1,M2

Figura 4.2. Datos de la muestra de huesos actuales utilizados en este trabajo

de KOH de 6g/l H₂O durante 48 horas a 90°C. En nuestro caso no contábamos con KOH pero se dispuso de otra base de la misma naturaleza como el NaOH. Se realizaron pruebas siguiendo los mismos métodos de Chaumat et al. variando algunos parámetros como la temperatura, el tiempo de inmersión o el propio producto. Con esto último nos referimos a una prueba que se realizó variando de una base a un ácido como el HCl para atacar tanto la parte orgánica como la inorgánica del hueso. Sin embargo, se descartó porque no conseguíamos los resultados esperados.

Finalmente se optó por dejar en inmersión cada muestra en una disolución de 6g/L de NaOH a una temperatura de 80°C durante 72 horas. De esta manera se consiguieron más fisuras y una fragilidad adecuada para la consolidación.

Para el ensayo de compresión que se realizó en estos huesos, los cilindros se dividieron en dos. Una parte se consolidó y la otra no para mantenerla como muestra control. Los resultados los exponemos en el capítulo 5.1.

4.1.2. Hueso arqueológico

a. Sierra de Atapuerca

Contexto arqueológico

La Sierra de Atapuerca es un conjunto montañoso situado en la provincia de Burgos entre las dos localidades de Ibeas de Juarros y Atapuerca. La sierra es Patrimonio de la Humanidad declarado por la UNESCO en 2000 debido al rico patrimonio arqueológico y paleontológico que contribuye al conocimiento sobre evolución humana.

Los yacimientos de la sierra se pueden clasificar en cuatro zonas distintas: los yacimientos de la Cueva Mayor-Cueva de Silos, los yacimientos de la Trinchera, Cueva de El Mirador y otros yacimientos al aire libre. Estos yacimientos representan ocupaciones que se extienden a lo largo de más de un millón de años, aunque interrumpidas en diferentes periodos de tiempo (Rodríguez et al. 2011; Bermúdez de Castro y Martínón-Torres 2013).

En la segunda mitad del siglo XIX, se llevaron a cabo las primeras investigaciones en la sierra, aunque en su mayoría se trató de visitas esporádicas e intervenciones limitadas, principalmente en la Cueva Mayor (Aguirre et al. 1990). En la década de los años 50, después de que se abriera la trinchera del ferrocarril, el Grupo Espeleológico Edelweiss documentó algunos restos paleontológicos (Martin et al. 1981). En el año 1976 cuando de Torres realiza varios muestreos y

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

descubre el potencial del yacimiento de la Sima de los Huesos (Arsuaga et al. 1997) y entre el 1976 y 1978 Emiliano Aguirre arranca el proyecto iniciando las excavaciones en Galería y la Sima de los Huesos (Aguirre et al. 1990; Arsuaga et al. 1997)

El proyecto de Atapuerca adquirió gran relevancia principalmente por los hallazgos de Sima de los Huesos, que en 1992 proporciona dos cráneos muy bien conservados (Arsuaga et al. 1997) y entre 1994-1996 los niveles inferiores de Gran Dolina proporcionaban restos humanos. Estos últimos tenían una mezcla de rasgos modernos y primitivos que hicieron que se clasificaran en una nueva especie *Homo antecesor*. Estos hallazgos reconocieron el proyecto de Atapuerca como un lugar relevante desde el punto de vista científico y divulgación de la Evolución Humana. Desde finales de los años 90 las excavaciones en Gran Dolina, Galería-Zarpazos y Sima de los Huesos se sistematizan mientras que se ponen en marcha las excavaciones de la Sima del Elefante (1996), Cueva de El Mirador (1998), El Portalón de Cueva Mayor (2000), Valle de las Orquídeas (2000), Hundidero (2004), Hotel California (2006), Galería de las Estatuas (2008), Fuente Mudarra (2012) y, el último Cueva Fantasma iniciado los trabajos de excavación en 2018. Las cronologías abarcan desde el 1,4 Ma y recorriendo todo el Pleistoceno Medio y superior, además de una parte de Holoceno (Carbonell et al. 1999; Rosas et al. 2001, 2006; Carretero et al. 2008; Vergès et al. 2008; Bermúdez de Castro y Martínón-Torres 2013; Huguet et al. 2013, 2017; Ollé et al. 2013).

En este punto hablaremos de los yacimientos de la Trinchera del ferrocarril (Figura 4.2), que así se conocen a los que fueron cortados por la construcción de la vía ferroviaria, ya que algunas de las muestras arqueológicas que se han utilizado para esta Tesis pertenecen a algunos yacimientos de esta zona de la sierra. Entre estos yacimientos están la Sierra del Elefante, Galería y Gran Dolina. Del primer yacimiento, no hemos utilizado ninguna muestra, por lo que no lo describiremos con profundidad. Aunque es importante resaltar que tuvo una repercusión importante cuando se encontraron restos del género *Homo* en una de 780.000 años (780 ka) en el nivel TE9, la más antigua en Europa (Páres et al. 2006; Huguet et al. 2017). A continuación, expondremos los datos sobre los yacimientos de Galería y Gran Dolina.

Galería

Este yacimiento se encuentra a 150 m del anterior. En él se pueden diferenciar tres zonas: Galería, Cueva de los Zarpazos y Tres Simas-Boca Norte o Trinchera Norte. Cueva de los Zarpazos se excavó completa y actualmente la excavación se extiende a las demás zonas.

La combinación de varios métodos de datación sugiere una formación entre 450 ± 55 Ka para la base de GII (GIIa) y los 185 ± 26 Ka para GIV (Falguères 2003; Demuro et al. 2014).

El conjunto lítico de Galería se ha adscrito al Achelense, con una dominancia de útiles de pequeño tamaño como puntas o raederas. La escasa presencia de cadenas operativas completas infiere en que los homínidos traían ya configuradas las piezas para su uso (García-Medrano et al. 2014, 2015).

Los análisis zooarqueológicos se concentran en unidades GII y GIII, con restos mayoritariamente de ungulados (cérvidos, équidos). Los restos de carnívoro son escasos, aunque las aves y lepóridos sí son abundantes (García y Arsuaga 1998). Los elementos anatómicos que aparecen son en su mayoría axiales craneales y poscraneales en los animales de talla grande y media. De todos los individuos, los inmaduros son los mayoritarios, aunque también predominan los seniles lo que genera un perfil catastrófico. A nivel tafonómico hay una alta presencia de marcas de carnicería y también modificaciones antrópicas que se concentran en los restos de caballo, aunque también hay sobre ciervo. Todos estos datos propician a describir una muerte natural de estos herbívoros a los que posteriormente se aprovecharían sus carcasas los carnívoros y los homínidos. Galería representa un punto recurrente en el área para la subsistencia de los homínidos con un acceso oportunista con una capacidad de previsión baja, pero con cierta recurrencia en el aprovechamiento de las carcasas (Huguet Pàmies et al. 2001; Cáceres 2002).



Figura 4.2. Yacimientos de la Trinchera del Ferrocarril de la Sierra de Atapuerca durante la campaña 2022. a) Yacimiento de la Sima del Elefante, excavando el nivel TE7, b) Yacimiento de la Gran Dolina, el nivel TD8, c) Yacimiento de Galería, excavando el nivel GIII.a. Fotos: Sima del Elefante y Galería de María Guillen. Gran Dolina de Andreu Ollé

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Gran Dolina

La secuencia de este yacimiento es muy amplia con unos 18 m de potencia y dividida en 11 unidades litoestratigráfica. De TD1 a TD11 se pueden diferenciar dos grandes fases sedimentarias: las dos primeras TD1 y TD2 corresponden a facies de interior, mientras que el resto son sedimentos alóctonos (Parés y Pérez-González 1995; Parés et al. 2013).

No todos estos niveles tienen alta presencia de la actividad de los homínidos. Son dos niveles: TD6 y TD10 los que más han aportado información sobre la actividad antrópica.

En 1994 se estaba realizando un sondeo en Gran Dolina y al llegar a unidad 6 se encontraron aproximadamente 100 restos humanos junto a fauna y lítica. En aquellos años persistía el debate de la cronología corta y larga para el primer poblamiento de Europa. Por ello este hallazgo sumado a la datación paleomagnética que lo fechaba en más de 780 ka (Por debajo de la inversión de polaridad Matuyama-Brunhes) (Parés y Pérez-González, 1995) supuso un argumento de peso para los defensores de una cronología que iba más allá de los 500 ka para la población de Europa.

No obstante, además de estas evidencias, los restos fósiles humanos presentaban modificaciones en su superficie que se relacionaban con una actividad de canibalismo (Saladié et al. 2011). Asimismo, dada la presencia de morfologías modernas se creó una nueva especie el *Homo antecesor* que en su momento se publicó como el último antepasado común entre neandertales y sapiens (Bermúdez De Castro et al. 1997).

Por otro lado, el nivel TD 10 presenta unas cronologías de 250 y 450 ka. En este nivel hay subunidades en las que aparecieron grandes masas de restos fósiles. Los estudios tecnológicos centrados sobre todo en la unidad TD10.1 encuadran estos complejos como Achelense tardío y a lo largo de la secuencia se ven variaciones locales de la tecnología (Ollé et al. 2016). La parte superior de TD10.1 presenta unas cadenas operativas más fragmentadas que en la parte inferior del nivel. Una mayor diversidad de objetos se ha relacionado con el uso de este yacimiento como campamento base residencial en la formación del nivel (de Lombera-Hermida et al. 2020). Esto también se reporta en los trabajos zooarqueológicos y tafonómicos, aunque hay cierta discordancia entre un campamento residencial de larga duración o más bien de corta duración, expeditiva y generada por grupos con tradiciones diversas (Saladié et al. 2018).

Por otro lado, el subnivel TD10.2, aportó información valiosa para el debate sobre la caza de los homínidos. En este nivel se estudiaron los restos faunísticos realizándose un MNI de bisontes de 60 individuos. En base a la distribución de las marcas, la fracturación y la presencia/ausencia de elementos anatómicos aportaban información de las estrategias de subsistencia de estos homínidos, que se alejaban de una práctica de carroñeo. Los datos evidencian la selección de presas y estrategias regulares en el procesamiento de las carcasas de los bisontes. Esto sugiere la utilización del espacio como un *kill-butcherer site* en el que se produjo varios eventos de caza comunal (Rodríguez-Hidalgo 2016; Rodríguez-Hidalgo et al. 2017).

Se han realizado diversas publicaciones sobre la conservación-restauración de los materiales extraídos de los diferentes yacimientos de la Sierra de Atapuerca. Los primeros trabajos se enfocaban en brindar una descripción general de los tratamientos de restauración aplicados a los restos arqueopaleontológicos (Laborde Marqueze 1986, 1987; García-Antón y Ibáñez 1999). A medida que ha pasado el tiempo la disciplina de la conservación y restauración ha ido ganando protagonismo en los trabajos de los yacimientos de Atapuerca. En 2008 se publicó un artículo en el que se describían los trabajos de restauración de los yacimientos de la Trinchera del Ferrocarril (López-Polín et al. 2008). No obstante los tratamientos que más se han publicado han sido los de los fósiles humanos: fémur de la Sima de los huesos (Ortega et al. 2009) o los restos del *Homo antecesor* de TD6 (López-Polín et al. 2008a; Bermúdez de Castro et al. 2011; López-Polín 2016).

Cueva Fantasma

Este yacimiento ha introducido en la presente tesis porque algunas de las muestras pertenecen



Figura 4.3. Yacimiento Cueva Fantasma en la campaña de 2022. A la izquierda de la imagen se puede ver una cavidad donde se está excavando el nivel CF27 y el resto de la imagen corresponde con la Sala Fantasma, donde se excava el nivel SF30. Foto: María Guillen

a este yacimiento (Figura 4.3). Hay que tener en cuenta que no forma parte de los yacimientos de la Trincheras del Ferrocarril. Se resaltaba el hecho de que la Cueva Fantasma se encontraba a una elevación superior a los niveles de Gran Dolina, Galería y Elefante, que forman parte del nivel intermedio. Esto implicaba que cuando los niveles freáticos comenzaron a descender, las cavidades del nivel superior quedaron libres de agua, permitiendo el acceso tanto a homínidos como a carnívoros que se desplazaban por la Sierra de Atapuerca

Aunque se habían realizado algunos muestreos a principios de los años 80, que revelaron restos faunísticos del Pleistoceno Medio e industrias achelenses, el Equipo de Investigación de Atapuerca (EIA) se centraba principalmente en los yacimientos de la Trincheras: Dolina, Galería, Elefante y la Sima de los Huesos de Cueva Mayor (Ortega Martínez 2009; Ortega Martínez y Martín Merino 2017).

En el año 2016, se llevaron a cabo diversas actividades de investigación en el entorno de los yacimientos, tales como perfiles geofísicos de resistividad eléctrica y radar de penetración terrestre, así como sondeos mecánicos con recuperación de testigo para verificar la potencia de los depósitos kársticos identificados (Bermejo Albarrán 2021). Además, se procedió a la limpieza de la escombrera de la antigua cantera, que había ocultado gran parte del yacimiento, dejando al descubierto un conducto de gran tamaño cuyo techo había sido gravemente afectado por la explotación de caliza en los años 60 y 70, lo que condujo a su desplazamiento hacia el Este. El conducto presenta un relleno sedimentario de unos 28 m de largo por 20 m de ancho, con una profundidad visible de unos 8 m (aunque la profundidad real es mayor), que contiene una gran cantidad de restos de fauna, herramientas de piedra. Durante estos trabajos se encontró un fósil humano en forma de calota craneal (Ortega Martínez y Martín Merino 2017), aún en estudio.

Conservación y restauración

Centrándonos en los yacimientos de la Trincheras del Ferrocarril, los materiales presentan un estado de conservación bastante bueno. No obstante, es necesario destacar que las piezas líticas

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

que se extraen de sílex neógeno y arenisca presentan disgregaciones y pulverulencias que afectan a la conservación de su morfología. En un principio las consolidaciones de estos materiales se realizaban con Paraloid® B72 (López-Polin et al. 2008) y en los últimos años ha añadido el Nanoestel® como han reportado algunos estudios (Zornoza-Indart et al. 2016).

No obstante, algunos materiales excavados presentan inestabilidad para manipularlos que obligan a llevar estos materiales al laboratorio de conservación-restauración de campo, para establecer una diagnosis de su estado de preservación y aplicar un tratamiento para su conservación. Un ejemplo muy común encontrado en materiales extraídos en los yacimientos de Gran Dolina y Galería es la presencia de matrices altamente carbonatas que están fuertemente adheridas al material óseo y necesitan ser eliminadas mediante herramientas percutoras para su estudio. presentan este tipo de concreciones que se.

Por otro lado, aunque los engasados intentan evitarse al máximo, en muchas ocasiones se colocan para asegurar una correcta extracción bien porque se tratan de elementos anatómicos delicados, como pueden ser los huesos craneales o axiales y están incluidos en matrices muy cohesionadas. En estos casos también se requiere de una consolidación, sin embargo, en estos casos la consolidación no tiene como objetivo mejorar las propiedades mecánicas del material sino proteger o prevenir de nuevas fisuras que podrían crearse con las vibraciones de las herramientas de excavación.

Por otro lado, en lugares húmedos como los niveles inferiores de la Sima del Elefante, el Paraloid® B72 se ha utilizado para la consolidación *in situ*, aunque se producía pasmado, el producto seguía haciendo el efecto deseado. Aunque en las últimas campañas se ha comenzado a probar el Paraloid® B82, el cuál es algo compatible con el agua y que se disuelve en alcohol.

Material seleccionado

El material que se ha empleado para la presente tesis pertenece al nivel TD10.3 de Gran Dolina

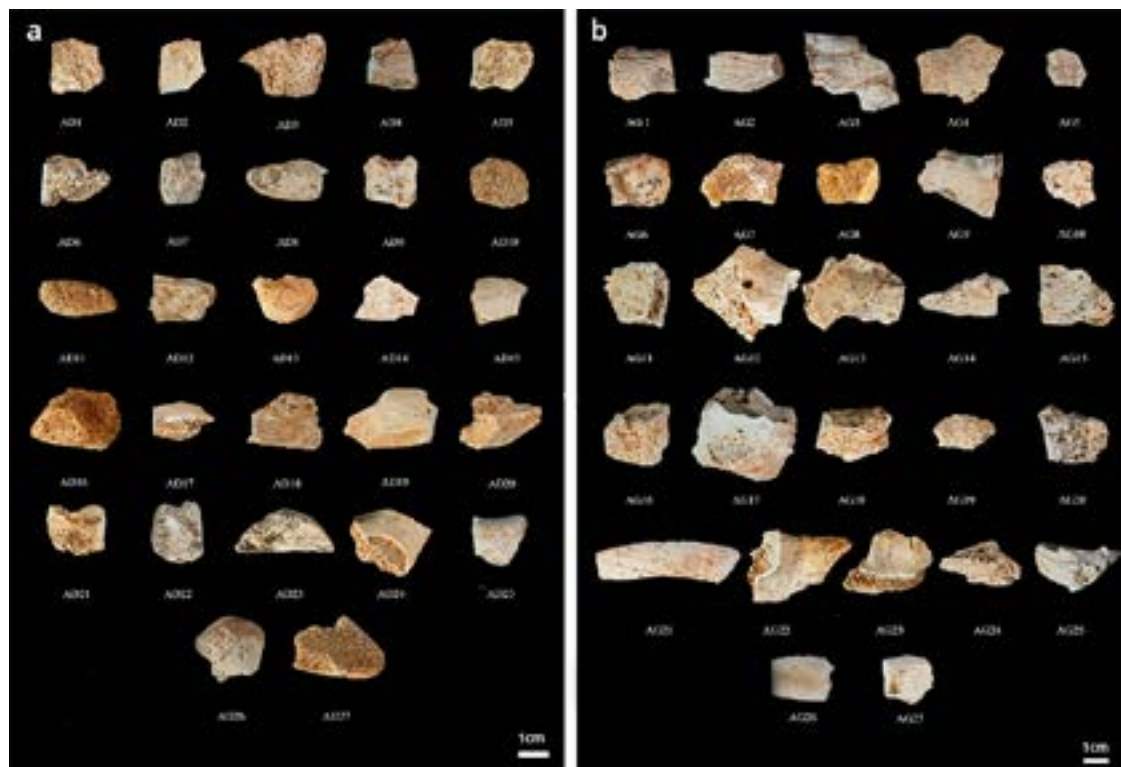


Figura 4.4. Huesos arqueológicos a) Gran Dolina nivel TD10.3, b) Galería, nivel GIII.a

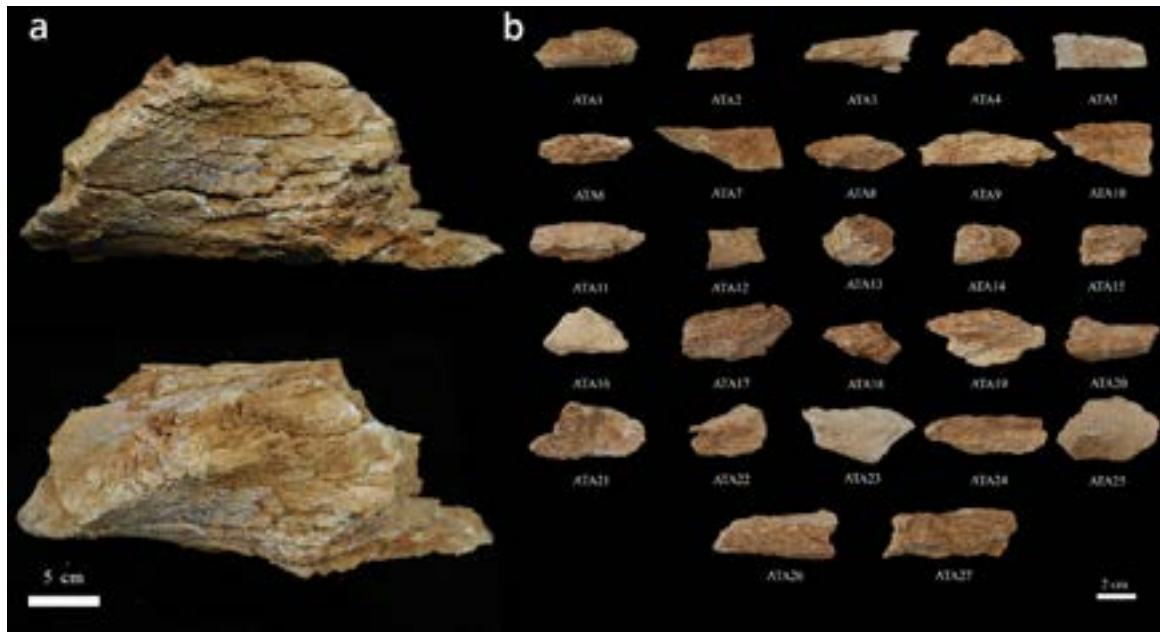


Figura 4.5. Hueso arqueológico de Cueva Fantasma a) Hueso de Cueva Fantasma, ATA20-SF30-J18-1 b) fragmentos pertenecientes al hueso anterior.

y el nivel GIII.a de Galería. Las primeras muestras pertenecen a bolsas de nivel, es decir, son restos menores de 2 cm que no tienen unas coordenadas determinadas. Las muestras de Galería pertenecen a huesos superficiales que se encuentran al principio de campaña y no puede determinarse exactamente su posición espacial. En la Figura 4.4 se puede ver tejidos tanto esponjosos como compacto, ninguno de ellos se ha podido identificar anatómica ni taxonómicamente. Aunque si se observa que algunos restos presentan material esponjoso, por las trabéculas.

Por otro lado, también se usaron fragmentos de hueso del yacimiento de Cueva Fantasma, estos pertenecen a una parte de un hueso largo de talla grande, que podría pertenecer a una especie de proboscideo (Figura 4.5).

b. Barranc de la Boella

Contexto arqueológico

Este conjunto se encuentra en el extremo norte de la Península Ibérica, en la localidad de la Canonja, a 3 km de la ciudad de Tarragona. El Barranc de la Boella pertenece al sistema fluvial antecedente al actual tramo final del Francolí.

El conjunto presenta una potencia de 9 m en su secuencia litoestratigráfica y que esta descrita profundamente en Vallverdú et al. (2014). La sucesión sedimentaria del Barranc de la Boella tiene una profundidad de 9 m y se compone de seis unidades litoestratigráficas, como se muestra en la Figura 2. La unidad I se encuentra sobre una capa de arcillas neógenas de forma inconforme, y consta de un conjunto de camas de 1,5 m de grava gruesa soportada por clastos estratificados. La unidad II tiene un grosor de 2 m y contiene arena y grava poco estratificada. La unidad III está compuesta por lodo masivo moteado de rojo y tiene un espesor de 2 m. Las unidades IV y V contienen lodo masivo de 2 a 5 m de espesor, y presentan acumulaciones impregnantes y rizosféricas de carbonato cálcico. La unidad VI está formada por capas horizontales de grava y arcilla arenosa rojo-amarilla, con un espesor total de 2 m, e incluye un horizonte petrocalcico que se extiende hasta las superficies de abanicos aluviales del Pleistoceno Medio y Superior. Desde un punto de vista geomorfológico, las unidades estratigráficas I a V se encuentran en un valle inciso encerrado en la terraza fluvial a +60 m, y estratificada con la terraza a +50 m en el valle

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

En la unidad II se ha podido identificar taxones como *Mammuthus meridionalis*, *Hippopotamus antiquus* o *Mimomys savini* lo que permite datar esta unidad en una cronología mínima de 700ka (Saladié et al. 2008; Vallverdú et al. 2008). La bioestratigrafía se ha adecuado bien a los trabajos posteriores de paleomagnetismo, en los que se ha identificado la inversión Matuyama-Brunhes en la base de la unidad IV. A lo que hay que añadir la afinación de la cronología descrita por Lozano-Fernández et al., (2014) a través del índice de diferenciación del Esmalte de los m₁ de los arvicolos *Mimomys savini* y *Victoriamys chalinei*. Estrechando la cronología entre 900 y 780Ka. Por otro lado, los resultados de los análisis de nucleidos cosmogénicos realizados en diversas muestras de la Unidad II han permitido establecer un rango de tiempo alrededor de 960-781ka, confirmando la pertenecía de este conjunto al Pleistoceno Inferior (Vallverdú et al. 2014).

La información sobre la existencia de material en esta zona se remonta a 1933 con los primeros trabajos cartográficos. Sin embargo, es el Dr. Salvador Vilaseca el que expone la presencia de restos líticos dentro de contexto estratigráfico y al que denomino “la Boella”. Posteriormente volvió a arrojar datos sobre nuevos materiales líticos y restos fósiles de *Elephas (Archidiskodon) meridionalis* (Vilaseca 1973). En el año 2007, se excavó el área de P1L tras el descubrimiento de restos dentales de proboscídeos, que se sumaron a otros elementos esqueléticos previamente encontrados y publicados por el Dr. Salvador Vilaseca. Esto hizo que se comenzasen las excavaciones sistemáticas comenzaran en 2008. Asimismo, este año se comenzaron los trabajos en La Mina, cuyos trabajos continúan en la actualidad. En 2013, se realizó el último trabajo de excavación en El Forn. En la Cala 1 se iniciaron, de nuevo los trabajos en 2016 y continúan en el presente (Figura 4.6).

Cala 1 (Pit 1)

Como ya se ha dicho en 2007 se realizó una excavación para extraer un total de cuatro defensas de *Mammuthus meridionalis*. Resulto ser un conjunto en el que la mayoría de restos era de esta especie, el 99% de los especímenes identificados (Saladié et al. 2008). La fracturación es intensa y se debe a procesos post-deposicionales.

El conjunto lítico se compone de 125 artefactos, mayoritariamente lascas, aunque hay también tres percutores, siete *cobbles*, tres núcleos, ocho lascas retocadas y un gran formato, *large cutting tool* (LCT), un pico de esquisto como materia prima (Mosquera et al. 2016).

La unidad II.2 se ha interpretado como un conjunto de *butchering site*, un único momento de aprovechamiento. La interpretación es que el animal habría muerto cerca o *in situ* bien por causas naturales, porque fuese cazado o porque el animal quedo atrapado (Vallverdú et al. 2014; Pineda Alcalá 2018). En cuanto al conjunto lítico desde 2016, muestra un incremento en lascas grandes adscritas al Modo 2 o Achelense, con la presencia de triedros (Lombao 2021).

La Mina

Este yacimiento comenzó a excavar en 2008, se han identificado cuatro niveles arqueostratigráficos. El II.2 es el más rico en restos líticos y de restos faunísticos, el II.3 se ha identificado como una letrina de hienas (Pineda et al. 2017a) y el II.4 no se ha excavado hasta ahora, aunque parece que puede haber restos faunísticos de gran tamaño y fuerte actividad de carnívoros.

En cuanto a los restos líticos, se extrajeron hasta el 2016 un total de 80 artefactos con lascas, lascas retocadas, percutores y se caracteriza por la ausencia de LCT en el conjunto (Mosquera et al. 2016).

La interpretación tafonómica del conjunto está muy condicionada por la preservación de las superficies, las cuales tienen una alteración alta. La causa de este estado se ha atribuido a la lixiviación de los elementos solubles del sedimento (Pineda et al. 2014, 2015; Pineda y Saladié 2022). No obstante, no se ha llegado a concretar por qué esos elementos solubles son dañinos a la superficie. El problema principal al que se enfrentan en la investigación tafonómica es en la ausencia de estas marcas de las que hemos hablado anteriormente (Capítulo 3.5). Hay algunas evidencias de fracturación antrópica en huesos largos (Pineda et al. 2015). Este yacimiento se ha interpretado como un lugar de tránsito en el que los diferentes agentes, homínidos y carnívoros competirían por los recursos. Exceptuando el nivel II.3 que sí que se ha identificado un único agente, serían las hienas, debido a la alta concentración de coprolitos, el resto de niveles sería la sucesión de eventos



Figura 4.6. Yacimiento de la Cala 1 del Barranc de la Boella durante la campaña 2019.

independientes durante un periodo de tiempo (Pineda et al. 2014, 2015, 2017b; Pineda Alcalá 2018).

El Forn

El Forn se excavó a partir del 2008 los niveles arqueopaleontológicos 1 y 2, encontrándose más restos de fauna y lítica en el segundo nivel, en posteriores campañas se extendió la superficie de excavación. Tras un sondeo en la campaña de 2013 se cerró el yacimiento una vez se había alcanzado la base de la Unidad II (Pineda Alcalá 2018).

En general los restos se distribuyen sobre todo en la unidad II y en mayor medida en la unidad III. La microfauna es más escasa que la macrofauna, esta última, muestra una variedad de ungulados. Algunos de estos, infieren en que el paleoambiente debía corresponder a ambientes con grandes masas de agua por la presencia de especies como el *Hippopotamus antiquus*, *Castor* sp. o el *Mimomys savini*. Con zonas abiertas y también cercanas a bosques por la presencia de especies como el macaco o el jabalí (Rosas et al. 2015).

En todos los yacimientos aparece lítica pero los que contienen las colecciones de lítica que se adscriben al Modo 2 son El Forn y Pit 1. En La Mina aparecen cantos, percutores, *choppers-cores*, núcleos, herramientas realizadas en pequeños cantos y lascas retocadas. La técnica que se observa en este yacimiento es la reducción unipolar tanto unifacial como bifacial. En El Forn aparece la misma tipología que en La Mina, aunque el registro de este yacimiento sí que indica un uso diferencial de la materia prima en la que el sílex se emplea para la producción de herramientas de pequeño formato y las demás rocas para herramientas de gran formato (*Heavy-duty tool*). Lo interesante de este yacimiento es que aparece un hendedor realizado en esquisto y para la reducción se utiliza también la talla unipolar y se ha visto en alguna lasca el uso de la técnica bipolar. En la Cala 1 se emplea la misma materia prima y en este caso aparecen percutores, herramientas clasificadas como LCT, lascas retocadas y restos de lasca. Con esto se han expuesto evidencias de un Achelense antiguo en Europa que se remonta a cronologías del Pleistoceno Inferior (Mosquera et al. 2015, 2016).

Conservación y Restauración

El material óseo y los coprolitos en general presentan una baja preservación y tienden a desintegrarse (Roubach, 2015;56). Las alteraciones químicas que han ocurrido durante el enterramiento afectan

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

la superficie y estabilidad del material (Pineda et al. 2014). Sin embargo, no se ha realizado un estudio exhaustivo sobre las características fisicoquímicas de este material, que describiría el estado de conservación de estos materiales.

Debido a esta alta degradación, se opta por la consolidación antes que el engasado, porque la eliminación de la gasa posteriormente podría poner en peligro la estabilidad de las piezas. Estos yacimientos en un principio estaban desprotegidos y las lluvias provocaban un ambiente de humedad. Por este motivo, en muchos casos el Paraloid® B72 no se utilizaba como consolidante debido a su insolubilidad con el agua (Horie 1986a). En estos casos se optó por una dispersión acuosa vinílica, Mowilith® DMC2 ya que podía aplicarse en los materiales húmedos, como ejemplo se puede exponer la consolidación de coprolitos (Pineda et al. 2017a). Además, para los huesos pertenecientes a los elefantes, que son de gran tamaño, este consolidante aportaba gran resistencia.

Actualmente, los yacimientos que siguen siendo excavados, la Cala 1 y la Mina, tienen unos techos que cubren la superficie de excavación y la preservan de las lluvias por lo que los materiales ya no presentan esa humedad. En estos casos se continúa empleando el Paraloid® B72 como consolidante sistemáticamente en la mayoría de los restos óseos. Esto se puede ver con algunas publicaciones

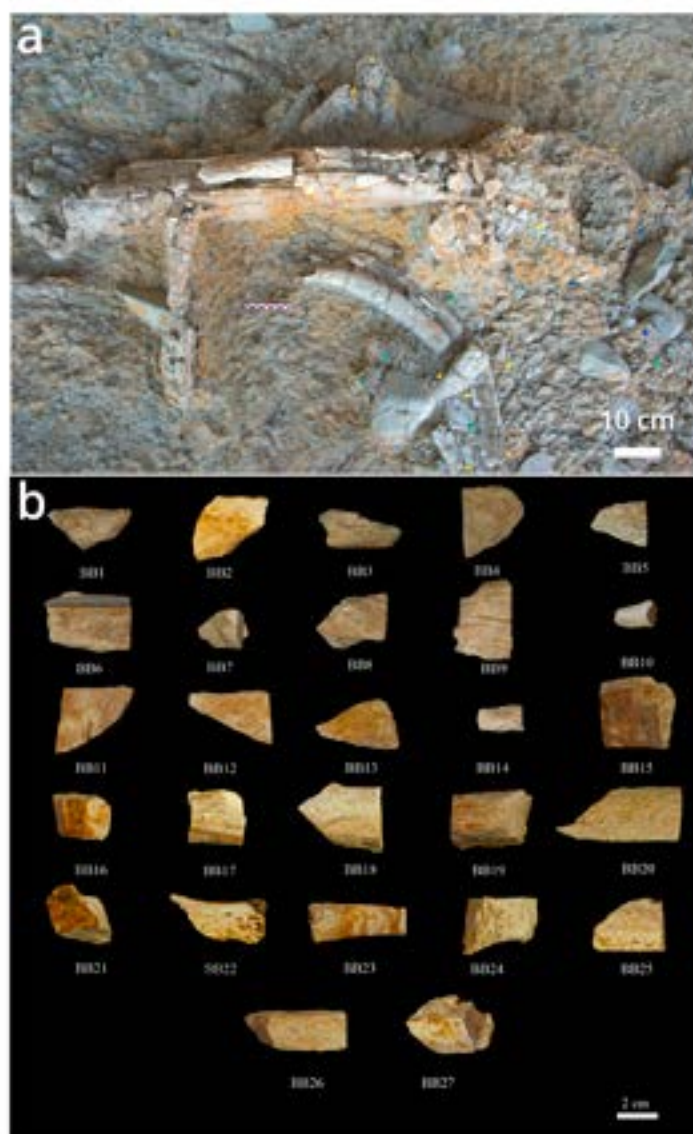


Figura 4.7. Hueso arqueológico de la Cala 1 del Barranc de la Boella a) Fémur de Mammutus meridionalis extraído en la Cala 1 b) Fragmentos del hueso anterior

como (Fidalgo et al. 2023).

Material seleccionado

Las muestras del Barranc de la Boella son las más numerosas en la presente tesis. En primer lugar, se recogieron huesos pertenecientes a un fémur de *Mamutus meridionalis* (Figura 4.7). Asimismo, se recogieron más muestras tanto para el trabajo realizado en Bolonia como el realizado en Granada, procurando que fuesen fragmentos con la misma estructura histológica que el fragmento de fémur. En Bolonia se cortaron fragmentos de un hueso con un grosor de 5 mm (Figura 4.8). En Granada también se cortaron muestras de otro fragmento de hueso con un grosor de 1 cm para los ensayos de dureza, penetración y flexión (Figura 4.9)

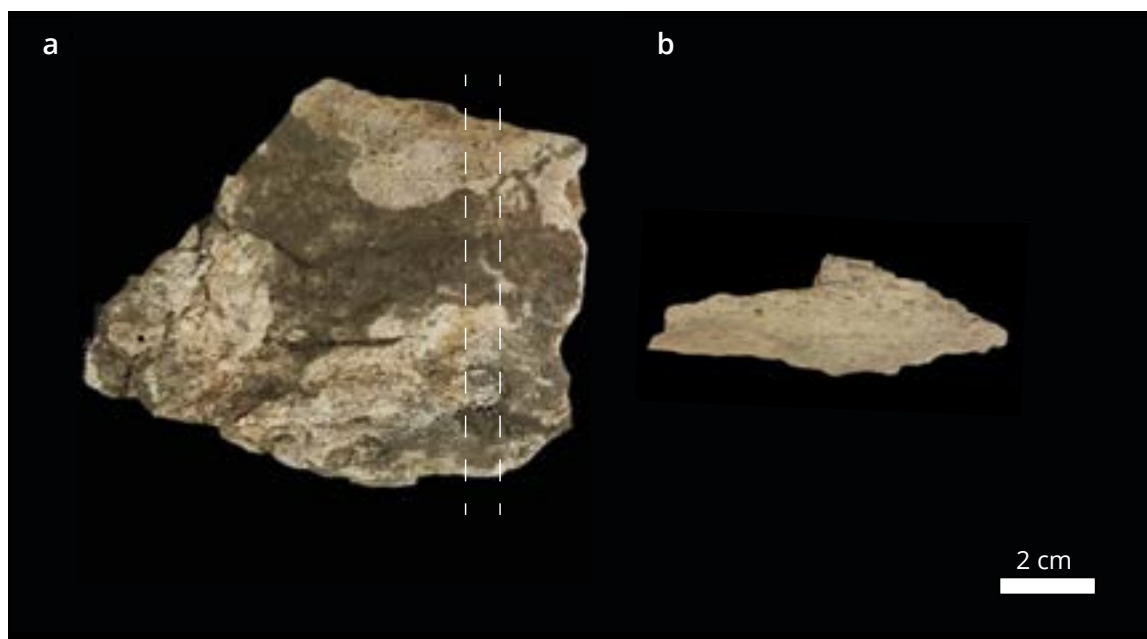


Figura 4.8 Fragmento del Barranc de la Boella a) Fragmento de hueso BB Cala 1 II.2 L06 n°1, b) Muestra cortada del fragmento anterior.



Figura 4.9 Muestras preparadas a partir de un hueso de la Cala 1 del Barranc de la Boella para los ensayos de dureza y penetración

4.1.3. Productos de consolidación

a. Polímeros sintéticos: resinas acrílicas

Las resinas orgánicas que se han empleado para evaluar su penetración y capacidad de cohesión han sido ambas acrílicas:

- Acril 33® (AC33): Dispersión acuosa (contenido del 46%) de etilacrilato y metilmetacrilato producida por Rohm and Hass (GER), conocida anteriormente como Primal y Rhoplex (USA). Esta resina se preparó al 5 % en agua ya que es la concentración habitual cuando se emplea como consolidante (Kres y Lovell 1995). Para las muestras consolidadas con este producto nos referiremos como AC33.
- Paraloid® B72 (PB72): también conocida como Acryloid en Estados Unidos. Es un copolímero de etil-metacrilato producida por Rohm and Hass (GER). Esta resina se preparó al 5% en acetona ya que es la concentración más habitual cuando se emplea como consolidante (Koob 1986; Kres y Lovell 1995; Davidson y Alderson 2009). Para las muestras consolidadas con este producto nos referiremos como PB72

b. Nanopartículas de hidróxido de calcio

En total se han utilizado dos productos de nanocalces en este trabajo, principalmente porque son productos comerciales y, por tanto, con una mayor accesibilidad para la investigación de la conservación y restauración.

- Nanorestore® (NR): esta nanocal es una dispersión en alcohol isopropílico de 5g/L producido en SGI- Universidad de Florencia. Estas partículas tienen una forma hexagonal y un tamaño que oscila entre 100-300nm y suelen agregarse en partículas más grandes de 600nm (Baglioni et al. 2015; Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018). Para las muestras consolidadas con este producto nos referiremos como NR
- CaloSil.E25 (CAL): esta nanocal es una disolución de 5g/L de hidróxido de calcio en 2-propanol. Este producto fue producido por IBZ Salzchemie GmbH & Co.KG, Alemania. Las partículas son más pequeñas que las de Nanorestore®, entre 50-150nm. Para las muestras consolidadas con este producto nos referiremos como CAL.

Las primeras se utilizaron para el ensayo de penetración que se describirá en el apartado 4.1.4.

En el caso de las segundas nanocalces, se han empleado diversos métodos de aplicación dependiendo del tratamiento o la evaluación que se iba a realizar en la muestra:

- Pincel: Las muestras seleccionadas para consolidarlas con este producto han sido consolidadas en una cara, cuando estas muestras tenían una cara plana para evaluaciones mecánicas y de color. De esta manera se podría registrar la absorción hasta que llegaba a la saturación.
- Inmersión: para muestras destinadas a análisis físicos o químicos las muestras se consolidaban por inmersión durante 24 horas.

Posteriormente la fase de secado se realizaba dentro de una cámara con una humedad relativa constante de 75%, llegando a estar entre 1 mes y 3 meses en esas condiciones para asegurar la carbonatación.

c. Diamonio de hidrógeno fosfato (DAP)

Se trata de una sal dibásica del ácido fosfórico que se ha diluido en agua doblemente desionizada

para crear las soluciones acuosas para su uso como consolidante. En este trabajo se ha empleado DAP en diferentes concentraciones y también se ha añadido un porcentaje de disolventes como el etanol.

Investigaciones previas han demostrado que la concentración de difosfato de amonio (DAP) influye en la formación de fases consolidantes y su efectividad en la consolidación (Sassoni 2018). A medida que aumenta la concentración de DAP, se incrementa la formación de nuevas fases consolidantes, pero también aumenta la tendencia de agrietamiento durante el secado y el riesgo de que quede DAP no reaccionado en el sustrato si no se elimina adecuadamente (Sassoni et al. 2018). La adición de una fuente de calcio, como el cloruro de calcio (CaCl_2), acelera la formación de las nuevas fases consolidantes y tiene un efecto positivo en la capacidad de consolidación. Además de la formación de hidroxiapatita (HAP), se ha encontrado que la adición de CaCl_2 promueve la formación de fosfato de calcio octacálcico (OCP) (Naidu y Scherer 2014; Naidu et al. 2015). La adición de alcohol, como etanol o isopropanol, a la solución de DAP aumenta la reactividad de los iones de fosfato en solución, promoviendo la formación de fases más densas (HAP y OCP).

En el estudio, se evaluaron cuatro formulaciones diferentes: 0,1 M de DAP + 0,1 mM de CaCl_2 en un 10% en volumen de etanol; 1 M de DAP + 1 mM de CaCl_2 ; 1 M de DAP + 1 mM de CaCl_2 en un 10% en volumen de etanol; 3 M de DAP. Para las muestras con concentraciones más altas, como 3 M de DAP, no fue necesario añadir CaCl_2 a la solución de DAP. En su lugar, se añadió mediante un empasto de cal después de la inmersión y el secado de las muestras.

Para la formación de la hidroxiapatita es necesario incluir en la consolidación de DAP una fuente de calcio que reaccione con la sal de fosfato. Entre este tipo de productos que se utilizan está el CaCl_2 , que se ha visto que acelera la formación de las nuevas fases de consolidación o tiene efectos positivos para mejorar la consolidación (Naidu y Scherer 2014; Sassoni et al. 2015, 2018; Naidu et al. 2015; Ugolotti et al. 2022). A las muestras consolidadas mediante este producto se ha denominado DAP.

Las muestras de hueso se sumergieron en las diferentes soluciones durante 24 horas, se extrajeron y se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que el peso fuera constante. Para las muestras tratadas con 3 M de DAP, se utilizó un método adicional que consistió en cubrir las muestras con un emplasto preparado con pulpa de celulosa y una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (en una proporción 1:4 en peso). Entre la muestra y el empaque se interpuso papel japonés para no dejar residuos. Después de la inmersión en la solución de DAP y el secado, las muestras se envolvieron en una película de plástico durante las primeras 24 horas para evitar la evaporación de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Posteriormente, se retiró el emplasto y se enjuagaron las muestras con agua desionizada. Este método ha sido previamente evaluado en piedra y fue utilizado en el presente estudio para evaluar su eficacia en la consolidación de huesos (Díaz-Cortés et al. 2022a)

Asimismo, para este caso también se ha empleado CaloSil E25® como fuente de calcio previa para la formación de la hidroxiapatita. En este caso las muestras hacen referencia a esta suma como CAL+DAP. En estos experimentos posteriores en los que se emplea las nanopartículas comerciales CaloSil E25® previamente a la consolidación por DAP había dos fases de consolidación. La primera era la consolidación con las nanocales de la misma manera que se ha descrito anteriormente y se dejaba en las condiciones de HR75% durante 2-3 semanas de tal manera que hubiese una carbonatación parcial. Pasado ese tiempo se consolidaba con una concentración 1M DAP siguiendo los trabajos previos sobre hueso arqueológico (Salvatore et al. 2019; Porpora et al. 2022). Los resultados de este proceso lo encontraremos en el capítulo 8.2

4.1.4. Ensayos de evaluación de la penetración

Los métodos de aplicación que se eligieron para evaluar la penetración fueron la inmersión, capilaridad y goteo.

Por cada grupo (Huesos envejecidos, Barranc de la Boella, Galería y Dolina) hay 30 muestras, de las cuales 15 se han consolidado con Paraloid B72 ® y 15 con Acril 33 ®. De estos 15 se han consolidado 3 muestras de cada con los diferentes métodos de aplicación. De tal manera que, por ejemplo, hay 3 muestras consolidadas con Paraloid B72® por inmersión.

Si bien, hay que dejar claro que posteriormente como se observará que los huesos envejecidos no son una muestra óptima para evaluar las características de un consolidante, las nanopartículas se evaluaron directamente en los huesos arqueológicos del Barranc de la Boella, que finalmente serán los que se elijan para todas las evaluaciones de consolidantes como se verá en el Capítulo 5.

Para este trabajo experimental se eligieron los métodos que son habituales en los tratamientos de consolidación sobre material fósil. Sin embargo, como el principal objetivo es ver las diferencias de comportamiento entre dos tipos de consolidantes (Paraloid® B72 y Acril® 33), hubo que igualar algunos parámetros. Por ejemplo, entre el método de inmersión y el de capilaridad no debería haber diferencias en el tiempo de consolidación ya que generará resultado muy distinto y aumentará la variabilidad de la penetración. Del mismo modo la aplicación por goteo e impregnación debe ser lo más similar posible.

El procedimiento seguido para cada método de consolidación ha sido:

- **Inmersión:** se han sumergido las muestras durante 24 horas en recipientes cerrados para evitar la evaporación del disolvente
- **Capilaridad:** al igual que por inmersión, se ha sumergido cada pieza en un recipiente cerrado durante 24 horas. El consolidante llegaba a menos de la mitad de altura de la pieza para poder observar el fenómeno de capilaridad por la pieza.
- **Goteo:** se ha consolidado mediante goteo aplicando dos veces el consolidante desde la superficie.

Antes de proceder a cortar las piezas, se dejó secar el disolvente y endurecer las resinas acrílicas durante 24 horas. Las evaluaciones de las muestras de Nanorestore® se realizaron tras 24 horas ya que el proceso de carbonatación aún no se habría completado.

Durante el secado, se procuró que la temperatura y la humedad que fuesen constantes. Para ello, se introdujeron las piezas en una estufa a 21°C y 50% de HR.

Una vez secas, las muestras arqueológicas se cortaron para poder observar la sección transversal de la muestra y así determinar la penetración del consolidante.

4.3. Metodología del estudio fosildiagnético para el diagnóstico del estado de conservación del hueso arqueológico

En el capítulo W3 hemos descrito algunos de los trabajos en conservación-restauración que exponen las características fisicoquímicas del hueso y sus procesos de degradación. No obstante, la principal problemática que encontramos en estos es la ausencia de una aproximación que presenten los datos a partir de una metodología unificada, con resultados cuantitativos que permitan ser reproducibles y contrastados.

En este epígrafe ya introducimos la necesidad de entender el hueso arqueológico como entidad registrada pertenece del sistema de la tafonomía. por tanto, el conocimiento de los factores que afectan al hueso, la metodología analítica para aplicarlo sobre este material debemos buscarla en los estudios tafonómicos. Sobre todo, aquellos relacionados con la fosildiagénesis que describen procesos e indicadores que en el cuerpo de nuestro conocimiento se englobarían dentro de la diagnosis del estado de conservación.

En este capítulo se aplicará la metodología y comparará resultados con los publicados en el campo de la fosildiagénesis del hueso. Antes de ello, es necesario desarrollar en profundidad estos estudios para exponer tanto los factores que se deben tener en cuenta para explicar el proceso de deterioro como los indicadores que explicaran el estado de conservación del hueso. Todo este estudio tiene el objetivo final de justificar que el hueso que se ha seleccionado para la presente tesis es necesario consolidarlo. Basándonos en esta caracterización, la posterior evaluación de diversos consolidantes apoyará sólidamente la posterior evaluación de diversos consolidantes.

4.3.1. Introducción a los estudios de fosildiagénesis o bone diagénesis

Antes de comenzar con la descripción de los métodos empleados por los estudios que caracterizan el hueso desde la perspectiva tafonómica, es necesario dejar claro algunos conceptos.

Esta introducción a la problemática que hemos descrito y la propuesta de los estudios tafonómico y concretamente los fosildiagénéticos se realiza en el artículo que forma parte de esta tesis (Díaz-Cortés et al. 2021). En este trabajo aportamos información sobre la disciplina de la Tafonomía y los diferentes procesos que participan en las condiciones de los huesos. Esto creemos que será de utilidad para el posterior estudio del estado de conservación del hueso.

Por otro lado, hay que entender el objetivo de estos estudios, porque aparecen conceptos que se comparten en el campo de la conservación-restauración, pero no significan lo mismo. Estos trabajos comenzaron en el siglo XX con la intención de caracterizar el hueso para estudios de paleoambiente o la paleodietas de los organismos y, sobre todo en contextos más antiguos del Pleistoceno o más reciente para estudios que analizan los isótopos de estos huesos (Brophy y Nash 1968; Lambert et al. 1979; Beeley y Lunt 1980; ex Gordon y Buikstra 1981; Lyman 1984; Piepenbrink 1986; Weiner y Price 1986; Weiner et al. 1989; Ambrose 1990; Bell 1990). Por este motivo muchas veces se observara que se emplea la palabra “preservación” o “conservación”(ex Bell 1990; Reiche et al. 2000; Dumont et al. 2011; Beasley et al. 2014; Greiner et al. 2019). Lejos del significado que le damos en el campo de la conservación-restauración, este término lo emplean de cara a saber si se sigue preservando la información que para ellos es útil sobre el ambiente, isótopos, en definitiva, sobre los procesos de formación de ese yacimiento. No se debe confundir con nuestro concepto de conservación o preservación cuyo objetivo es describir si ese espécimen tiene la estabilidad suficiente primero como para ser extraído del propio yacimiento y, segundo, para ser manipulado sin que peligre su integridad (López-Polín 2016; López-Polín et al. 2017).

Por este motivo es importante concebir los estudios de diagénesis como información y datos para poder llevar a cabo una metodología sistemática para exponer un estado de conservación que sea entendido por la mayor cantidad de investigadores posibles.

De esta manera, a continuación, se dividan en dos tipos de fases que deben llevarse a cabo, por un lado, el estudio de la microestructura del hueso y, por otro, el estudio de las características fisicoquímicas.



La naturaleza del hueso y su fosilización. La Tafonomía para el estudio del estado de conservación del hueso arqueológico y paleontológico

Andrea Díaz-Cortés, Lucía López-Polín, Héctor Del Valle, Isabel Cáceres

Resumen: El hueso es un material que aparece frecuentemente en las colecciones de patrimonio cultural y especialmente en las colecciones arqueológicas y paleontológicas. Una correcta diagnosis de su estado de conservación es esencial, sin embargo, la información sobre su naturaleza y las transformaciones que se producen en ellos durante el enterramiento no es muy conocida en los trabajos de conservación. Esto hace que en muchas ocasiones el hueso sea un material desconocido en cuanto a su naturaleza. La Tafonomía se encarga de describir los agentes, procesos y efectos que afectan al hueso en los yacimientos arqueológicos o paleontológicos hasta el momento de su descubrimiento. Ello hace que las propiedades fisicoquímicas del material óseo se modifiquen, aspecto que se debe tener en cuenta en los estudios de conservación y restauración. En este trabajo se describirán distintas características del hueso, agentes que lo modifican y procesos de degradación con el objetivo de exponer un apropiado planteamiento de la naturaleza inicial, estado de conservación y adecuación de tratamientos para este material.

Palabras clave: hueso arqueológico, fósil, conservación, colágeno, bioapatita, Pleistoceno, Tafonomía

The nature of bone and its fossilization. Taphonomy for the study of the conservation status of archaeological and paleontological bone

Abstract: Bone is a frequent material in cultural heritage collections, and especially on archaeological and paleontological collections. A correct diagnosis of the state of conservation is crucial, however, the characteristic of these bones and the kind of transformations during the burial time is not well extended in conservation studies. The lack of works leads to expose the bone as an exclusively organic material, but this interpretation occasionally is not quite accurate. Taphonomy is the discipline that describes the agents, processes, and effects related to the formation of an archaeological or paleontological bone until its discovery. All these processes transform the physiochemical properties of these bones which is crucial for the study of their conservation and restoration. This work describes several characteristics of the bones, the modifying factors, and decaying mechanisms with the aim of exposing an accurate approach of nature, state of conservation which allows adapting the conservation treatments on these materials.

Keywords: archaeological bone, fossil, conservation, collagen, bioapatite, Pleistocene, Taphonomy

A natureza do osso e sua fossilização. Tafonomia para o estudo do estado de conservação do osso arqueológico e paleontológico

Resumo: O osso é um material que aparece frequentemente nas coleções de patrimônio cultural e especialmente nas coleções arqueológicas e paleontológicas. Um diagnóstico correto do seu estado de conservação é essencial, no entanto, a informação sobre a sua natureza e as transformações que se produzem neles durante o enterramento não é muito conhecida nos trabalhos de conservação. Isto faz com que muitas vezes o osso seja um material desconhecido quanto à sua natureza. A Tafonomia encarrega-se de descrever os agentes, processos e efeitos que afetam o osso nos sítios arqueológicos ou paleontológicos até ao momento da sua descoberta. Isto faz com que as propriedades físico-químicas do material óseo sejam alteradas, o que deve ser tido em conta nos estudos de conservação e restauro. Este trabalho deve descrever diferentes características do osso, agentes modificadores e processos de degradação, com o objetivo de expor uma abordagem adequada da natureza inicial, estado de conservação e adequação de tratamentos para este material.

Palavras-chave: osso arqueológico, fóssil, conservação, colagénio, biopatita, Plistoceno, Tafonomia

Introducción

El tejido óseo es uno de los materiales más frecuentes en yacimientos arqueológicos y paleontológicos, apareciendo en todo tipo de cronologías. Solo por este hecho, la naturaleza de los huesos es variable, ¿tiene las mismas características un hueso humano perteneciente a la guerra civil española que un hueso de homínido de hace 1.000.000 de años?

Normalmente, en manuales y programas formativos de conservación y restauración los materiales arqueológicos se dividen entre orgánicos e inorgánicos (de la Baume 1990; Cronyn 2003; García Fortes y Flos Travieso 2008). Esta separación es muy importante, ya que cada material requiere unas determinadas pautas para su conservación. En general, se asume que los fósiles de vertebrados son materiales inorgánicos de cronologías muy antiguas, por ejemplo, los dinosaurios y, por el contrario, los huesos arqueológicos se consideran materiales orgánicos de cronologías recientes (Behrensmeier 2020). Pero esta distinción es más complicada en el caso de los restos óseos del Pleistoceno (ca. 2,58 Ma – 12 ka B.P) porque corresponde a un periodo intermedio entre cronologías antiguas y cronologías más modernas: ¿a qué podemos llamar fósil? ¿hay un límite de edad para diferenciar entre reciente y antiguo? Y, sobre todo, ¿la composición del material óseo dependerá de la cronología?

En muchas ocasiones aparece un tercer término que intenta solucionar este problema, el “subfósil”. No obstante, su definición es ambigua, ya que puede tener diferentes significados. Por ejemplo, algunos autores, atendiendo a la cronología, afirman que los subfósiles serían aquellos que tienen menos de 13.000 años, refiriéndose, así, sobre todo a la Prehistoria reciente (García-Viñas *et al.* 2014), mientras que otros utilizan el término para referirse a todos los huesos del Pleistoceno (Andrew 1996; Larkin y Makridou 1999; Barrón-Ortiz *et al.* 2018). Gran parte de los autores lo usan para referirse a la composición del material, utilizando subfósil para distinguir aquellos materiales que no han completado el proceso de mineralización (Nielsen-Marsh y Hedges 2000; Dumont *et al.* 2011; Tütken y Vennemann 2011).

En general, en los huesos más antiguos se ha producido una recristalización mineral y el material es totalmente inorgánico. Mientras que en huesos más modernos se preserva mejor tanto la parte orgánica como la inorgánica. Sin embargo, en cronologías intermedias, los huesos pueden tener composiciones muy diversas. Además, pueden darse casos de huesos relativamente modernos muy mineralizados (Smith *et al.* 2002). Sin duda, el tiempo es un factor clave, ya que cuanto mayor sea el tiempo de enterramiento mayor será la exposición a los agentes que puedan intervenir. Pero también es esencial el ambiente en el que permanecen estos restos hasta su descubrimiento (Nielsen-Marsh y Hedges 2000; Nielsen-Marsh *et al.* 2007)

Cuando hablamos de “historia material” en conservación y restauración nos referimos a todos esos procesos y

acontecimientos que van desde la creación, fabricación, construcción de una obra u objeto hasta el momento actual.

En contextos arqueológicos y/o paleontológicos, la historia material del tejido óseo empezaría desde el momento de su formación durante la vida del organismo y la preservación de los huesos no dependerá exclusivamente de su antigüedad, sino de los agentes y procesos que participan en la modificación de su naturaleza. Estas transformaciones son estudiadas por la Tafonomía.

La Tafonomía se ocupa de los procesos de fosilización y de la formación de los conjuntos fósiles (Fernández López 2001). Los estudios tafonómicos han sido poco difundidos en el campo de la conservación y restauración. No obstante, pueden beneficiar en gran medida el conocimiento sobre la naturaleza y el deterioro de los restos óseos, y además guiarnos en la estrategia de intervención para su conservación y restauración.

Para comprender la naturaleza del hueso como orgánica o inorgánica partiremos de las características de los huesos “in vivo” y, junto con los principios de la Tafonomía, conoceremos cómo se modifican durante la fosilización. De este modo, con este trabajo incorporaremos los principios de esta disciplina en la Conservación y Restauración de cara a realizar una correcta diagnosis de su estado de preservación mediante nuevos métodos y técnicas analíticas para, además, adecuar los tratamientos a las características de estos huesos.

Características del hueso

La composición del hueso está descrita en multitud de referencias bibliográficas, distinguiendo, como ya hemos comentado, una fracción mineral y otra orgánica (Currey 2002; Collins *et al.* 2002; Reiche, Vignaud y Menu 2002; Turner-Walker 2007, entre otros). El porcentaje de fracción orgánica presente en un hueso fresco actual está en torno al 20-30% y en torno un 10 % de agua (Wopenka y Pateris 2005). Dentro de esta parte orgánica, un 90% corresponde a colágeno tipo I junto al 10% de proteínas no colágenas, lípidos, ADN y agua, predominando en su mayor parte las fibras de colágeno. Estas fibras rodean la parte mineral, la bioapatita. La parte inorgánica corresponde a un 60-70% y se compone principalmente de bioapatita, que se deposita sobre las fibras de colágeno. La bioapatita se ha caracterizado como hidroxiapatita carbonatada no estequiométrica, $\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, que contiene impurezas como carbonatos o diversos iones, que ayudan a estabilizar su cristalinidad fisiológica. Los análisis mineralógicos han expuesto que en el hueso nunca hay hidroxiapatita pura. Según Weiner (2010) se debería reservar este término para el hidroxiapatito geológico, utilizando mejor el término bioapatita para el componente mineral del hueso.

Así, la nanoestructura de los huesos está conformada por la combinación de cristales de bioapatita y fibrillas de colágeno. Estas fibrillas se pueden empaquetar al azar, en

paralelo, dispuestas en láminas o en combinación de los anteriores (Villagran *et al.* 2017). En el sistema Harvesiano, estas fibras se disponen en capas concéntricas formando un canal, conocido como osteón u osteona [Figura 1]. El osteón es un cilindro que discurre normalmente en paralelo al eje largo del hueso denso de las diáfisis de los huesos largos. El hueso esponjoso, por otro lado, está formado por la interconexión de unas estructuras llamadas trabéculas (Rho, Kuhn-Spearing y Zioupos 1998; Currey 2002).

Las características específicas de cada tipo de hueso determinarán en gran parte cómo será su preservación. Para empezar, los huesos presentan una morfología muy variable, a partir de la cual se clasifican como largos, planos

o articulares. A nivel de macroestructura se distinguen dos tipos de tejido: compacto y esponjoso [Figura 2]. Además, los huesos largos (e.g. fémur) presentan una zona central con un tejido más compacto (diáfisis) que corresponde a la cavidad medular y dos extremos formados en su interior por material esponjoso o trabecular (epífisis), que corresponden a las articulaciones [Figura 3]. Los huesos planos (e.g. costillas, pelvis) están formados por un tejido esponjoso interno con unas paredes compactas y finas y no tienen cavidad medular. Los huesos articulares (e.g. carpales) están formados, sobre todo, por tejido esponjoso. Los tejidos esponjosos, al ser más porosos, son susceptibles de alterarse con mayor facilidad que los tejidos compactos.

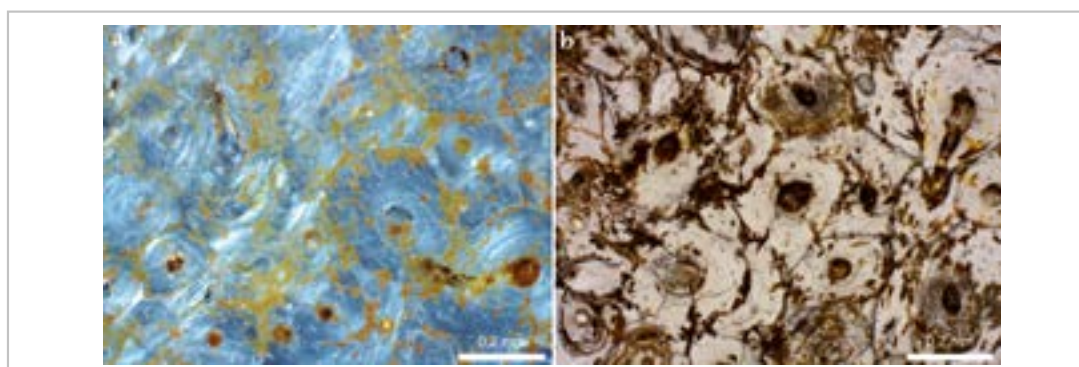


Figura 1.- Lámina histológica en la que se observan los osteones de la sección transversal de la diáfisis de un fémur de *Mamuthus meridionalis* del Barranc de la Boella, La Canonja, Tarragona. a) Luz polarizada cruzada (XPL). b) Luz polarizada plana PPL.

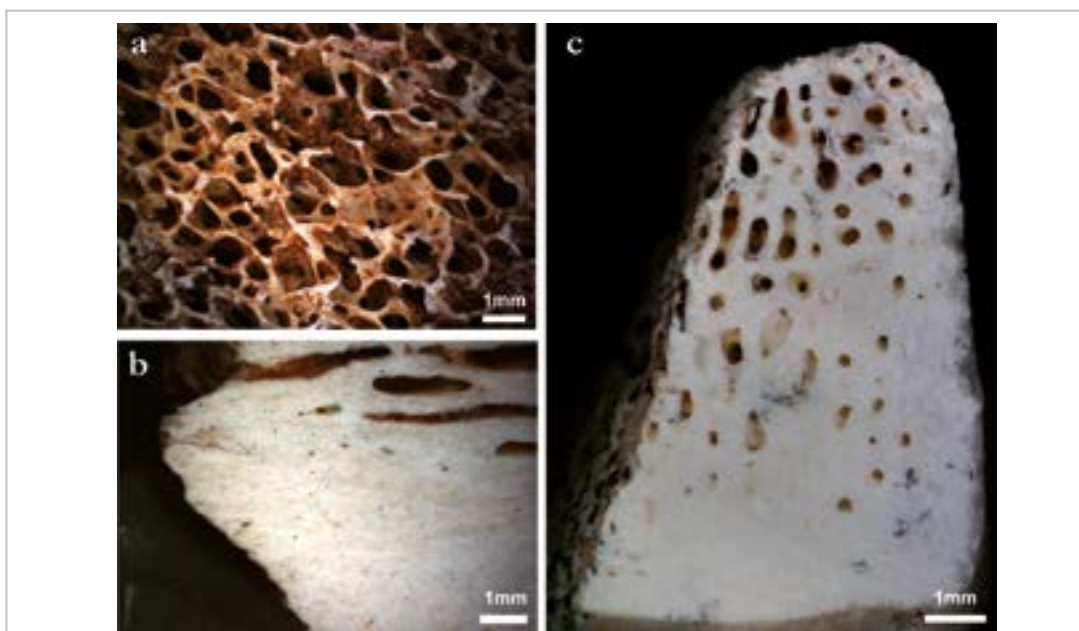


Figura 2.- Imágenes tomadas con un microscopio digital (HIROX-KH8700) de cortes transversales de diferentes huesos. a) Tejido esponjoso. b) Hueso compacto. c) Hueso que presenta ambos tejidos.

Andrea Díaz-Cortés, Lucía López-Polín, Héctor Del Valle, Isabel Cáceres

La naturaleza del hueso y su fosilización. La Tafonomía para el estudio del estado de conservación del hueso... pp. 51-63



Figura 3.- Huesos pertenecientes a un individuo masculino de *Vulpes vulpes*. a) Cráneo b) Mandíbula c) Escápula d) Fémur e) Astrágalo.

Así, aspectos como el tamaño y el tipo de elemento anatómico, su densidad ósea, el taxón o la edad del espécimen son factores que también determinarán el grado de vulnerabilidad ante determinados agentes modificadores (Von Endt y Ortnier 1984; Walker, Johnson y Lambert 1988).

Historia tafonómica: la historia material

La Tafonomía es una disciplina que estudia la transición de los organismos de la biosfera a la litosfera (Efremov 1940), por lo que abarca el periodo desde el momento de la muerte del individuo a su enterramiento final. El estudio tafonómico se aplica, no sólo a los organismos, sino también a las

evidencias de su actividad. Buen ejemplo de ello pueden ser los coprolitos (heces fósiles) o las astas de cérvido, fruto del desmogue, [Figura 4] no implicando necesariamente la muerte de los individuos (Fernández López 2000, 2001)

Cuando se aplica al Pleistoceno, la metodología tafonómica juega un papel importante para conocer el comportamiento de los grupos humanos, el rol de otros predadores o los procesos naturales que, como los agentes atmosféricos, puedan afectar a la conservación de los restos óseos.

La Tafonomía distingue dos fases principales durante el proceso de fosilización: la bioestratinómica y la fosildiagenética [Figura 5]. La primera incluye todas las modificaciones que se producen en el hueso desde la muerte o producción del animal hasta su enterramiento, mientras que la fase fosildiagenética recoge todas las modificaciones que suceden después del enterramiento. Sin embargo, estas fases no pueden entenderse de manera lineal, es decir, estas dos etapas no tienen por qué ser consecutivas o unidireccionales. El hueso puede desenterrarse, lo cual se define como reelaboración, o no haber estado expuesto nunca a procesos bioestratinómicos (Fernández López 2000). En cada una de estas fases pueden intervenir diversos agentes tafonómicos y se pueden desarrollar mecanismos que favorezcan o no la preservación de los restos.

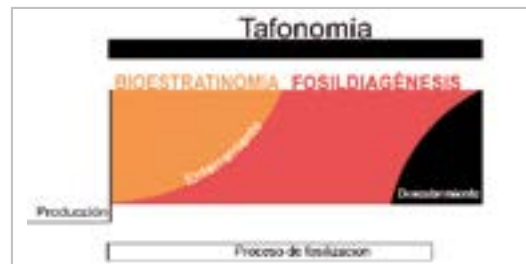


Figura 5.- Esquema conceptual de la Tafonomía basado en Fernández López, S. (2000) pp. 116.



Figura 4.- Imágenes de un coprolito de hiena (izquierda) perteneciente al yacimiento del Barranc de la Boella (La Canonja, Tarragona) y un resto de asta de corzo (derecha) actual de desmogue.

—Bioestratinomía

En la fase bioestratinómica se producen sesgos tafonómicos severos y ello determinará qué restos se enterrarán y serán, por tanto, susceptibles de fosilizar. En esta fase pueden intervenir agentes de naturaleza diversa y las modificaciones que se producen se pueden clasificar en bióticas, es decir, las producidas por seres vivos, o abióticas, las producidas por agentes naturales.

Modificaciones bióticas

En este grupo se encuentran las modificaciones producidas por los humanos y las modificaciones producidas por otros animales, como los carnívoros o los roedores. Las modificaciones antrópicas están relacionadas con el proceso de carnicería (despellejamiento, descarnación, desarticulación, etc.) es decir, con el procesamiento y consumo de todos los nutrientes animales (carne, médula, grasa, sangre) y de las partes no consumibles pero sí aprovechables con fines tecnológicos, como son la piel, los tendones o los huesos (Lyman 1994; Fernández-Jalvo, Cáceres y Marín-Monfort 2013). Entre esas modificaciones destacan las marcas de corte, que se producen por el contacto del filo de la herramienta con la superficie de hueso, y los golpes, desconchados y fracturas producidos para acceder a la médula [Figura 6.a]. Los carnívoros utilizan su dentición y producen señales (surcos y depresiones) en los huesos cuando arrancan la carne, por lo que el tamaño de esas mordeduras y su localización nos ayudará a conocer el tipo de carnívoro que las produjo [Figura 6.b]. Los roedores roen los huesos para desgastar sus dientes de crecimiento continuo o para obtener sales minerales en caso de dietas empobrecidas, produciendo señales acanaladas en los bordes de los restos [Figura 6.c].

Termoalteración

Entre las modificaciones que producen los humanos, la termoalteración tiene especial interés para la restauración. Esta se puede producir durante el cocinado de alimentos (asado o hervido) (Roberts *et al.* 2002), o, posteriormente, por cremaciones intencionales de tipo funerario o como forma de limpieza de espacios domésticos.

En cualquier caso, esta alteración produce cambios de coloración, agrietamientos, fragmentación y deformaciones a nivel macroscópico (Shipman, Foster y Schoeninger 1984; Nicholson 1993; Stiner *et al.* 1995; Surovell y Stiner 2001; Cáceres 2002; Lebon 2010). Los cambios de coloración se ven fuertemente influidos por el estado del hueso (fresco o seco) y el contexto de la termoalteración (en brasas, enterrados, semienterrados) (Pérez *et al.* 2017).

Desde un punto de vista microscópico, la termoalteración produce una recrystalización de los cristales de bioapatita y una hidrólisis acelerada del colágeno y los componentes

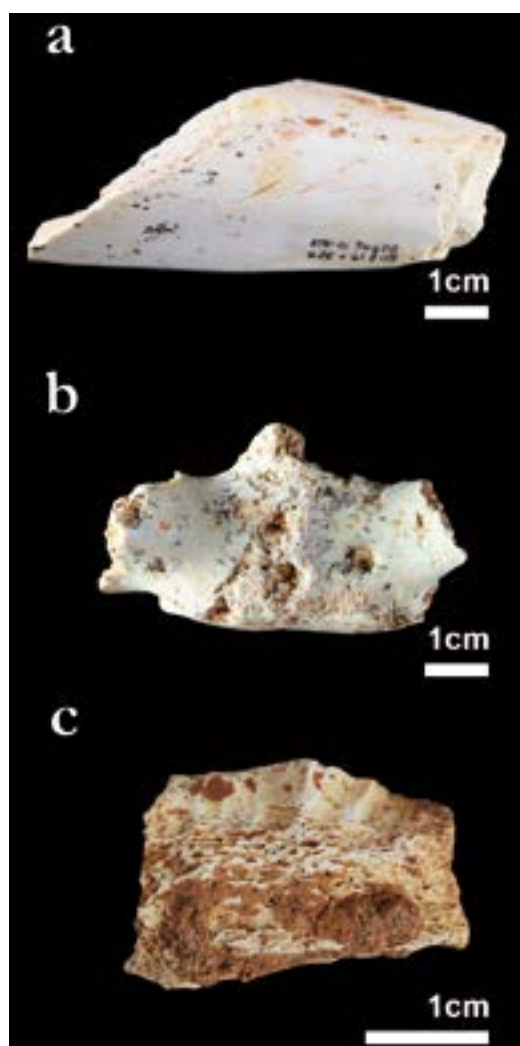


Figura 6.- Ejemplo de modificaciones tafonómicas de origen biótico procedentes del yacimiento de Galería (Sierra de Atapuerca, Burgos). a) marcas de corte en un fémur de ciervo; b) mordeduras de carnívoro en un sacro de ciervo; c) fragmento indeterminado con evidencias de roído.

orgánicos (Lebon *et al.* 2008; Thompson *et al.* 2011; Ellingham, Thompson y Islam 2016; Del Valle y Cáceres 2020).

Modificaciones abióticas

Entre las modificaciones abióticas más recurrentes en el registro arqueológico podemos encontrar el *weathering* o meteorización y la abrasión hídrica.

La meteorización, en inglés *weathering*, es la exposición de los restos a los agentes atmosféricos, a los cambios de temperatura y humedad y, principalmente, a la acción

de los rayos UVA, que produce agrietamientos, fisuras y pérdida de tejido en los huesos (Behrensmeyer 1978; Tuross 1989; Fernández-Jalvo, Cáceres y Marín-Monfort 2013; Fernández-Jalvo y Andrews 2016). Estas fisuras iniciales pueden desarrollarse y provocar la fragmentación y total desintegración del hueso [Figura 7a]. Asimismo, los procesos de hielo/deshielo (gelifracción), también pueden generar agrietamientos (Guadeli 2008) contribuyendo, por tanto, a producir cambios en la composición de estos huesos.

La meteorización provoca un descenso de los niveles de colágeno y una rotura de sus fibras, exponiendo la parte inorgánica a procesos de disolución y recristalizaciones que supone un aumento del tamaño de los cristales (White y Hannus, 1983; Tuross et al., 1989; Trueman et al., 2004).

Otra modificación a tener en cuenta es la abrasión hídrica, que puede provocar redondeamiento y pulido de los huesos, dependiendo del tiempo de exposición a la alteración, de la velocidad de la corriente hídrica, del tipo de sedimento que contiene el agua y del estado del hueso (fresco, seco, meteorizado, fósil) cuando se somete a la alteración (Fernández-Jalvo, 2003; Pineda et al., 2019). Esta alteración produce además pérdida de morfología y puede obliterar otras modificaciones.

—Fosildiagénesis

Dentro de la fase fosildiagenética hay diversos agentes y procesos que pueden modificar los diferentes niveles de la estructura de los huesos. Una modificación habitual en los

contextos arqueológicos y/o paleontológicos es la dejada por las raíces de las plantas [Figura 7.b], que producen surcos irregulares y reticulares cuando se introducen en los huesos en busca de contenido mineral (Gabet, Reichman y Seabloom 2003; Pokines y Baker 2013). Sin embargo, las principales modificaciones fosildiagenéticas se producen por el intercambio mineral entre el hueso y el sedimento durante el proceso de fosilización (Lyman 1994).

Hedges y colegas propusieron en 1995 una serie de parámetros diagenéticos para caracterizar el estado de conservación de un hueso arqueológico: la preservación histológica, el contenido de colágeno, la cristalinidad y la porosidad. En estudios posteriores, se amplió el conocimiento de estos parámetros diagenéticos para saber qué mecanismos se producen y cuáles son sus causas (Hedges y Millard 1995; Nielsen-Marsh y Hedges 1999; Nielsen-Marsh y Hedges 2000; Hedges 2002). Gracias a estos estudios se han descrito los procesos que derivan en la degradación, tanto de la parte orgánica como de la inorgánica, que explicaremos a continuación.

a.- Degradación de la parte inorgánica

La fracción inorgánica es especialmente susceptible a los ambientes ácidos, llegando en casos extremos a su disolución. Entre otros autores, Nielsen Marsh y colaboradores (2007) exponen que en los suelos con un pH bajo la supervivencia del hueso es muy difícil. El pH en el que se conservan los huesos está en un rango de 7-8. Algunos autores especifican que sería entre 7.8 y 8.1 (Berna, Matthews y Weiner 2004). Sin

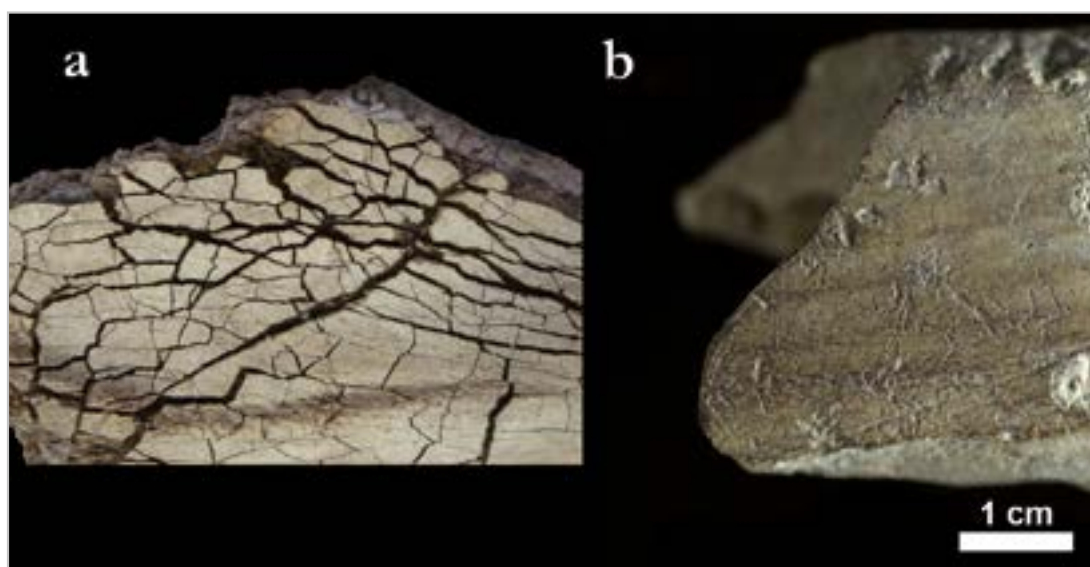


Figura 7.- a) Agrietamientos producidos por *weathering* o meteorización en una mandíbula de bóvido procedente del yacimiento de Gona (Región Afar, Etiopía); b) Tibia de ciervo procedente del yacimiento del Abric Romaní (Capellades, Barcelona) con marcas producidas por raíces.

embargo, con un pH entre 7-8 puede haber disoluciones y reprecipitaciones de la bioapatita mineral. Por tanto, para que se produzca un cambio en la naturaleza del hueso, el medio no necesariamente tiene que ser ácido ($\text{pH} < 7$), sino que puede ser neutro o ligeramente básico.

Boethius y colaboradores (2020) publicaron un estudio sobre los restos óseos del yacimiento mesolítico sueco Ageröd I, recuperados en diferentes campañas: en las décadas de los 40, 70 y en 2019. En este tiempo, los cambios producidos por las excavaciones han desembocado en una progresiva acidificación del sedimento, se han acelerado los mecanismos de deterioro, y los restos óseos presentan diferentes estados de conservación dependiendo del momento de su excavación. Hay, incluso, zonas con un pH entre 4.2 y 5 en las que el hueso está ausente del todo. Este estudio muestra que, en un periodo corto, de 75 años, el pH puede cambiar y provocar la pérdida de los restos óseos.

Si bien ya se considera el agua como un importante agente bioestratinómico, en la fosildiagénesis tiene un mayor poder modificador (Hedges y Millard 1995; Berna Matthews y Weiner 2004). Hedges y Millard (1995) hablan principalmente de tres regímenes hidrológicos: difusivo, recarga y fluido. Los medios difusivos corresponden a ambientes en los que el agua es permanente o, por el contrario, en los que está ausente. En este tipo de contextos suele favorecerse la preservación del material óseo (Grupe 1995). Por el contrario, en medios de recarga y fluido puede haber ciclos de humectación y secado. Los minerales del hueso están sujetos a su disolución lo que provoca el intercambio con iones externos Ca^{+2} , PO_4^{-3} o CO_3^{-2} .

b.- Degradación de la parte orgánica

Collins *et al.* (1995) proponen un modelo de degradación del colágeno a partir de procesos de hidrólisis que producen las rupturas de los enlaces peptídicos de la proteína [Figura 8]. Estos autores exponen que la solubilización del colágeno provoca el aumento de la porosidad, cavidades que se llaman “colágeno fantasma”. La rapidez de su eliminación puede depender de si el mecanismo es químico o de si hay presencia de microorganismos (Collins *et al.* 2002).

Mediante estudios histológicos se ha observado que la actividad de los microorganismos produce una bioerosión que consiste en la disminución de la materia orgánica y el incremento de la porosidad, con la presencia de túneles (Piepenbrink 1986; Trueman y Martill 2002; Jans *et al.* 2004; Turner-Walker y Jans 2008). Estos túneles pueden producirse tanto por bacterias como por hongos, además de por otros organismos como las cianobacterias (Huisman *et al.* 2017).

La actividad de microorganismos, que también puede darse en la fase bioestratinómica (Child 1995; Collins *et al.* 2002; Trueman *et al.* 2004), puede desarrollarse en un tiempo relativamente breve, algunos autores lo

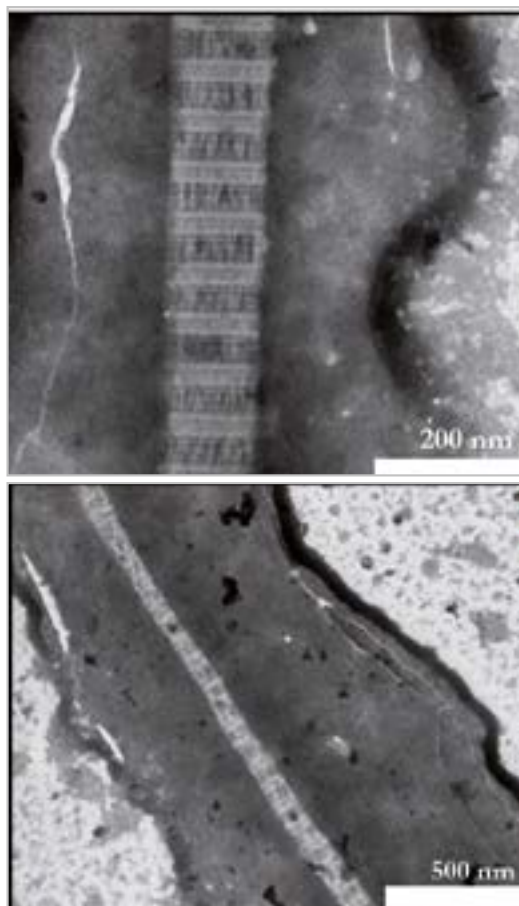


Figura 8.- Detalle de una fibra de colágeno en un hueso actual (Del Valle y Cáceres 2020).

fijan en menos de 500 años (Hedges 2002). Existe una relación entre la intensidad de los ataques de estos microorganismos, el ambiente y el estado del hueso. Por ejemplo, muchos autores han puntualizado que, para que se produzca un ataque biológico sobre el colágeno del hueso, previamente se debe producir un cambio en la matriz cristalina; esto permite que las enzimas que segrega los microorganismos puedan penetrar por esta matriz para llegar a la proteína. En las zonas donde se ha producido la actividad microbiana, además de la pérdida de materia orgánica, también es característico que se produzcan disoluciones y redistribuciones de la bioapatita (Turner-Walker y Syversen 2002).

Otras biomoléculas presentes en el hueso, como la osteocalcina, se estabilizan con la fracción mineral dada su naturaleza similar. En menor medida pueden preservarse algunos lípidos como el colesterol, que puede ser una fuente de análisis para estudios isotópicos (Collins *et al.* 2002). Para el ADN mismo, hay una proliferación de

Andrea Díaz-Cortés, Lucía López-Polín, Héctor Del Valle, Isabel Cáceres

La naturaleza del hueso y su fosilización. La Tafonomía para el estudio del estado de conservación del hueso... pp. 51-63

bibliografía sobre la posibilidad de una pervivencia longeva de este material genético, si bien la degradación es similar a la del colágeno (Kendall *et al.* 2018; Kontopoulos *et al.* 2019). Aunque es complicado, hay algunas excepciones como la reciente secuenciación del genoma de un mamut de más de un millón de años conservado en permafrost, el material genético más antiguo hasta el momento (van der Valk *et al.* 2021).

su identificación (Nielsen-Marsh *et al.* 2007; Smith *et al.* 2007). Si bien, estos trabajos sólo se aplicaron al ambiente templado europeo han devenido en investigaciones de referencia a nivel global. Una trayectoria corresponde con la buena conservación del hueso, mientras que las otras tres corresponden a diferentes caminos de degradación ósea. Cabe destacar que en las tres se produce pérdida de colágeno, ya sea por hidrólisis acelerada, por disolución o por ataque bacteriano [Tabla 1].

— Trayectorias diagenéticas

En 2007 se publicaron dos trabajos en los que se expusieron, por primera vez, cuatro posibles trayectorias diagenéticas de los restos, directamente relacionadas con la preservación de los huesos, y los indicadores a tener en cuenta para

La naturaleza del hueso: un viaje hacia lo inorgánico

En este trabajo se han recopilado algunos de los procesos que pueden afectar a las características del hueso durante su fosilización. En resumen, los

Parámetros diagenéticos		Tipo 1 Buena preservación	Tipo 2 Hidrólisis acelerada de colágeno	Tipo 3 Hueso con ataque microbiológico	Tipo 4 Disolución catastrófica mineral
wt% Colágeno Cantidad de colágeno		↑	↓↓↓	↓	↓
Índice de cristalinidad (IRSF) <i>Infrared Splitting factor en $\nu_4(\text{PO}_4)$ en el pico 567 cm^{-1} y 605 cm^{-1}</i> FTIR		↓	↑↑↑	↑	↑
Ratio carbonato/ fosfato (C/P) Índice de los picos de carbonato 1415 cm^{-1} y fosfato 1035 cm^{-1} FTIR		↑	↓↓↓	↓	↓
Índice histológico Oxford (OHI) Estudio de la cantidad de destrucción en una sección transversal del hueso		↑	=	↓↓↓	= ↓
Índice de ruptura Cantidad de estructuras básicas (osteonas) incompletas		↓	↑	= ↑	= ↑
Porosidad Porosimetría de Mercurio (MIP)	S Poro: $>0.01\mu\text{m} < 0.1\mu\text{m}$	↑	↓	↓	↓↓↓
	M Poro: $>0.1\mu\text{m} < 8.5\mu\text{m}$	↑	↑	↑	↑↑↑
	L Poro: $>8.5\mu\text{m} < 70\mu\text{m}$	↓	↓	↑	↑↑↑
Densidad aparente (Bulk density) Densidad incluyendo volumen intersticial y volumen de poros abiertos y cerrados		↑	↓↓↓	↓	↓
Densidad real (Skeletal density) Densidad excluyendo el volumen de poros conectados		↓	↑↑↑	↑	↓

Tabla 1. Parámetros diagenéticos utilizados para identificar los 4 tipos de preservación en material óseo descritos por Smith *et al* (2007)

procesos bioestratinómicos como la termoalteración, la meteorización o la abrasión hídrica, pueden afectar a la composición fisicoquímica del hueso. Sin embargo, procesos como la intervención de carnívoros o de humanos no condicionan las características químicas de los huesos.

En cuanto a los procesos fosildiagenéticos, factores como el agua, el pH o la presencia de microorganismos, produce, de manera general, la degradación de la parte orgánica, con la pérdida de colágeno y la transformación de la parte inorgánica dando como resultado la recristalización de la bioapatita. La degradación de una fracción puede condicionar la preservación de la otra, siendo evidente una disminución de la fracción orgánica a lo largo del enterramiento.

Sin embargo, llama la atención que en el ámbito de la conservación y restauración este material se incluya directamente en el tipo orgánico, con todo lo que eso implica para la toma de decisiones de su tratamiento y conservación (Cronyn 2003; García Fortes y Flos Travieso 2008). Hablar sobre los huesos como un material que se comporta como material orgánico y generalizar sobre su sensibilidad ante los cambios de humedad ambiental puede ser incorrecto en muchos casos. La composición que se describe, normalmente, es la de un hueso actual ("vivo"), obviándose que ya no forma parte de un organismo vivo y que diversos procesos tafonómicos han podido convertirlo en un material cada vez más inorgánico.

En algún trabajo se ha descrito el hueso como un material higroscópico, sensible a cambios de humedad relativa (Bouzas Abad y Laborde Marqueze 2002). Sin embargo, Turner-Walker (2007) expone que los huesos arqueológicos (exceptuando aquellos saturados en agua) son relativamente inertes y estables dimensionalmente ante cambios bruscos de humedad.

Consideraciones finales

Son escasos los trabajos en el ámbito de la conservación que expongan la naturaleza del hueso sumando la amplitud cronológica, los diversos contextos sedimentarios, factores de alteración y estado de preservación. La Tafonomía es la disciplina especializada en el estudio de los procesos implicados en la fosilización y, por tanto, sus principios pueden servir para introducir descripciones estandarizadas del estado de preservación de estos huesos y clasificar las alteraciones.

Es fundamental desarrollar una diagnosis correcta del material y alejarnos de la imagen simple del hueso como material orgánico olvidando el proceso de fosilización y la transformación de su naturaleza. De tal manera que para la descripción del estado de preservación de estos huesos serían esenciales las siguientes dos fases:

1. El análisis tafonómico superficial que permite identificar las alteraciones tafonómicas acaecidas, tanto en la fase bioestratinómica (marcas antrópicas, carnívoros, meteorización, abrasión hídrica etc.) como en la fosildiagenética (actividad de raíces, influencia del pH, etc.). Así, se determinan los agentes, procesos y mecanismos que se produjeron a lo largo del proceso de fosilización.

2. El análisis microestructural a través de técnicas como la DRX o FTIR-ATR permite conocer la degradación, tanto de la fracción orgánica como de la inorgánica. De este modo, describir el aumento de la porosidad, la disminución de materia orgánica o el incremento de la cristalinidad permite unificar las descripciones de las características fisicoquímicas y el estado de preservación de los huesos.

En definitiva, aunque los trabajos sobre la conservación y restauración del hueso arqueológicos y/o paleontológico no presente un nivel de desarrollo comparable al de otros bienes culturales, como serían monumentos, metales, etc., los estudios tafonómicos, especialmente, los relacionados con la fosildiagenesis, pueden fomentar una mejor comprensión y descripción de su naturaleza. De este modo, será posible desarrollar una diagnosis correcta para este tipo de material y alejarnos de la imagen simple de que el hueso pertenece al grupo de materiales orgánicos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de varios proyectos, entre ellos PGC2018-093925-B-C32 (MICINN-FEDER), SGR 2017-1040 (AGAUR), 2019PFR-URV-91 (URV) y CLT009/18/00053 (Generalitat de Catalunya). Las investigaciones desarrolladas en el IPHES se enmarcan en el programa CERCA. Dicha investigación está apoyada por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través de la acreditación de excelencia "María de Maeztu" (CEX2019-000945-M). ADC goza de una beca FPU (FPU17-05506) financiada por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

Referencias

- ANDREW, K. (1996). "A summary of the care and preventative conservation of sub-fossil bone for the non-specialist or pleistocene problems -The sub-fossil scenario", *The biology curator*, 5: 24-28.
- BARRÓN-ORTIZ, C. *et al.* (2018). "Conservation of subfossil bones from a lacustrine setting: Uncontrolled and controlled drying of late quaternary vertebrate remains from cold lake, western Canada", *Collection Forum*, 32(1): 1-13. <https://doi.org/10.14351/0831-4985-32.1.1>
- BEHRENSMEYER, A. K. (1978). "Taphonomic and ecologic information from bone weathering", *Paleobiology*, 4(2): 150-162. <https://doi.org/10.2307/2400283>.

- BEHRENSMEYER, A. K. (2020). "Taphonomy", *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 1-11. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00120-x>.
- BERNA, F.; MATTHEWS, A.; WEINER, S. (2004). "Solubilities of bone mineral from archaeological sites: The recrystallization window", *Journal of Archaeological Science*, 31(7): 867-882. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.12.003>.
- BOETHIUS, A. et al. (2020). "Human encroachment, climate change and the loss of our archaeological organic cultural heritage: Accelerated bone deterioration at Ageröd, a revisited Scandinavian Mesolithic key-site in despair", *PLoS ONE*, 15(7): 1-23. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236105>.
- BOUZAS ABAD, A.; LABORDE MARQUEZE, A. (2002). "La degradación del hueso", *Monte Buciero*, 9: 267-275.
- CÁCERES, I. (2002). *Tafonomía de yacimientos antrópicos en karst. Complejo Galería (Sierra de Atapuerca, Burgos), Vanguard Cave (Gibraltar) y Abric Romaní (Capellades, Barcelona)*. Universidad Rovira i Virgili.
- CHILD, A. M. (1995). "Towards and understanding of the microbial decomposition of archaeological bone in the burial environment", *Journal of Archaeological Science*, 22(2): 165-174. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0018>.
- COLLINS, M. J. et al. (2002). "Bone Diagenesis: implications for heritage management", en *9th ICAZ Conference*, 124-132.
- COLLINS, M. J. et al. (2002). "The survival of organic matter in bone: A review", *Archaeometry*, 44(3): 383-394. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00071>.
- CRONYN, J. M. (2003). *Elements of Archaeological Conservation*. Routledge. London. <https://doi.org/10.2307/1506325>.
- CURREY, J. (2002). "The structure of bone tissue", en *Bones: structure and mechanics*. Princeton, 224-225. <https://doi.org/10.1515/9781400849505>.
- DAL SASSO, G. et al. (2016). "Bone diagenesis variability among multiple burial phases at Al Khiday (Sudan) investigated by ATR-FTIR spectroscopy", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Elsevier B.V., 463: 168-179. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.10.005>.
- DEL VALLE, H.; CÁCERES, I. (2020). "Los efectos del hervido en la microestructura ósea. Estado de la cuestión y enfoques metodológicos para su caracterización en el registro arqueológico", *ArqueoGazte*, 10: 261-275.
- DUMONT, M. et al. (2011). "Size and size distribution of apatite crystals in sauropod fossil bones", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1-2): 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.06.021>.
- EFREMOV, J. A. (1940). "Taphonomy: new branch of paleontology", *American Geologist*, 74: 81-93.
- ELLINGHAM, S. T. D.; THOMPSON, T. J. U.; ISLAM, I. (2011). "Effect of Soft Tissue on Temperature Estimation of Bone Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Forensic Sciences*, 61(1): 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.forsci.2011.12.005>.
- VON ENDT, D. W.; ORTNER, D. J. (1984). "Effects of bone size and temperature on bone mineralization", *Journal of Archaeological Science*, 11(3): 247-255. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(84\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0305-4403(84)90005-0).
- FERNÁNDEZ-JALVO, Y.; ANDREWS, P. (2003). "Experimental water abrasion on bone fragments", *Journal of Taphonomy*, 145-161.
- FERNÁNDEZ-JALVO, Y.; CÁCERES, I.; MARÍN-MOYANO, L. (2013). "Tafonomía", en García-Díez, M. y Zapata, L. (eds.) *Lo técnico a la reconstrucción de los grupos humanos*. 367-404.
- FERNÁNDEZ-JALVO, Y.; ANDREWS, P. (2016). *Atlas of Taphonomy. 1001+1 Images of fossil and recent modification*. Springer.
- FERNÁNDEZ LÓPEZ, R. S. (2000). *Temas de Tafonomía*. Universidad Rovira i Virgili.
- FERNÁNDEZ LÓPEZ, S. R. (2001). "Tafonomía, yacimientos de fósiles: Modelos alternativos", *Ciencias de la Tierra*, 9(2): 116-120.
- GABET, E. J.; REICHMAN, O. J.; SEABLOOM, E. W. (2000). "The effect of bioturbation on soil processes and sediment transport", *Review of Earth and Planetary Sciences*, 31: 249-270. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.31.100901.141314>.
- GARCÍA-VIÑAS, E. et al. (2014). "Diecinueve años de investigación sobre el patrimonio paleobiológico de la Prehistoria andaluza", *pH*, 86: 88-100.
- GARCÍA FORTES, S.; FLOS TRAVIESO, N. (2008). *La restauración de bienes arqueológicos*. Síntesis. Madrid.
- GRUPE, G. (1995). "Preservation of collagen in bone in sandy soil", *Journal of Archaeological Science*, 22(2): 15-23. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0021>.
- GUADELLI, J. L. (2008). "La gélifraction des résidus osseux: Expérimentation et transfert au fossile". *Annales de l'Institut de Paléontologie de la Sorbonne*, 94: 121-165.
- HEDGES, R. E. M. (2002). "Bone diagenesis: An overview of processes", *Archaeometry*, 44: 319-328.
- HEDGES, R. E. M.; MILLARD, A. R. (1995). "Bones and the Modelling of Diagenetic Processes", *Archaeological Science*. Academic Press, 22(2): 15-23. <https://doi.org/10.1006/JASC.1995.0017>.

- HEDGES, R. E. M.; MILLARD, A. R.; PIKE, A. W. G. (1995). "Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites", *Journal of Archaeological Science*, 22(2): 01-209. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0022>.
- HUISMAN, H. et al. (2017). "Micromorphological indicators for degradation processes in archaeological bone from temperate European wetland sites", *Journal of Archaeological Science*. Elsevier Ltd, 85: 13-29. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.06.016>.
- JANS, M. M. E. et al. (2004). "Characterisation of microbial attack on archaeological bone", *Journal of Archaeological Science*, 31: 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.07.007>.
- KENDALL, C. et al. (2018). «Diagenesis of archaeological bone and tooth», *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Elsevier, 491: 21-37. <https://doi.org/10.1016/j.paleo.2017.11.041>.
- KONTOPOULOS, I. et al. (2019). "Petrous bone diagenesis: a multi-analytical approach", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Elsevier, 518: 143-154. <https://doi.org/10.1016/j.paleo.2019.01.005>.
- DE LA BAUME, S. (1990). "Les matériaux organiques", en Berdecou, M. C. (ed.) *La conservation en Archéologie Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Masson. Paris, 220-270.
- LARKIN, N. R.; MAKRIDOU, E. (1999). "Comparing gap-fillers used in conserving sub-fossil material", *Geological curators group*, 7(2): 81-91.
- LEBON, M. et al. (2008). "Characterization of archaeological burnt bones: Contribution of a new analytical protocol based on derivative FTIR spectroscopy and curve fitting of the v 1 v 3 PO4 domain", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392(7-8): 1479-1488. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2469-y>.
- LEBON, M. (2010). "The taphonomy of burned organic residues and combustion features in archaeological contexts", *Paleoethnologie*, 2: 145-158.
- LEBON, M. et al. (2016). "Rapid quantification of bone collagen content by ATR-FTIR spectroscopy", *Radiocarbon*, 58(1), pp. 131-145. <https://doi.org/10.1017/RDC.2015.11>.
- LYMAN, R. L. (1994). *Vertebrate Taphonomy*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139878302>.
- NICHOLSON, R. A. (1993). "A morphological investigation of burnt animal bone and an evaluation of its utility in archaeology", *Journal of Archaeological Science*, 411-428. <https://doi.org/10.1006/jasc.1993.1025>.
- NIELSEN-MARSH, C. M.; HEDGES, R. E. M. (1999). "Bone porosity and the use of mercury intrusion porosimetry in bone diagenesis studies", *Archaeometry*, 41(1): 165-174. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1999.tb00858.x>.
- NIELSEN-MARSH, C. M.; HEDGES, R. E. M. (2000). "Patterns of diagenesis in bone I: The effects of site environments", *Journal of Archaeological Science*, 27(12): 1139-1150. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0537>.
- NIELSEN-MARSH, C. M.; HEDGES, R. E. M. (2000). "Patterns of diagenesis in bone II: Effects of acetic acid treatment and the removal of diagenetic CO 32", *Journal of Archaeological Science*, 27(12): 1151-1159. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0538>.
- NIELSEN-MARSH, C. M. et al. (2007). "Bone diagenesis in the European Holocene II: taphonomic and environmental considerations", *Journal of Archaeological Science*, 34(9): 1523-1531. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.012>.
- PÉREZ, L. et al. (2017). "Hearths and bones: An experimental study to explore temporality in archaeological contexts based on taphonomical changes in burnt bones", *Journal of Archaeological Science: Reports*. Elsevier Ltd, 11: 287-309. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.11.036>.
- PIEPENBRINK, H. (1986). "Two examples of biogenous dead bone decomposition and their consequences for taphonomic interpretation", *Journal of Archaeological Science*, 13(5): 417-430. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(86\)90012-9](https://doi.org/10.1016/0305-4403(86)90012-9).
- PINEDA, A. et al. (2019). "Tumbling effects on bone surface modifications (BSM): An experimental application on archaeological deposits from the Barranc de la Boella site (Tarragona, Spain)", *Journal of Archaeological Science*. Elsevier, 102: 35-47. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.12.011>.
- POKINES, J. T.; BAKER, J. E. (2013). "Effects of Burial Environment on Osseous Remains", en *Manual of Forensic Taphonomy*. CRC Press, 73-114.
- REICHE, I., VIGNAUD, C.; MENU, M. (2002). "The crystallinity of ancient bone and dentine: New insights by transmission electron microscopy", *Archaeometry*, 44(3): 47-459. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00077>.
- RHO, J. Y., KUHN-SPEARING, L.; ZIOUPOS, P. (1998). "Mechanical properties and the hierarchical structure of bone", *Medical Engineering and Physics*, 20(2): 92-102. [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(98\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(98)00007-1).
- ROBERTS, S. J. et al. (2002). "The taphonomy of cooked bone: characterizing boiling and its physico-chemical effects", *Archaeometry*, 44(3): 485-494. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00080>.
- SHIPMAN, P., FOSTER, G. Y. SCHOENINGER, M. (1984) "Burnt bones and teeth: an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage", *Journal of Archaeological Science*, 11(4): 307-325. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(84\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0305-4403(84)90013-X).
- SMITH, C. I. et al. (2002). "The strange case of Apigliano: early "fossilization" of medieval bone in southern Italy", *Archaeometry*, 44(3): 405-415. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00077>.

Andrea Díaz-Cortés, Lucía López-Polín, Héctor Del Valle, Isabel Cáceres

La naturaleza del hueso y su fosilización. La Tafonomía para el estudio del estado de conservación del hueso... pp. 51-63

[4754.t01-1-00073](#).

SMITH, C. I. *et al.* (2007). "Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms", *Journal of Archaeological Science*, 34(9): 1485-1493. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.006>.

STINER, M. C. *et al.* (1995). "Differential Burning, Recrystallization, and Fragmentation of Archaeological Bone", *Journal of Archaeological Science*, 22: 223-237. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0024>.

SUROVELL, T. A.; STINER, M. C. (2001). "Standardizing infrared measures of bone mineral crystallinity: An experimental approach", *Journal of Archaeological Science*, 28(6): 633-642. <https://doi.org/10.1006/jasc.2000.0633>.

THOMPSON, T. J. U. *et al.* (2011). "An investigation into the internal and external variables acting on crystallinity index using Fourier Transform Infrared Spectroscopy on unaltered and burned bone", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Elsevier B.V., 299(1-2): 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.10.044>.

TRUEMAN, C. N.; MARTILL, D. M. (2002). "The long-term survival of bone: the role of bioerosion", *Archaeometry*, 44(3): 371-382. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00070>.

TRUEMAN, C. N. G. *et al.* (2004). "Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: Diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids", *Journal of Archaeological Science*, 31(6): 721-739. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.11.003>.

TURNER-WALKER, G. (2007). "Degradation pathways and conservation strategies for ancient bone from wet anoxic sites", *Proceedings of the 10th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference: Amsterdam 2007*, (September 2007), 659-675.

TURNER-WALKER, G.; SYVERSEN, U. (2002). "Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis", *Archaeometry*, 44(3): 461-468. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00078>.

TURNER-WALKER, G. Y JANS, M. (2008) "Reconstructing taphonomic histories using histological analysis", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 266: 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.024>.

TUROSS, N. (1989). "Albumin preservation in the Taima-taima mastodon skeleton", *Applied Geochemistry*, 4(3): 255-259. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90026-7).

TUROSS, N. *et al.* (1989). "Molecular preservation and crystallographic alterations in a weathering sequence of wildebeest bones", *Applied Geochemistry*, 4(3): 261-270. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90027-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90027-9).

TÜTKEN, T.; VENNEMANN, T. W. (2011). "Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions?",

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 310(1-2): 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.06.020>.

VAN DER VALK, T. *et al.* (2021). "Million-year-old DNA sheds light on the genomic history of mammoths", *Nature*, 591: 265-269. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03224-9>.

VILLAGRAN, X. S. *et al.* (2017). "Bone and other skeletal tissues", en Nicosia, C. y Stoops, G. (eds.) *Archaeological soil and sediment micromorphology*. Wiley Black, 11-38.

WALKER, P. L., JOHNSON, J. R.; LAMBERT, P. M. (1988). "Age and sex biases in the preservation of human skeletal remains", *American Journal of Physical Anthropology*, 76(2), 183-188. <https://doi.org/10.1002/ajpa.1330760206>.

WEINER, S. (2010). *Microarchaeology: beyond the Visible Archaeological Record*. Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511811210>.

WHITE, E.; HANNUS, L. A. (1983). "Chemical weathering of bone in archaeological soils", *Society for American Archaeology*, 48(2): 316-322. <https://doi.org/10.2307/280453>.

WOPENKA, B.; PASTERIS, J. D. (2005). "A mineralogical perspective on the apatite in bone", *Materials Science and Engineering C*, 25(2): 131-143. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.008>.

Autor/es



Andrea Díaz Cortés

adiaz@iphes.cat

Institut Català de Paleoeccologia Humana i Evolució Social (IPHES-CERCA). Universitat Rovira i Virgili (URV)

<https://orcid.org/0000-0002-5629-4226>

Graduada en Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural en la Universidad Complutense de Madrid en 2015. En 2017 finalizó el Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio histórico de la Universidad Pablo de Olavide (UPO) y en 2019 el Master Erasmus Mundus en Arqueología de Cuaternario y Evolución Humana de la Universitat Rovira i Virgili. Desde 2018 realiza su tesis doctoral a través de un contrato predoctoral FPU financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades en el Institut Català de Paleoeccologia i Evolució Social (IPHES). El principal objetivo de esta tesis es la evaluación de la consolidación en hueso arqueológico comparando tanto productos orgánicos como las resinas acrílicas, como productos inorgánicos (nanocales, DAP, etc), enfocándolo en los yacimientos de la Sierra de Atapuerca (Burgos) y Barranc de la Boella (Tarragona). Ha colaborado como conservadora-restauradora en el Museo Arqueológico Regional de Madrid, y desde 2016 participa en las campañas de excavación de los yacimientos de Sierra de Atapuerca así como en otros yacimientos arqueológicos del Pleistoceno en España.



Lucía López-Polín

lucia.lopezpolin@iphes.cat

Institut Català de Paleoecologia Humana i
Evolució Social (IPHES-CERCA). Universitat
Rovira i Virgili (URV)

<https://orcid.org/0000-0002-5810-4115>

Con una larga trayectoria profesional como conservadora-restauradora de material arqueológico, desarrollada especialmente en el marco de proyectos de investigación en arqueología prehistórica. Su tesis doctoral fue sobre los criterios y métodos de intervención aplicados a los fósiles de homínidos de la Gran Dolina (Sierra de Atapuerca). Autora de numerosas publicaciones y contribuciones a congresos, ha impartido también diversos cursos sobre restauración arqueológica. Actualmente continúa trabajando como restauradora, así como desarrollando labores docentes y de investigación en conservación y restauración.

ellos, destaca su participación en los yacimientos de la Sierra de Atapuerca (Burgos, España), donde desde 2011 coordina los trabajos de excavación e investigación del yacimiento Galería (Pleistoceno Medio). Dirigió el proyecto de excavación del sitio de la Cueva de Azokh (Cáucaso Medio) entre 2009 y 2011. Desde 2013, coordina las investigaciones tafonómicas desarrolladas en los sitios pleistocenos de Gona (Etiopía) y Ain Hanech y Tighennif (Argelia), analizando las relaciones entre los primeros homínidos y la explotación de los recursos faunísticos. Es autora de más de 100 artículos científicos y ha participado en una cincuentena de congresos y seminarios nacionales e internacionales.



Héctor Del Valle Blanco

hectorvalleblanco@gmail.com

Universitat Rovira i Virgili (URV). Institut
Català de Paleoecologia Humana i
Evolució Social (IPHES-CERCA)

<https://orcid.org/0000-0003-4363-8082>

Graduado en Arqueología por la Universidad Complutense de Madrid en 2016. En 2018 finalizó el Máster Erasmus Mundus en Arqueología del Cuaternario y Evolución Humana en la Universitat Rovira i Virgili (URV) con estancia en el museo Museo Nacional de Historia Natural de París. En 2021 finalizó el máster en Genética, Química y Física forense en la URV. Actualmente, trabaja como técnico de apoyo a la investigación en el Institut català de Paleoecologia Humana i Evolució Social (IPHES). Su investigación se dirige al análisis tafonómico con especialización en técnicas bioquímicas, microscópicas y macroscópicas para el estudio de restos óseos desde una perspectiva de la diagénesis ósea. Desde 2015 participa en varios proyectos y campañas de excavación arqueológica como Atapuerca (Burgos, España) o el proyecto Arrels (Querolbs, Girona).

Artículo enviado el 25/05/2021
Artículo aceptado el 22/09/2021



<https://doi.org/10.37558/gec.v20i1.1001>



Isabel Cáceres Cuello de Oro

icaceres@iphes.cat

Universitat Rovira i Virgili (URV). Institut
Català de Paleoecologia Humana i
Evolució Social (IPHES-CERCA).

<http://orcid.org/0000-0001-8487-2591>

Doctora por la Universitat Rovira i Virgili (URV) en el año 2002. Investigadora docente de esta universidad y del Institut Català de Paleoecologia Humana i Evolució Social (IPHES) en Tarragona. Como docente imparte la asignatura de Prehistoria de la Península Ibérica en el grado de Historia y la asignatura de *Tafonomía y Zooarqueología* en el Máster de Arqueología del Cuaternario y Evolución Humana (URV). Especialista en Tafonomía, estudia las estrategias de subsistencia de los grupos humanos del pleistoceno. Ha participado en múltiples proyectos de excavación e investigación de yacimientos de la Península ibérica, así como en África y en el Cáucaso. Entre

4.3.2. Microestructura

a. Estudio histológico

Las propiedades ópticas de los huesos para observar el tipo de estructura que presentan, así como el estado de la interacción entre la fracción orgánica e inorgánica y el nivel de preservación de las estructuras óseas pueden analizarse a través de láminas delgadas (Villagran et al. 2017; Jans 2022).

Como ya hemos comentado anteriormente, el hueso se compone de fibras de colágeno en combinación con cristales de bioapatita. Este tipo de fibras pueden empaquetarse en cuatro tipos diferentes: al azar (*woven bone*), fibras empaquetadas de manera compacta, en paralelo y con la misma orientación (*parallel-fibred bone*), fibras o fibrillas dispuestas en láminas, donde cada lámina difiere en orientación a la fibra, y hueso fibrolamelar, mezcla entre tejido trabecular y tejido laminar. Este tipo de tejidos no aparecen en todos los huesos por igual. Por ejemplo el tejido fibroso es más característico del tejido juvenil y una vez adulto solo se puede encontrar en huecos de dientes, inserciones musculares o en suturas, como la del cráneo (Villagran et al. 2017). Estructuras histológicas como los sistemas de Havers u osteonas consisten en canales vasculares lineales rodeados de tejido laminar óseo. Este tipo de estructuras se ven claramente en los tejidos compactos y diáfisis de los huesos largos.

La observación de este tipo de estructuras dependerá del elemento anatómico seleccionado y la dirección del corte para realizar la lámina histológica.

Preparación de la lámina histológica

La preparación de las láminas histológicas se realizó en el laboratorio de Geoarqueología del Institut Català de Paleoeologia Humana i Evolució social, y en el laboratorio de preparación de láminas del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Para la preparación se eligieron fragmentos de huesos pertenecientes a un hueso largo de un animal de talla muy grande, probablemente *Mammuthus meridionalis*, del Barranc de la Boella que en total se seleccionaron 4, y 2 de un hueso largo de talla muy grande procedente del yacimiento de Cueva Fantasma. De los 4 del Barranc de la Boella, 2 eran secciones transversales y 2 paralelos a los canales de osteonas y, de los 2 de Atapuerca, 1 y 1. Es preciso mencionar que en algunas referencias mencionan que no es apto la preparación de láminas histológicas en huesos esponjosos porque la densidad de tejido óseo es insuficiente para el estudio (VV.AA 2014, p. 721).

En nuestro caso, como queríamos observar el estado de conservación del hueso no le hemos realizado ningún tratamiento extra, como descalcificación. El fragmento de hueso se embebe en una resina epoxi en alto vacío para que penetre adecuadamente. Una vez esta curada se realiza una lámina de unos 80-100µm que se monta sobre una lámina de cristal mediante un adhesivo, normalmente epoxy.

Estudio de la lámina histológica

La primera observación de la lámina histológica se realiza mediante un microscopio óptico petrográfico que permita observar las muestras mediante luz transmitida, utilizando tanto luz polarizada plana (ppl) como luz polarizada cruzada (XPL). En nuestro caso, hemos utilizado el microscopio óptico OLYMPUS-BX con una cámara Nikon y el Carl Zeiss Jenapol-U equipado con una cámara digital Nikon D7000. Estas láminas nos proporcionan información sobre las características ópticas de los huesos, las cuales están relacionadas con el estado de las fibras. Durante este análisis, se pueden observar fenómenos como la birrefringencia, que depende tanto de la fibra de colágeno como de la bioapatita. Cuando estas fibras están alineadas en su eje c, se puede observar este fenómeno como líneas claras, grises y blancas. Sin embargo, cuando ocurre alguna transformación en estas fibras, la birrefringencia se pierde y se pueden ver zonas difusas. Ambos tipos de luz polarizada son uniaxiales y tienen sus ejes paralelos, lo que hace que el color observado a través de luz polarizada cruzada

varíe de blanco a gris en un orden bajo de birrefringencia. Cuando se produce una alteración en estas fibras, este fenómeno se pierde o el color cambia. Jans et al. (2002) proponen una escala para explicar el grado de birrefringencia que observamos a través de la luz polarizada. De tal manera que 1 sería similar al estado de un hueso actual, 0,5 que pierde intensidad y 0 la total ausencia de birrefringencia.

Uno de los principales puntos de estudio de las láminas histológicas de hueso arqueológico es la presencia de degradación provocada por microorganismos, hongos o bacterias. La microbioerosión comenzó cuando en 1986 Wedl describió por primera vez la alteración del tejido mineral por hongos en dientes sumergidos en agua y en dientes de reptiles fósiles. Aunque este tipo de erosiones, posteriormente se ha dicho que podrían haber sido generado por cianobacterias, es en este momento cuando empiezan los estudios sobre túneles que se observaban en las secciones de los huesos arqueológicos y fósiles.

La microbioerosión puede estar causada por todo tipo de microorganismos y es un desafío poder llegar a identificar el tipo de agente basándonos en la erosión que ha dejado. Estos túneles aparecen en la bibliografía como *Microscopical focal destruction (MFD)*. La morfología de estos túneles ha sido descrita por multitud de autores (p.ej. Hanson y Buikstra 1987; Child 1995; Hedges et al. 1995; Collins et al. 2002; Turner-Walker et al. 2002; Turner-Walker y Jans 2008; White y Booth 2014; Turner-Walker 2019; Eriksen et al. 2020).

Por un lado, las bacterias realizarían un tipo de erosión que reorganiza la parte mineral. Este tipo de túneles aparecen en el microscopio óptico como una zona localizada granulosa que puede estar rodeada de un área hipermineralizada. Según lo que ha descrito (Jans et al. 2004) se pueden dividir en longitudinal lineal, *budded* y erosión laminada. El diámetro de estos túneles está entre 10-60µm.

Por otro lado, los hongos pueden también provocar erosión en los tejidos óseos, aunque propiamente sí que provocan la disolución del biomineral. Normalmente los túneles provocados por los hongos son más gruesos que las bacterias. Los túneles realizados por hongos se denominan Wedl correspondiendo al primer estudio que hemos mencionado antes. Suelen asociarse a un conteto oxigenado y pH neutro (Jans et al. 2002, 2004; Huisman et al. 2017). Trueman y Martill (2002) identifican otro tipo de túneles más pequeños en diámetro que algunos denominan tipo Wedl 2 en algunos estudios se asocian con pH ácidos (Fernández-jalvo et al. 2010).

Por último, también pueden actuar las cianobacterias como agente de estos MFD las cuales realizan microperforaciones esféricas, similar al Wedl.

Este tipo de alteraciones deben observarse a través del Microscopio electrónico de barrido, el cual permite llegar a los aumentos necesarios para poder observar estos túneles que miden micras. Además, esta técnica permite vislumbrar las zonas más densas en mineral para poder distinguir las áreas que pueden crear la bioerosión bacteriana. Es necesario puntualizar que en este caso se empleó un microscopio electrónico de barrido ambiental porque no requiere ningún tipo de cubierta para que la muestra sea conductora. El equipo utilizado es in Phenom-XL G2 Desktop SEM. Los parámetros de trabajo que se utilizaron para la observación de las láminas fue de un voltaje de 10 y 20 kV a baja presión. Como en este tipo de técnicas se puede realizar análisis elementales puntuales gracias a la espectroscopia de rayos x dispersados, para el estudio puntual de esas áreas hipermineralizadas.

Existen algunos índices extendidos en los trabajos como el Índice Histológico de Oxford (OHI) que describe esa ausencia o presencia de la alteración (Hedges et al. 1995; Millard 2001). (Hedges et al. 1995) realiza una categorización del 0 al 5 (Tabla 4.3). La categoría 5 sería la que corresponde con un hueso bien preservado que conserva las estructuras histológicas. Mientras que el 0 correspondería con el peor estado de preservación en el que no se puede vislumbrar propiamente estas estructuras óseas.

Otro dato es el índice de bioerosión, que aprovechando la diferencia de los valores tonales de las imágenes de la microscopia de barrido (Turner-Walker y Syversen 2002). Ayudándose de un software de edición de imágenes se puede utilizar herramientas de selección para escoger áreas

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Índice	Porcentaje de hueso intacto (%)	Descripción
0	<5	No se identifican elementos histológicos. Ocasionalmente anal de Havers
1	<15	Áreas pequeñas conservadas o alguna estructural laminar con microdestrucción
2	<33	Claramente se distinguen las estructuras laminares y entre alguna destrucción
3	>67	Se preservan los osteocitos lacunares (los anillos más externos)
4	>85	Preservación buena en general, microdestrucción mínima
5	>95	Buena preservación, prácticamente indistinguible del hueso fresco

Tabla 4.4. Categorías correspondientes al índice histológico de Oxford (OHI). Utilizado por primera vez en hueso arqueológico por Hedge et al. 1995.

desmineralizadas e hipermineralizadas, y compararla con la porosidad total. De esta manera sale un porcentaje del área afectada por esta bioerosión. Sin embargo, no se ha extendido mucho entre otros trabajos, ya que requiere mucho más tiempo de obtención de datos que el OHI (Jans 2022).

$$BI = d + h + p/a * 100$$

Por último, es importante comentar la posibilidad de cuantificar las fisuras que podrían darnos información sobre el estado de preservación mecánico del hueso. Sin embargo, hay que decir que es bastante difícil de cuantificar ya que las causas pueden ser distintas. Incluso puede deberse a la propia preparación de la lámina, si el espécimen tiene muy baja preservación. (Hollund et al. 2012) creó un índice alternativo al OHI que tenía en cuenta más alteraciones como las fisuras, la tinción o la destrucción general del hueso, el Índice de Histología General (GHI) (Tabla 4.4). Los autores lo exponen como un índice análogo que complementa información con el OHI, este únicamente se refiere a la destrucción microbiana. En cambio, el GHI hace referencia a otros efectos como las fisuras, infiltraciones y destrucción que puede no ser generada por bioerosión.

b. Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP o HgI)

Esta técnica para caracterizar la porosidad y la estructura de los poros en los sustratos es muy útil para determinar el estado de conservación de los huesos a nivel microestructural. Esta técnica mide la intrusión del mercurio en el interior de los poros del sustrato bajo parámetros de presión controlados. Teniendo en cuenta la presión determinada con respecto a la cantidad de intrusión de mercurio, el instrumento genera la distribución del volumen y los tamaños de diámetro de los poros basándose en la ecuación de Washburn (**Descrita en el capítulo 3**). Los datos que se obtienen se muestran como ml de Hg intruido por ml de hueso (Turner-Walker et al. 2002).

El equipo que se usó es el porosímetro Autopore III 9410 (Micromeritics, Norcross, US). Este mide poros entre 0.003-360 μm de diámetro. Los fragmentos por cada análisis pesaban alrededor de 1mg con unas proporciones de aproximadamente de 5mm.

Nielsen-Marsh y Hedges (1999) la propusieron para caracterizar la preservación de los huesos. Ellos exponen que la porosidad es la variable clave para entender el grado de alcance que han tenido las alteraciones. Exponiendo los cambios que ocurren durante el proceso tafonómico en los componentes del hueso. A partir de este estudio esta técnica se ha utilizado en sucesivos trabajos exponiendo su utilidad para determinar alteraciones como la bioerosión o la hidrólisis de colágeno. Posteriormente Turner-Walker et al. (2002) relacionó los datos de porosidad de láminas delgadas con datos de MIP. De este trabajo obtenemos una descripción general de la distribución por tamaños de poro que nos encontramos en los huesos arqueológicos.

El hueso presenta una estructura trimodal de poros, es decir, se puede englobar en 3 grupos los poros según su tamaño.

- Diámetro pequeño (s): En este rango se encuentran los poros que miden entre 0,1 μm y

Índice	Porcentaje de hueso intacto	Descripción
0	<5	No se identifican elementos histológicos. Solamente el canal de Havers
1	<15	Áreas pequeñas conservadas o alguna estructural laminar con microdestrucción
2	<50	Claramente se distinguen las estructuras laminares y entre alguna destrucción
3	>50	Se preservan los osteocitos lacunares (los anillos más externos)
4	>85	Preservación buena en general, microdestrucción mínima
5	>95	Buena preservación, prácticamente indistinguible del hueso fresco

Tabla 4.5. Categorías del Índice de Histología general (GHI) propuesto por Hollund et al 2013.

0,001 μm . Como esta región domina en los huesos en los que se ha producido hidrólisis de colágeno y este tamaño corresponde con el tamaño de las fibrillas de colágeno, estos poros se asocian a la degradación química de la parte orgánica. A su vez esto se había conocido gracias a trabajos de cocinado de hueso, en los cuales había una correlación alta entre la pérdida de colágeno y el aumento de porosidad.

- **Diámetro mediano (m):** Este rango corresponderían los poros con un tamaño de diámetro entre 0,1 μm y 10 μm . Este tamaño se ha asociado con la bioerosión que anteriormente hemos expuesto. El tipo de túneles que crean los microorganismos, ya que corresponde con el tamaño de la bioerosión observada a través de las láminas delgadas por el ESEM (Turner-Walker et al. 2002; Smith et al. 2007).
- **Diámetro grande (l):** Que correspondería con todos ese tamaño de poros mayores de 10 μm .

Como sustentan Smith et. al (2007) la técnica MIP puede determinar el estado de conservación del hueso. A partir de 195 muestras de hueso arqueológico, 85 de animales y 110 humanas, procedentes de 32 yacimientos comprendidos en una cronología entre 6.000 y 200 BP, establecen unos gráficos modelos de la distribución de tamaño de poro según la alteración diagenética. De tal manera que dependiendo de la mayor o menor representación de tipo s, m o l establecen la porosidad de un hueso bien preservado, uno que ha sufrido hidrólisis de colágeno acelerada, ataque microbiano o disolución catastrófica del mineral.

A parte de la distribución de poros también es importante obtener datos de las densidades aparente (*skeletal density*) y real (*bulk density*). La primera puede crecer con la pérdida de colágeno, ya que se refiere a la densidad excluyendo los poros interconectados. La densidad real normalmente descende si el hueso está más degradado.

4.3.3. Caracterización fisicoquímica del hueso arqueológico

Los estudios de diagénesis también presentan técnicas analíticas para determinar la calidad de la materia orgánica que pueda haber preservada y también las transformaciones que ha podido sufrir la bioapatita.

a. Espectroscopia de Infrarrojos

Como otras técnicas espectroscópicas, EL FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection) se basa en la interacción de la luz del rango del infrarrojo con la materia. En el caso de nuestro trabajo se emplea el rango medio de infrarrojos de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Esta interacción hace que las moléculas vibren y roten, dependiendo de este movimiento la frecuencia será distinta y es lo que permite detectar la composición molecular del sustrato analizado.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

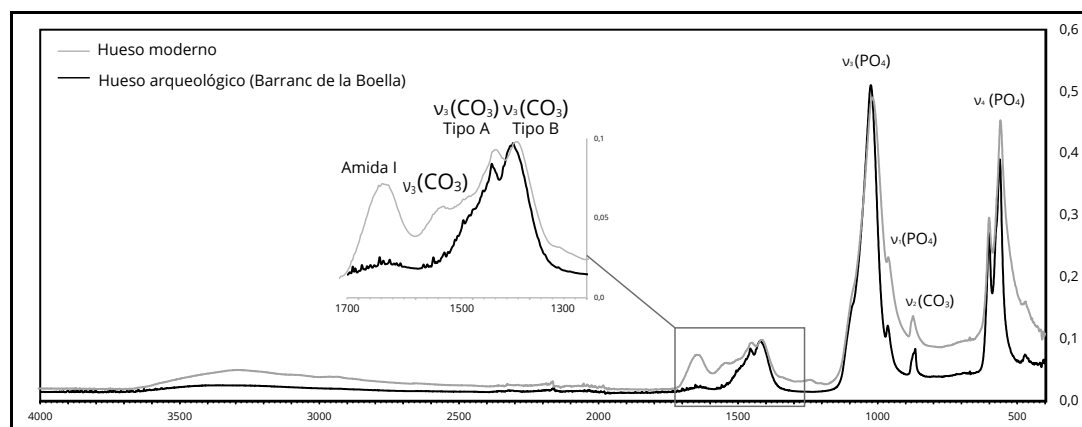


Figura 4.10 Espectro infrarrojo de un hueso actual y un hueso arqueológico del Barranc de la Boella. Se observa la disminución de la región orgánica (1700cm^{-1} - 1300cm^{-1})

En el estudio de los huesos arqueológicos se ha empleado esta técnica para conocer las modificaciones biomoleculares y minerales de los huesos. El principal objetivo de todos estos estudios comenzaron con la intención de observar la preservación de información biológica sobre la fracción orgánica, para posibles dataciones o estudios diagenéticos así como para estudios isotópicos para inferir en la dieta de animales (Weiner y Price 1986; Weiner y Bar-Yosef 1990). A partir de estos estudios se investigaron los huesos arqueológicos con esta técnica habiendo un trabajo prolífico sobre el tema (p.ej. Stiner et al. 1995, 2001; Gutiérrez et al. 2000; Nielsen-Marsh y Hedges 2000 b; Trueman et al. 2004, 2008; Stathopoulou et al. 2008; Hollund et al. 2013; Salesse et al. 2014; Dal Sasso et al. 2016, 2018).

Tradicionalmente se empleó el método de polvo prensado con KBr, sin embargo, en la última década se ha observado que se pueden obtener datos válidos a través de la espectroscopía infrarroja mediante reflexión total atenuada (Thompson et al. 2009; Hollund et al. 2013; Beasley et al. 2014; Dal Sasso et al. 2018). Esta última no necesita un largo proceso de preparación de muestra y, además, no es necesaria una gran cantidad de muestra. Hay que tener en cuenta que esta necesita que la muestra se reduzca homogéneamente en polvo, es decir, que es destructiva. Por lo tanto, cuanto menor sea esta cantidad, será más indicado para material del patrimonio cultural como estos huesos arqueológicos.

Antes de describir la metodología de preparación y análisis de la muestra, es importante tener en cuenta las características del espectro asociado al hueso actual. Esto nos permitirá comprender las posibles diferencias que encontraremos al analizar huesos arqueológicos.

Espectroscopia FTIR-ATR del hueso

Un espectro de un hueso actual y hueso arqueológico se representa en la Figura 4.10 y Tabla 4.6. La información acerca de la parte orgánica la encontramos en la región del $1700\text{-}1300\text{cm}^{-1}$, dentro de esta región aparecen los picos correspondientes a la Amida I, Amida II y Amida III. No obstante, cabe decir que, en los huesos arqueológicos, sobre todo los que se estudian en esta tesis, la fracción orgánica es muy baja y la señal es bastante escasa. De tal manera que se puede obtener la intensidad de pico de la Amida I, pero las demás no se distinguen.

La parte biomineral aparece en el espectro con varias bandas correspondientes de los fosfatos y carbonatos componentes. En la parte de los carbonatos, en el espectro se detectan las sustituciones iónicas de los carbonatos (correspondiendo 4-7%). Estos iones de carbonato estabilizan los nanocristales de apatita y corresponden con los carbonatos de sustitución $v_3(\text{CO}_3)$ de tipo A (iones de hidroxilo) y B (iones de fosfato). La presencia de estos determinan las propiedades químicas del biomineral, propiedades como la solubilidad o el tamaño del cristalito (Wopenka y Pasteris 2005; Dal Sasso et al. 2016). Las bandas que corresponden a estos carbonatos se encuentran entre $1600\text{-}1300\text{cm}^{-1}$. Las bandas de los carbonatos v_3 tipo A están en el 1455cm^{-1} y 1540cm^{-1} , mientras que los de

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Líneas bases utilizadas
470	Fosfato u4	750-495
565	Fosfato u4	
605	Fosfato u4	
640	OH grupo	
875	Carbonato u2	1110-940
960	Fosfato u1	
1035	Fosfato u3	
1090	Fosfato u3	
1230-1300	Amida III	1720-1290
1415	Carbonato u3	
1455	Carbonato u3	
1540	Carbonato u3	
1520-1620	Amida II	1710-1590
1630-1700	Amida I	

Tabla 4.6. Categorías del Índice de Histología general (GHI) propuesto por Hollund et al 2013.

tipo B se encuentra en el 1415 cm⁻¹. Por otra parte, los carbonatos correspondientes con $\nu_2(\text{CO}_3)$ se encuentran en la banda 875 cm⁻¹. Además, en los huesos arqueológicos también puede encontrarse calcita secundaria correspondiente a su precipitación en el interior microporoso del hueso que correspondería con el pico 712 cm⁻¹.

Por otra parte, las regiones de los fosfatos las más fuertes corresponden con $\nu_3(\text{PO}_4)$ y $\nu_4(\text{PO}_4)$ en los rangos entre 1200 y 900 cm⁻¹ y entre 700 al 500 cm⁻¹ respectivamente. De hecho, el pico que aparece con mayor intensidad corresponde al $\nu_3(\text{PO}_4)$ de 1035-1015 cm⁻¹. Asimismo, los picos correspondientes a $\nu_4(\text{PO}_4)$ son las bandas de 604 y 565 cm⁻¹. La separación de estas bandas, se correlacionaría el desorden atómico y el tamaño del cristal (Weiner y Bar-Yosef 1990).

Para preparar las muestras para ATR-FTIR, los fragmentos de hueso seleccionados se pulverizaron mediante un mortero de Ágata. Se ha observado que este tamaño de partícula también puede influir en los resultados (Kontopoulos et al. 2018). Para estas muestras se redujo a lo máximo posible de tal manera que cuando se colocan en el plato con el diamante y el brazo de presión la banda de absorbancia de $\nu_3\text{PO}_4$ (1015cm⁻¹) llegue a 0.5 de absorbancia. De esta manera se normalizarían las comparaciones de los diferentes análisis.

El equipo que se ha empleado para analizar las muestras es el Jasco FT/IR-6700 tipo A con el accesorio de presión Golden Gate. Los espectros se recogieron seleccionando la región media del infrarojo (4000-400 cm⁻¹), con una resolución de 4cm⁻¹ y acumulación de 32 escaneados. De esta manera obtuvimos espectros de absorbancia correspondiente a la composición molecular del hueso arqueológico.

Cada uno de los espectros se analizó a través del *software* Spectra manager a través del cual se extrajeron los datos para poder calcular los índices correspondientes tanto con el contenido relativo de materia orgánica como del estado de la bioapatita. Las líneas base empleadas se exponen en la Tabla 4.5.

Parámetros calculados

Comenzando por la fracción orgánica, para este caso se siguió la metodología expuesta por (Lebon et al. 2016). Para este caso se necesita el valor del área correspondiente con la Amida I y el $\nu_3\text{PO}_4$ (Figura 4.11). Es necesario aplicar una línea base que atenúe el ruido generado por la técnica ATR. Para la Amida I se aplica una línea base entre 1710-1590 cm⁻¹ y para el fosfato 1110-940 cm⁻¹. De esta manera se realiza la ratio Amida I/ $\nu_3\text{PO}_4$. A continuación, se calcula el porcentaje de nitrógeno a través del cálculo siguiente:

$$N (\% \text{ peso}) = 20,6 \frac{\text{Amida I}}{\nu_3\text{PO}_4} + 0,31$$

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

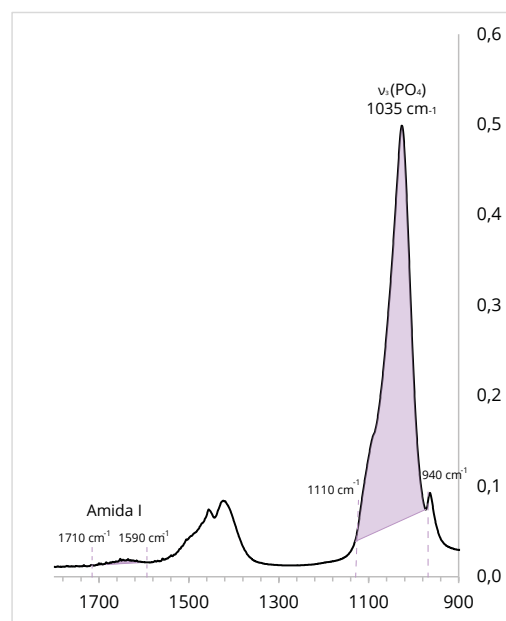


Figura 4.11. Representación del área de la región perteneciente a las Amidas I y $\nu_3(\text{PO}_4)$

También, a partir de la ratio Amida I/ $\nu_3\text{PO}$ se puede calcular el número relativo de colágeno remanente del hueso.

$$\text{Colágeno (\%peso)} = 113,13 \frac{\text{Amida I}}{\nu_3\text{PO}} + 1,69$$

Hay que tener en cuenta que el hueso fresco moderno contiene un 4% de nitrógeno y un 22% de colágeno. Aunque este método de cuantificación se propone para un análisis de hueso para determinar si son viables para algún análisis de la materia orgánica, en nuestro caso lo empleamos para determinar la presencia o no de esta fracción orgánica y su relación con el estado de preservación del hueso.

La parte mineral puede caracterizarse a través de diferentes índices. En primer lugar, el primer parámetro que calculamos es la relación entre el contenido de carbonato y la bioapatita. Dividiendo la intensidad de la banda de $\nu_3(\text{CO}_3)$ del contenido de carbonatos de tipo B con respecto a $\nu_3(\text{PO}_4)$ (Figura 4.12). En este caso la línea base que se empleó para calcular la altura de la banda de fosfato es la misma que hemos referenciado anteriormente, mientras que para el contenido de carbonatos la línea base la colocamos en el rango entre 1720-1290 cm^{-1} .

Uno de los índices más utilizados en los trabajos sobre fosildiagénesis y que ayuda a determinar el componente mineral del hueso es el *infrared splitting factor* (IRSF)(ex Weiner y Bar-Yosef 1990; Nielsen-Marsh y Hedges 2000a; Surovell y Stiner 2001; Kontopoulos et al. 2018). Este índice se basa en las bandas de los $\nu_4(\text{PO}_4)$, como hemos comentado, estos están relacionados con el estado de la bioapatita y el tamaño del cristal. Para calcular este índice utilizamos la línea base entre 750-495 cm^{-1} , sumando las intensidades de 604 y 565 cm^{-1} y dividiéndolo todo por la altura del valle entre ellos (Figura 4.13). Este índice también lo emplea (Smith et al. 2007) como un parámetro más para determinar el estado de preservación de los huesos.

Para conocer el contenido de cada tipo de carbonato que encontramos en la parte mineral, se proponen índices como el BPI o el API (Lee Thorp y Sponheimer 1999; Sponheimer y Lee-Thorp 1999; France et al. 2020b). El primero se basa en la división de 1415 cm^{-1} del $\nu_3(\text{CO}_3)$ por la banda del

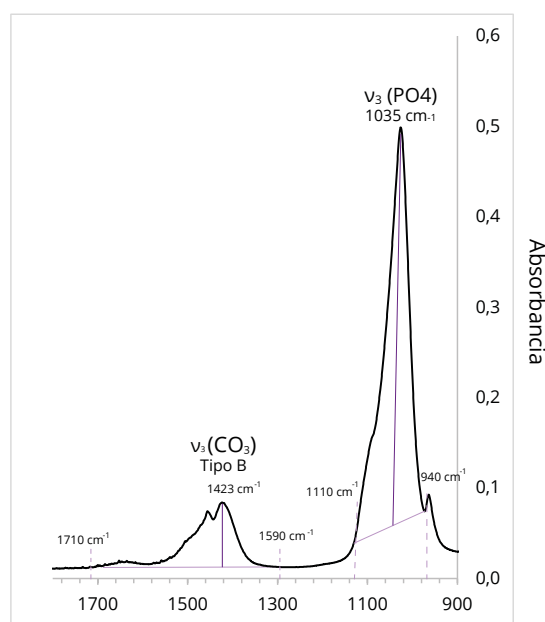


Figura 4.12. Región del espectro FTIR-ATR representando las alturas de $v_3(\text{CO}_3)$ y $v_3(\text{PO}_4)$

fosfato 605cm^{-1} que correspondería con $v_4(\text{PO}_4)$ y, el segundo calcula la división de la intensidad del pico 1540 con respecto al mismo del fosfato que referenciamos anteriormente.

El parámetro relacionado con la cantidad de calcita secundaria precipitada durante el proceso fosilidiagenético. Este índice se calcula a través de la intensidad de la banda 712cm^{-1} $v_4(\text{CO}_3)$ dividido por el pico principal de $v_3(\text{CO}_3)$ (Gutiérrez et al. 2000; Dal Sasso et al. 2016). A través de este índice se puede calcular el % de calcita en peso, teniendo en cuenta que cuando el porcentaje de calcita es inferior a 2% la banda 712cm^{-1} no se detecta:

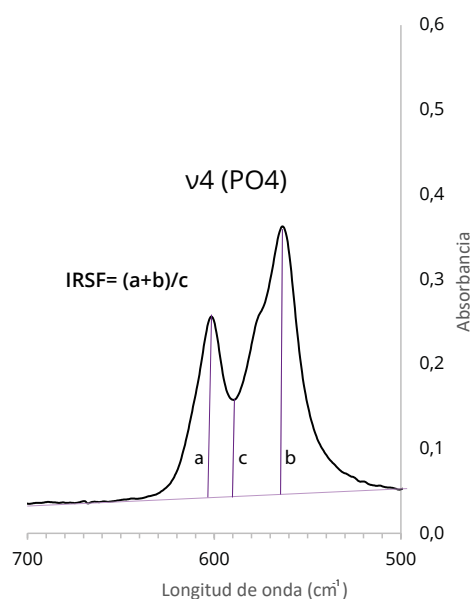


Figura 4.13. Región del fosfatos y alturas utilizadas para el cálculo del infrared splitting factor (IRSF)

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

$$\text{Calcita (\% peso)} = \left(\left[\frac{\text{Calcita (712 cm}^{-1})}{\nu_3 \text{PO}_4} \right] + 0.0020 \right) / 0.0017$$

Es importante conocer la diferencia de estos índices entre los huesos actuales y los arqueológicos ya que de esta manera se podrá comparar con nuestros resultados.

Análisis de la segunda derivada

Para este tipo de análisis es necesario realizar una derivación de todos los espectros sustraídos previamente. Estas derivadas se han realizado de nuevo con el software propio del equipo *Spectra manager*. De cada muestra se ha procesado a través del algoritmo Savitzsky-Golay la derivada del 2º orden y 3 orden polinomial

En este caso el análisis es cualitativo observando cuales han sido los cambios de las bandas en una determinada frecuencia.

La primera información que se puede extraer está en las frecuencias del $\nu_4(\text{PO}_4)$ entre 640 y 540 cm^{-1} , en ellas aparecen dos picos más intensos en los huesos modernos en el 600 cm^{-1} y 560 cm^{-1} (Figura 4.14). No obstante, cuando empieza a haber una modificación de la bioapatita durante la fosilización aparece un pico entre 573-575 cm^{-1} que va incrementando relativamente al aumento de los dos picos anteriores mencionados. Margariti et al. (2019) estas bandas aumentan conforme al grado de fluoración.

Siguiendo esta línea para saber si hay una mayor transformación del fosfato de la bioapatita, la otra banda que se puede observar es la del 960 cm^{-1} (Figura 4.15). Esta banda se puede mover a frecuencias más altas a lo largo del proceso de fosilización según vaya modificándose la propia ordenación tensión del cristal. Lebon et al. (2010) relacionan este cambio de frecuencia con la mayor

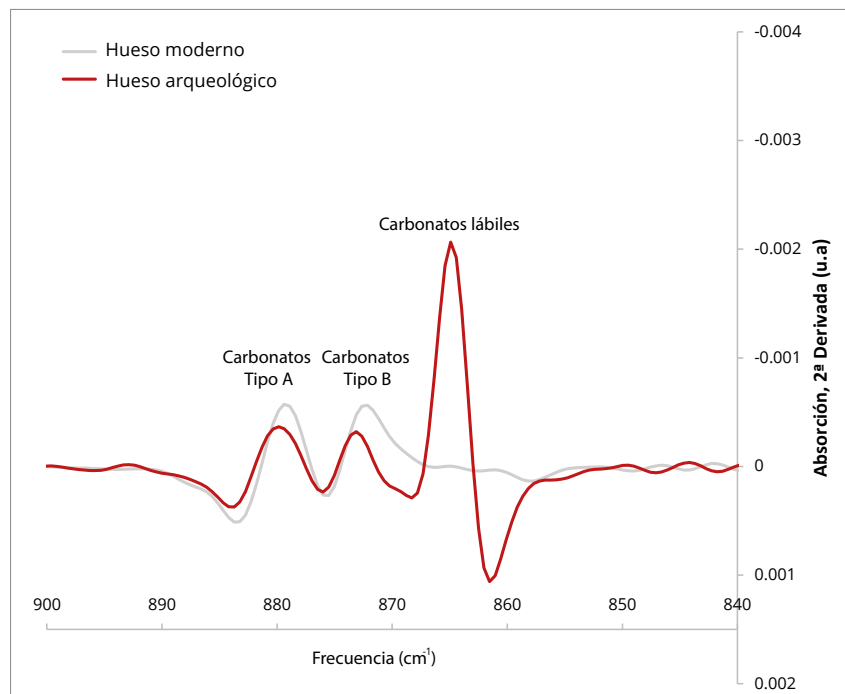


Figura 4.14. Segunda derivada de espectro infrarrojo. Diferencias de posición del pico de los $\nu_4 \text{PO}_4$ entre hueso moderno y hueso arqueológico

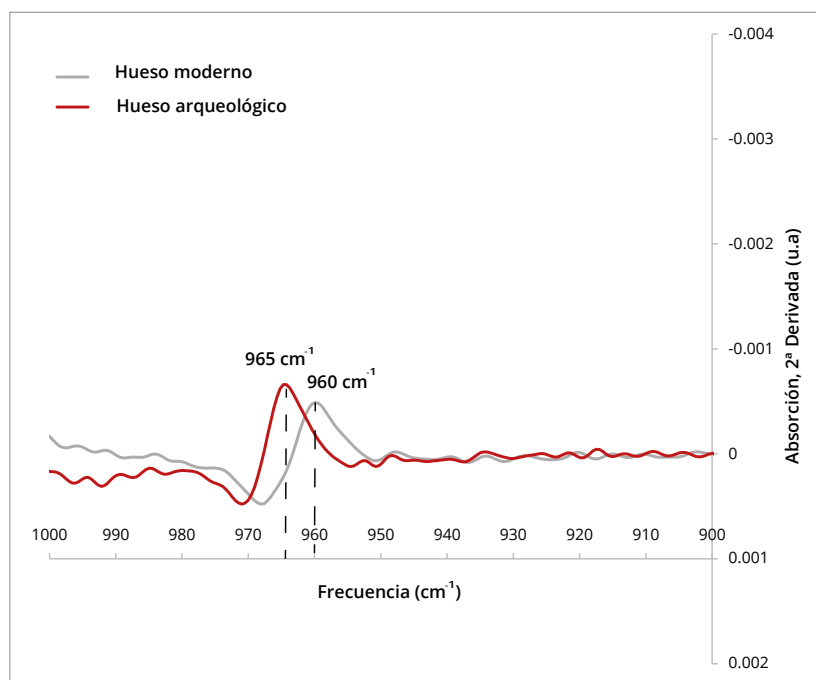


Figura 4.15. Segunda derivada de espectro infrarrojo. Diferencias de posición del pico de los ν_1 CO₄ entre hueso moderno y hueso arqueológico.

resolución de esta banda para evaluar la red cristalina, que se ve modificada por el descenso de los carbonatos o aumento de los iones de fluoruro.

Por último, en las frecuencias entre 840-900 cm^{-1} se puede analizar las bandas pertenecientes a los carbonatos. En este caso la banda 866 cm^{-1} ($\nu_2(\text{CO}_3)$) en la segunda derivada produce tres bandas, la de 865 cm^{-1} es la más intensa (Figura 4.16). Esta banda se asocia a los carbonatos lábiles, es decir los iones que se encuentran en los canales de la bioapatita. Según Stathopoulou et al. (2008) y Margariti et al. (2019) el aumento de esta banda está relacionado con el aumento del IRSF. Además, también puede observarse la mayor o menor intensidad de otras dos bandas 873 cm^{-1} y 880 cm^{-1} correspondientes a carbonatos B y tipo A respectivamente. Estudiando su intensidad se aporta más información por la contribución de cada carbonato, además de las bandas de los espectros sin derivar correspondientes a las frecuencias de los $\nu_3(\text{CO}_3)$.

b. Difracción de rayos X

Esta técnica se ha empleado para caracterizar y complementar los datos de FTIR-ATR sobre el estado de la fracción mineral de los huesos. La difracción se basa en las estructuras cristalinas compuestas de planos regulares y repetitivos de átomos moléculas e iones que forman el retículo cristalino. El concepto de cristal es un conjunto de bloques de construcción, las unidades de celda que se repiten periódicamente. Al hacer incidir unos rayos X coherentes se produce su dispersión al interactuar con los átomos del cristal. El patrón de esta interacción depende de la distancia de las capas atómicas, la composición química y el ángulo en el que los rayos X difractan, revelando la estructura cristalina. La posición de cada pico está definida por la dimensión de la unidad de celda y los parámetros de la red (Person et al. 1995; Piga et al. 2009; Piga y Malgosa 2012).

La anchura y la forma del pico de difracción de rayos X relacionado con un plano de red concreto dependen tanto de esta longitud de coherencia (es decir, en el caso más simple, del tamaño del cristalito) perpendicular a ese plano y de la varianza de los parámetros de red en la muestra, la

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

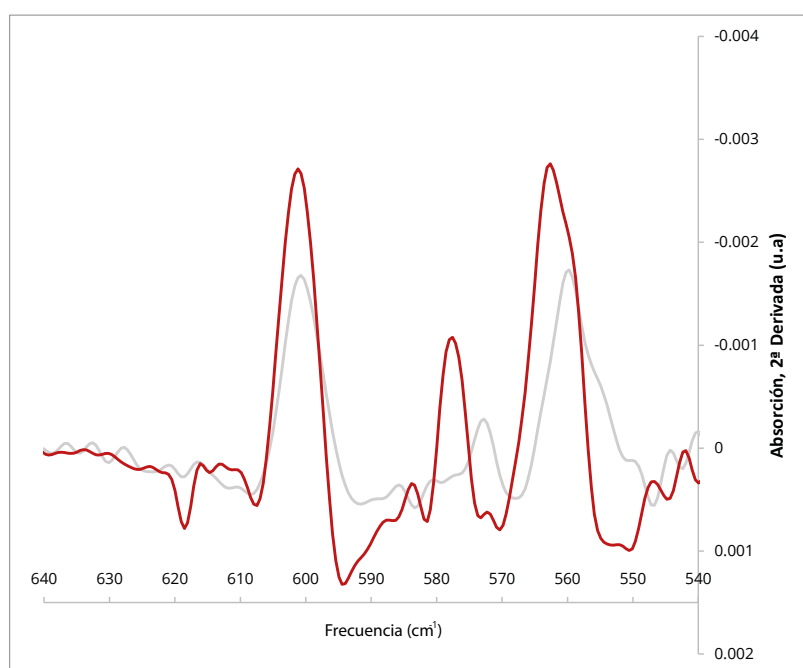


Figura 4.16. Segunda derivada de espectro infrarrojo. Diferencias de posición del pico de los ν_2 CO₃ entre hueso moderno y hueso arqueológico

llamada microdeformación (Stathopoulou et al. 2008; Margariti et al. 2019). La microdeformación es el resultado de inhomogeneidades en la composición química, de otros defectos de la red y de deformaciones mecánicas en la escala del tamaño del cristalito. En el caso del hueso, estas deformaciones mecánicas pueden deberse a la estructura compuesta con colágeno (Margariti et al. 2019).

El equipo que se emplea es un difractómetro Philips PW 1710 con filtro Ni. Los parámetros de las medidas que se siguieron fueron de radiación Cu K α $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA, rango de exploración de 4 a 70° 2 θ , pasos de 0,001° 2 θ , y velocidad del goniómetro de 0,01° 2 θ s⁻¹. Los polvos se depositaron en fondo cero.

Difractograma del hueso arqueológico

La estructura de la bioapatita es hexagonal debido a la forma en que se organizan los iones de fosfato y calcio en la estructura cristalina. Los iones de fosfato forman una capa hexagonal compacta, y los iones de calcio se sitúan en los huecos entre los iones de fosfato en esta capa. Por lo tanto, el eje c está relacionado con la dirección en la que se apilan estas capas, lo que da lugar a una estructura alargada. En comparación, el eje a de la bioapatita está relacionado con la dirección perpendicular a las capas de iones de fosfato y calcio. Por lo tanto, el eje a es más corto que el eje c y se encuentra en la dirección en la que las capas están más densamente empaquetadas. Hay que tener en cuenta que al tener una estructura hexagonal el eje a se considera de igual longitud al eje b. Aunque hay autores que también la describen como monocíclica (Piga et al. 2009).

La bioapatita, que es el componente principal de la matriz ósea, tiene un tamaño de cristalito nanométrico, generalmente del orden de 5 a 50 nm. Su pequeño tamaño puede tener un efecto significativo en la toma de datos de difracción de rayos X (Schmahl et al. 2014).

La teoría de Debye-Scherrer establece que el ancho del pico de difracción de rayos X es inversamente proporcional al tamaño del cristalito. Por lo tanto, si el cristalito es muy pequeño, el pico de difracción

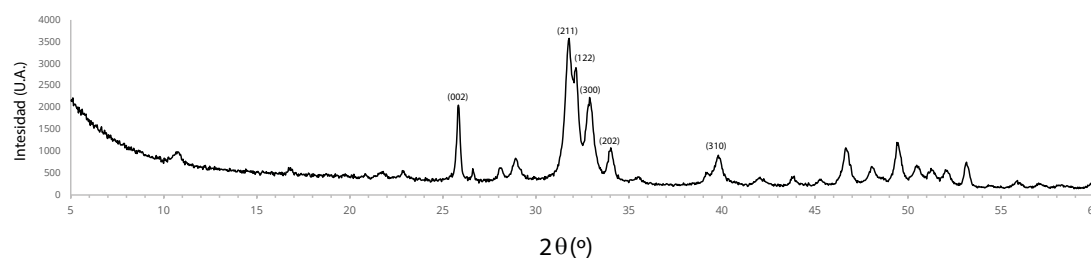


Figura 4.17. Difractograma de un hueso arqueológico (Cala 1, Barranc de la Boella), señalando los principales picos.

será relativamente ancho. Hay que tener en cuenta que cuando el hueso pierde materia orgánica, la anchura de los picos se estrecha. Esto hace que los picos estén más definidos (Figura 4.17).

Los picos principales de la bioapatita en la difracción de rayos X son los que corresponden a los planos de la red cristalina (hkl) (002), (211), (112), (300) y (202) (Schmahl et al. 2014).

Parámetros de las propiedades cristalinas

El tamaño del cristalito del hueso se puede calcular a través del ancho de los picos de difracción de rayos X. Existen varios métodos, como el método de Scherrer, el método de Williamson-Hall y el método de Warren-Averbach. El método de Scherrer es el más común y es el que emplea el *software* empleado para este trabajo. Se basa en la siguiente ecuación:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

Donde D es el tamaño del cristalito, K es una constante de forma (aproximadamente 0,9), λ es la longitud de onda de los rayos X ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β es el ancho del pico de difracción a la mitad de su altura máxima, es decir, el *Full width at half maximum* (FWHM) y θ es el ángulo de difracción.

El eje c de la bioapatita se puede calcular a partir del pico de difracción de rayos X correspondiente al plano (002) aproximadamente en el ángulo 2θ de aproximadamente $25,9^\circ$. De esta manera se puede calcular el tamaño que puede tener el cristalito (Londoño-Restrepo et al. 2019; Enrich-Essvein et al. 2021).

Uno de los primeros índices que se expusieron a partir de los difractogramas de hueso arqueológico fue el cálculo del índice de cristalinidad, abreviado como CI (Person et al. 1995). Este índice intenta distinguir la separación de los planos correspondientes a (211), (112), (300) y (202). Teniendo en cuenta la altura del pico y el valle que les separa, además de la altura del pico principal, el (211).

$$CI = (H[202] + H[300] + H[112]) / H[211]$$

Con el método Retvield se calculó los ejes de la unidad de celda y el volumen. Estos parámetros fueron utilizados por Stathopoulou et al. (2008); Margariti et al. (2019) para poder discernir si la bioapatita había experimentado procesos de fluoración y se acercaba más a la estructura de la fluorapatita. Stathopoulou et al. (2008) compara sus muestras procedentes de yacimientos del Mioceno y Pleistoceno Superior con muestras de referencia de apatita, fluorapatita carbonatada mineral, fluorapatita mineral y biológica, así como calcita procedente de huesos que la contenían en sus poros. De esta manera se puede comparar las muestras arqueológicas con las estructuras modelo para determinar si se parece más una estructura de apatita o hidroxiapatita o a una fluorapatita.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

c. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de electrónica de transmisión se ha empleado para describir visualmente el estado de la bioapatita del hueso. A través de las imágenes se puede determinar la morfología el tamaño la fase cristal y si existe alguna cohesión entre cristales.

Para llevar a cabo el análisis, se estudiaron muestras en polvo en solución de etanol mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones en área seleccionada (SEAD) utilizando un Philips CM20, operado a una tensión de aceleración de 200 kV y un FEI Titan, operado a 300 kV.

Reiche et al. (2002) analizan huesos arqueológicos con TEM, describiendo diversas morfologías del cristal bioapatítico:

- Cristales prismáticos largos y estrechos, con un ancho promedio de 40-60 nm y un largo que puede alcanzar varios micrómetros.
- Cristales cortos y gruesos, con un ancho promedio de 30-40 nm y una longitud de hasta 200 nm.
- Cristales más complejos, que presentan ramificaciones o inclusiones de otras fases minerales.
- Cristales con forma de aguja, con una sección transversal en forma de hexágono.
- Cristales laminares, con una sección transversal en forma de lámina

d. Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICPS-OES)

La espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica que se utiliza comúnmente para la determinación de metales en muestras de diferentes tipos, incluyendo tejidos biológicos como hueso.

En el caso específico del hueso, la ICP-OES se puede utilizar para determinar la concentración de diferentes elementos metálicos presentes en el tejido óseo, como el calcio, fósforo, magnesio, sodio, potasio, hierro, zinc, cobre, entre otros.

Para analizar las muestras se recogieron 3 muestras de hueso en polvo del Barranc de la Boella. Estas muestras se mezclan con una disolución de 1M HNO₃ y de agua oxigenada.

4.4. Metodología para la evaluación de la eficacia de la consolidación

4.4.1. Caracterización de la porosidad

a. Métodos hídricos

Los métodos hídricos para caracterizar la porosidad se basan en la interacción del agua con los poros del material, ya sea midiendo la absorción de agua por inmersión, capilaridad, permeabilidad o mediante técnicas de microscopía. Estos métodos son ampliamente utilizados en el estudio de materiales porosos, como los materiales pétreos, para evaluar su estructura y propiedades relacionadas con la porosidad (Doehne y Price 2010). Este término se emplea para hablar de los poros conectados a la superficie externa del material y, por tanto, accesibles por cualquier líquido, en este caso, el

consolidante.

Hay varios métodos hídricos que se utilizan para medir la porosidad finalmente escogimos las medidas de porosidad abierta a través de la inmersión en atmosfera de vacío, la absorción por goteo y, apoyando a este último, la medida del ángulo de contacto.

Prevía a la evaluación se limpiaron previamente las muestras con alcohol etílico y agua en cubeta de ultrasonidos.

Porosidad abierta (OP%)

En este método, las muestras se someten a inmersión en agua durante 24 horas a una presión de vacío para forzar la penetración del líquido. No obstante durante la inmersión se someten a las muestras al ambiente de vacío para forzar la penetración según la norma UNE-EN 13755:2008 (Certificación 2008).

Absorción de goteo hídrico (WA%)

Se realizó una prueba de absorción de agua (WA, por sus siglas en inglés) antes y después de los tratamientos de consolidación para inferir la distribución de productos dependiendo del método de aplicación. Con este método, adaptado de Teutonico (1988), se libera una gota de agua sobre la superficie del hueso y se mide el tiempo de absorción del agua con un cronómetro (North et al., 2016). El tiempo requerido para la absorción de agua se determina como t_n para la muestra sin tratar, y t_x para la muestra consolidada, y se calcula en porcentaje de la siguiente manera:

$$WA (\%) = 1 - t_x / t_n \times 100$$

Ángulo de contacto

Para apoyar la prueba de absorción de gotas de agua (WA%), se aplicó el método de gota sésil o yacente. Es una técnica utilizada para medir el ángulo de contacto estático de una gota de líquido sobre una superficie sólida (Capítulo 3.3.1).

En este caso, se utilizó el método de gota sésil para medir el ángulo de contacto estático de una gota de agua sobre las muestras tratadas con diferentes métodos de consolidación. Esto permitió analizar la capacidad de la muestra para absorber agua y, por lo tanto, evaluar cómo los tratamientos afectaron la hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie.

El equipo utilizado fue el OCA 15 EC (DataPhysics Instruments, Alemania) situado en el departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias en la Universidad de Granada. Se realizaron al menos tres mediciones por tipo de muestra en tres muestras de cada condición de prueba para obtener un promedio y reducir cualquier variación aleatoria en los resultados, procurando que fuesen las zonas menos rugosas y planas. Los valores obtenidos se compararon con las muestras de control para evaluar los efectos de los diferentes tratamientos en la hidrofobicidad de la superficie.

b. Porosimetria de mercurio (MIP)

Esta técnica se ha empleado para estudiar la influencia de diferentes tratamientos de consolidación sobre la porosidad de los huesos arqueológicos. Concretamente se ha empleado para los tratamientos con nanocales, DAP y PB72.

El equipo es el mismo empleado anteriormente en los estudios de fosildiagenesis (Capítulo 4.3.2.a). El equipo es el Autopore III 9410 (Micromeritics, Norcross, US). Cada muestra debía estar seca para realizar el análisis y cada uno de ellos debía tener un contenido de muestra de 1g. Las muestras consolidadas se analizaban cuando el producto se había curado totalmente para poder evaluar el cambio de la estructura porosa efectiva.

4.4.2. Evaluación de la penetración

a. Colorantes

Selección de colorante y aplicación

Se llevaron a cabo pruebas con diferentes colorantes para seleccionar uno que fuera compatible con dos consolidantes específicos (Paraloid® B72 en acetona y Acril® 33 en agua) y que proporcionara una intensidad de color adecuada. Se evaluó la compatibilidad química de los colorantes con los consolidantes y la calidad del color después del secado y corte de la muestra. Se encontró que el colorante Lugol no era compatible con el consolidante Paraloid® B72 en acetona, ya que causaba la formación de coágulos. Sin embargo, tanto el Crystal Violet como la Safranina fueron compatibles con ambos consolidantes. Se decidió utilizar el Crystal Violet como indicador para evaluar la penetración de los consolidantes debido a su mayor intensidad de color.

De esta manera, se prepararon los consolidantes en recipientes de 125ml al 5% en cada uno de los disolventes compatibles con ellos. A estas preparaciones se les añadía 3 gotas del colorante. Una vez estaba bien mezclado se procede a realizar la consolidación de la muestra como hemos descrito en el epígrafe 4.1.3.

Preparación de la muestra

Después de transcurrir 24 horas desde la aplicación del consolidante, se procedió al corte de las muestras arqueológicas para evaluar su sección transversal y determinar la penetración del consolidante.

Con el objetivo de minimizar la eliminación de material y controlar la intensidad de la fuerza ejercida durante el proceso, se estableció como criterio de selección el uso de un método de corte adecuado. Se descartaron herramientas con hojas gruesas o sierras automáticas debido a la pérdida de material y el riesgo de fracturar las muestras debido a la alta velocidad de corte. También se descartó el uso del aparato Dremel® con accesorios de corte rotativos debido a la falta de control sobre la velocidad de corte y la dificultad para obtener cortes uniformes. Aunque el disco de diamante permite cortes finos y rectos, requiere ser engrasado con aceite o parafina, lo que podría manchar las muestras.

Finalmente, se decidió utilizar una segueta de marquetería equipada con hilos metálicos de calibre número 3. Este método de corte permite realizar cortes precisos manualmente, lo que garantiza la integridad de las muestras. Además, se optó por realizar los cortes perpendicularmente a las fibras de las muestras óseas para observar el comportamiento del consolidante y posibles diferencias según la dirección de las estructuras. Posteriormente, se suavizaron los perfiles obtenidos utilizando papel de lija de grano 1000 para preparar las muestras para su observación. Análisis visual: Microscopio Digital y mediciones

Análisis visual: Microscopio Digital y mediciones

Una vez preparadas las muestras, se observaron los perfiles que se han cortado para ver la profundidad alcanzada por el colorante con el consolidante.

Para analizar estos perfiles se ha empleado el microscopio digital 3D Hirox KH-8700 que se encuentra en el Institut Català de Paleoecologia i Evolució Humana (IPHES, Tarragona). Este microscopio permite una magnificación de 35x a 5000x con una luz proporcionada por una luz LED.

Para obtener imágenes de alta calidad de los perfiles, se utilizaron mosaicos generados mediante el software libre Image Composite Editor, desarrollado por el grupo de investigación de Microsoft Computational Photography (Fernández Marchena, 2017). Este programa permitió la creación de mosaicos con un solapamiento del 30% entre las imágenes, aunque normalmente un solapamiento del 20-25% es suficiente, dependiendo de la topografía de la imagen (Vergès y Morales, 2014). El ensamblaje de las imágenes es automático y no se produce deformación, lo cual es importante para realizar mediciones sobre estas imágenes (Fernández Marchena, 2017).

Se emplearon magnificaciones de entre 50x y 100x para los perfiles, dependiendo de la amplitud de la penetración, y se generaron los mosaicos para su documentación. En caso de ser necesario, se amplió la magnificación a 400x para capturar detalles específicos.

Las mediciones de la penetración se realizaron utilizando el software Hirox KH8700 EZ-View o Image J, dependiendo del formato de las imágenes. Para preservar los metadatos de las imágenes en el microscopio Hirox KH8700, estas deben guardarse en formato JPG de alta calidad. Sin embargo, cuando se generan los mosaicos, las imágenes no conservan los metadatos correspondientes a la escala, por lo que en estos casos se utiliza el software Image J, que permite configurar la escala de la imagen y realizar las mediciones (Mascha et al., 2019).

Al realizar los cortes en sección transversal, cada muestra presentaba un perfil en el que se podía medir la penetración. Esto es especialmente relevante en el caso de la consolidación mediante capilaridad como método de aplicación, ya que la consolidación tendrá una dirección única.

b. Fenolftaleína

La fenolftaleína es un indicador de pH con la fórmula $C_{20}H_{14}O_4$. Es una solución transparente que se vuelve intensamente rosa en presencia de pH alcalino. Es ligeramente soluble en agua y se disuelve bien en alcoholes. Se trata de un ácido débil que pierde iones H^+ en soluciones básicas, lo que provoca el cambio de color a rosa.

En nuestro caso, utilizamos la fenolftaleína para observar la penetración de las Nanorestore® en las muestras. Después de aplicar la fenolftaleína en la sección transversal de las muestras, se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito en el epígrafe anterior utilizando el microscopio digital.

c. Microtomografía computarizada

Se realizaron escaneos a través del equipo de Microtomografía Computerizada en el Centro de Instrumentación Científica (Universidad de Granada, Granada, UGR), utilizando un Xradia 510 VERSA (ZEISS). Cada escaneo de una muestra se realizó dos veces: una imagen general de la muestra y otra de alta resolución de una parte de la muestra. Los siguientes ajustes se establecieron para obtener la misma resolución para cada fase de escaneo:

- Modelo general: aumento de 4x, tamaño de voxel de 27,87 μm , distancia fuente-muestra de 200,021 mm, distancia detector-muestra de 20 mm, BIN 2 (1024 $\times$ 1004 píxeles en CCD) y 1601 proyecciones. 60 kV de voltaje acelerador, 83 μA de corriente de haz, 4 s de tiempo de exposición y filtro de fuente LE5.
- Alta resolución: aumento de 0,4x, tamaño de voxel de 6,1515 μm , distancia fuente-muestra de 200,021 mm, distancia detector-muestra de 20 mm, BIN 2 (2034 $\times$ 1975 píxeles en CCD) y 3201 proyecciones. 80 kV de voltaje acelerador (a.v.), 88 μA de corriente de haz (b.c.), 30 s de tiempo de exposición (e.t.) y filtro de fuente LE1.

Para asegurar que el orden de escaneos se realiza en el mismo orden y la imagen de alta resolución se haga en la misma zona se documentaron las muestras montadas en el soporte donde se iban a introducir en la cámara. (Figura 4 18.)

La reconstrucción de imágenes se realizó con Reconstructor Scout y ScanTM (Zeiss) utilizando un filtro de Recon 0.5.

Se utilizó Dragonfly Pro™ (Object Research System) para el análisis avanzado de post-procesamiento, los datos de porosidad de imagen 3D y la visualización de la penetración del tratamiento de consolidación en la estructura ósea. Para ello, se procedió de la siguiente manera:

- 1) Segmentación de los poros de la muestra creando una región de interés (ROI) que está separada del volumen total estableciendo diferencias en el nivel de gris dado a este

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos



Figura 4.18. a) Muestra de hueso de la Cala 1 del Barranc de la Boella colocada en el soporte b) La misma muestra dentro de la cámara de escaneo.

componente (valores de umbral).

- 2) Inclusión de una forma básica (cubo) dentro de la muestra para delimitar el área interesante (por ejemplo, relleno de madriguera, forro con cortes transversales si es posible y el sedimento anfitrión) (Figura 4. 19).
- 3) Intersección de los poros ROI con la forma establecida en el paso anterior.
- 4) Transformación de los poros en el área seleccionada en una malla tridimensional (cubo) que permite su visualización.

La malla ofrece una visualización relativa de la abundancia de poros, donde una intensidad de color más alta (rojo) indica una mayor densidad de poros. El cálculo de la porosidad es el porcentaje del volumen de la malla de poros y el volumen total del cubo creado.

Por otro lado, se realizó un examen visual a través del falso color que se puede modificar en la muestra de acuerdo con la densidad de la muestra. De esta manera podemos observar el cambio de densidad que hay después del tratamiento de consolidación.

4.4.3. Caracterización química

a. Espectroscopia de infrarrojos (FTIR-ATR)

Para la evaluación de los cambios moleculares que pueden producirse en las muestras una vez consolidadas se realizaron análisis con FTIR-ATR. En este caso se empleó el equipo Jasco FT/IR-6600 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada. Un modelo anterior al empleado anteriormente (ver epígrafe 4.3.2). Los parámetros empleados para la toma del espectro es la misma

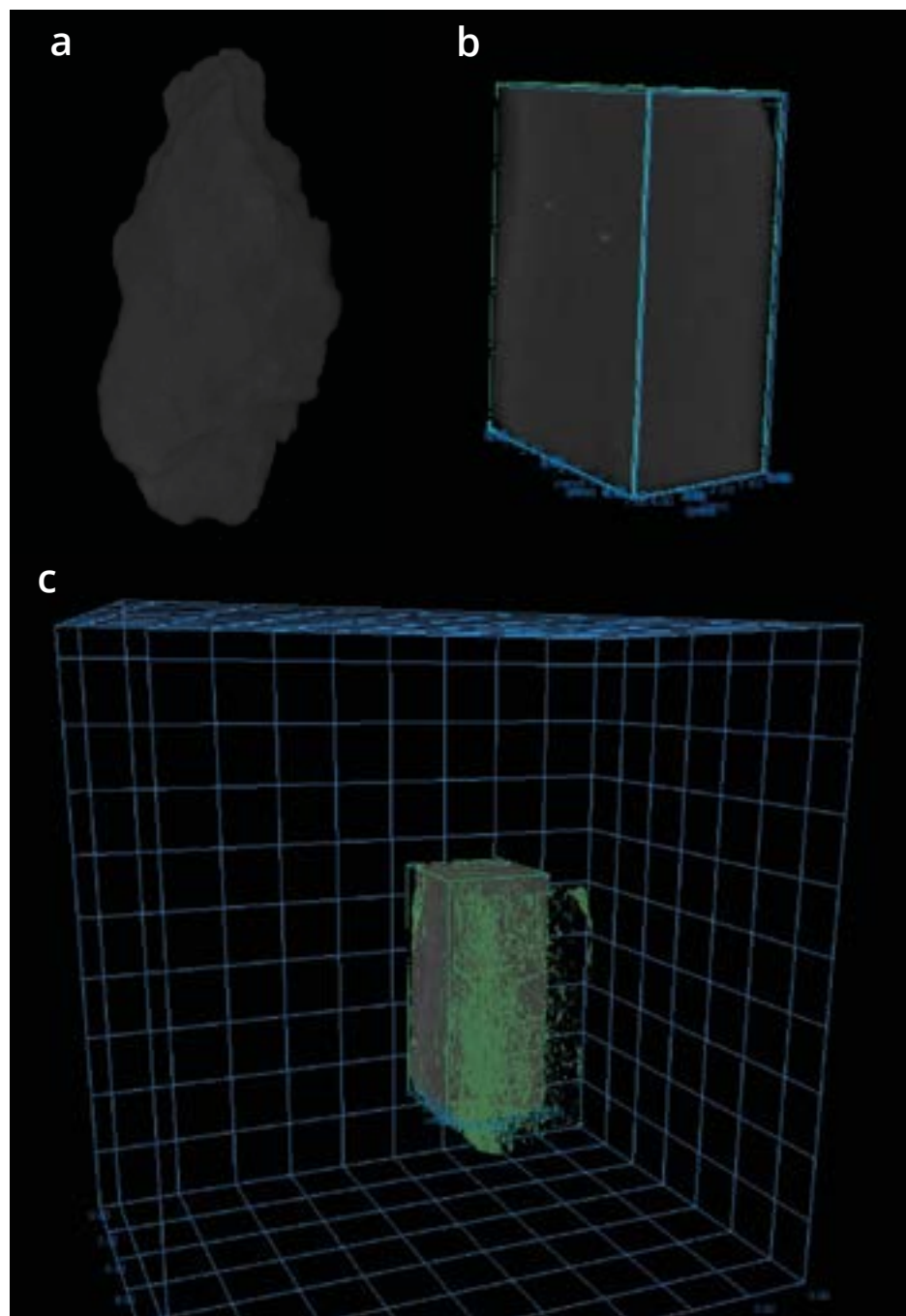


Figura 4.19. Imágenes del proceso de cálculo de porosidad mediante Dragonfly a) Modelo 3D de la muestra b) Cubo realizado a partir de la muestra anterior c) Roi creado seleccionando el sistema poroso de la muestra.

que se ha realizado para la caracterización de la muestra del Barranc de la Boella.

Para poder describir mejor lo que ocurre tanto a la zona de los fosfatos como a la de los carbonatos del hueso se han evaluado los mismos índices descritos anteriormente con el objetivo de observar esas modificaciones después de las consolidaciones. Aunque, en este caso de evaluación de las modificaciones que se producen en la composición del hueso tras las consolidaciones se identificaron índices que se han empleado sobre todo en la caracterización de la biomineralización de material óseo actual (Dominguez-Gasca 2017; Rodriguez-Navarro et al. 2018; Dominguez-Gasca et al. 2019; Enrich-Essvein et al. 2021). En este caso los espectros se derivan para resolver los problemas de solapamiento y se extraen las áreas de las bandas para definir el material óseo.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Este proceso se realiza con el *software* específico PFTIR.

Tras extraer los datos de las áreas se extrajeron los siguientes parámetros

- $\text{PO}_4/\text{Amida I}$: que correspondería con el área del pico del del fosfato principal que correspondería con $\nu_3\text{PO}_3$ y $\nu_1\text{PO}_4$ con respecto a la banda de la Amida I.
- $\text{Min CO}_3\text{--}870\text{cm}^{-1}/\text{PO}_4$: que correspondería con la ratio de $\nu_2\text{CO}_3$ con respecto al pico del fosfato principal. Este índice indicaría los iones de carbonato sustituyendo a los ones de fosfato de la estructura cristalina, los carbonatos tipo B. Generalmente esta ratio crece cuando el hueso es más máduro
- $\text{Min CO}_3\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$: Que sería el contenido del carbonato principal ($\nu_3\text{CO}_3$) con respecto al pico principal de fosfatos. Esta ratio disminuye conforme el hueso madura.
- $\text{CO}_3(1415\text{ cm}^{-1})/\text{Amida I}$: Que sería la ratio de carbonato relativo al de la materia orgánica.
- Índice de cristalinidad (CI) que estaría determinado por las subandas de 1030cm^{-1} (alta cristalinidad) y 1020 cm^{-1} (baja cristalinidad) que aumentaría a medida que el tamaño del apatito aumentase.

En el caso de las evaluaciones de muestras de diferentes concentraciones de DAP se evaluaron las superficies a través de un espectrómetro FTIR con microscopio acoplado. El equipo empleado fue un Perkin Elmer Spotlight instrument situado en el Instituto Ortopédico Rizzoli (Bologna, Italia). En este caso la resolución que se seleccionó fue 4cm^{-1} , 16 escaneos y una velocidad de $0,2$ adquiriéndose en áreas de $50\times 50\text{ }\mu^2$.

b. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se empleó para la evaluación mineralógica de las muestras óseas tras la consolidación de CaloSil® y DAP. La intención es observar si hay algún cambio en la estructura de la bioapatita o nuevas fases formadas durante el proceso de consolidación.

El equipo utilizado es el mismo descrito en el capítulo 4.3.3.b. En este caso las muestras se prepararon junto a $10\text{ wt}\%$ de alúmina para realizar el refinamiento Rietveld. Además, los parámetros escogidos para este experimento fue de una radiación Cu-K α , filtro de Ni, corriente de 40 mA , voltaje de 45 kV , rango de exploración de $5\text{--}120^\circ 2\theta$, tamaño de paso de $0.004^\circ 2\theta$ y 29.84 segundos por paso.

Se emplearon los datos de referencia de la hidroxiapatita, calcita y alúmina de la base de datos de RRuff y la *American Mineralogist Crystal Structure Database*. En formato. CIF se introdujeron en el software High score Plus para realizar los refinamientos Rietveld de los difractogramas. De esta manera se obtienen los porcentajes relativos a estos componentes minerales y el contenido amorfo que puede generarse con la formación de carbonatos cálcicos amorfos (Rodríguez-Navarro et al.

Mineral	Fórmula	Grupo espacial	Código American Mineralogist Crystal Structure Database	Referencias
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$	P6 3/m	0001257	Hughes J M, Cameron M, Crowley K D (1989) American Mineralogist 74 870-876
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	P6 3/m	0001256	Hughes J M, Cameron M, Crowley K D (1989) American Mineralogist 74 870-876
Calcita	CaCO_3	R-3c	0000098	Graf D L (1961) Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates American Mineralogist 46 1283-1316
Vaterita	CaCO_3	P6 522	0004854	Wang J, Becker U (2009) Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO_3) American Mineralogist 94 380-386

Tabla 4.5. Datos de las fases minerales seleccionadas para cuantificar mediante el metodo Rietveld.

2016a). Las estructuras empleadas para esta tesis las resumimos en la Tabla 4.6.

c. Termogravimetría (TG-DSC)

Para determinar las fases y conocer la cantidad de compuesto formado se realizaron análisis de Termogravimetría. Esta técnica mide el peso de la muestra de forma continua a medida que aumenta la temperatura en una atmosfera controlada. La descomposición de los diferentes componentes en forma de gas se traduce en el descenso de la masa que se representa mediante una gráfica. Este termograma contiene en el eje de ordenadas (y) la variación de masa y en el eje de abscisa es el incremento de la temperatura (x). El peso de la muestra no llega a 40 mg y se analizaron en aireflujo ($100 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$) en un analizador Shimadzu TGA 50H en microbalanza Mettler-Toledo AX26 Delta Range. La temperatura se elevó de 25 a 950°C a una velocidad de calentamiento de 20K min^{-1} .

Las termogravimetrías exhiben un patrón de escalones distintivos que indican la disminución de masa de diversas partes del hueso en relación con su intervalo de temperatura. Entre los 0 y 200°C , se produce una disminución en la masa que corresponde al agua (Devièse et al. 2010). Entre los 200°C y 600°C , la disminución se relaciona con la pérdida de materia orgánica, mayormente colágeno (Onishi et al. 2007, 2008; Durga et al. 2022). Finalmente, entre los 600°C y 900°C , la disminución en masa es atribuida a la liberación de CO_2 proveniente de la descomposición de carbonatos de la bioapatita (Dominguez-Gasca 2017; Dominguez-Gasca et al. 2019; Durga et al. 2022). En la Figura 4.20 vemos el gráfico de termogravimetría de un hueso del Barranc de la Boella. Comparado con el hueso actual, el porcentaje de materia orgánica es considerablemente menor (véase Dominguez-Gasca 2017, p. 68), asimismo podemos distinguir dos procesos diferentes de disminución de carbonatos, pudiendo corresponder con los carbonatos tipo A y B del que hemos hablado en el apartado de FTIR-ATR (Capítulo 4.3.3).

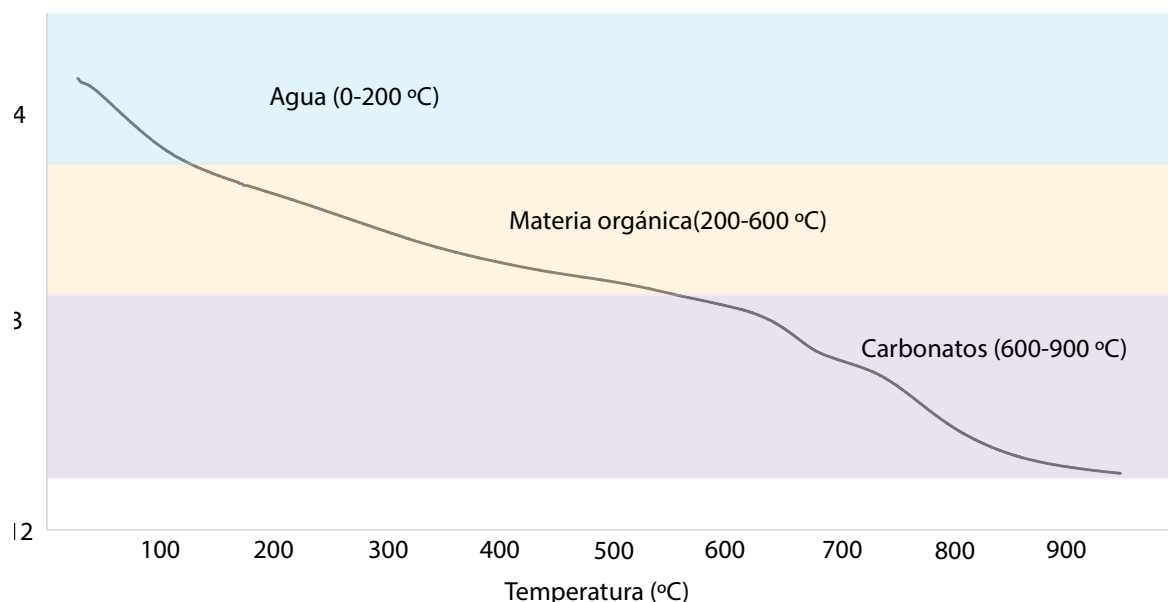


Figura 4.20. Gráfico de Termogravimetría (TG-DSC) de un hueso de la Cala 1 del Barranc de la Boella. Señalando los cambios de peso de la muestra por temperaturas.

4.4.4. Caracterización de las propiedades mecánicas

La evaluación de las propiedades mecánicas antes y después de los tratamientos de consolidación se han realizado mediante diferentes técnicas. Por un lado, se ha evaluado con test más superficiales como son los de dureza y, además, con test de ensayos mecánicos más estructurales como son los de compresión o flexión.

Para este caso las muestras debían presentar dos planos paralelos para los ensayos de dureza. Para ello se emplearon diferentes hojas de diamante situadas en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Civil, Química, Ambiental y de Materiales de la Universidad de Bolonia. y en la Facultad de Odontología de la Universidad de Granada.

Posteriormente al corte se pulieron las muestras mediante hojas de diferentes granos llegando a los 2 y 1 micrones para asegurar la menor rugosidad posible que interfiera en los análisis de las durezas.

a. Dureza Leeb

Este método de ensayo consiste en el rebote de una esfera que se deja caer sobre la muestra. El cálculo de la dureza Leeb (HLD) es una medida indirecta de la resistencia del material a la deformación plástica. El cociente de Leeb se toma como medida de la pérdida de energía por deformación plástica: el cuerpo de impacto rebota más rápido en las muestras de ensayo más duras que en las más blandas, lo que da lugar a un valor mayor:

$$HLD = V_r V_i \times 1,000$$

Para realizar la medida Leeb se empleó un equipo PCE-2500N, realizando la prueba en 5 partes diferentes de la misma muestra, tanto al control como a las consolidadas.

b. Indentación

La evaluación de la dureza de los materiales se fundamenta en la medición de su resistencia ante la penetración de un indentador. A diferencia de la escala de Mohs, que asigna un rango de dureza (1-10) a los materiales, los métodos cuantitativos proporcionan un valor numérico de la dureza. Los indentadores varían en su geometría y el proceso de realizar la indentación. El test se realiza con una carga y tiempo de indentación controlados, y el tamaño de la impronta resultante se mide y se relaciona con un valor de dureza. En general, cuanto mayor y más profunda sea la indentación, menor será el valor de dureza.

La microindentación se refiere a cuando esta aplicación es a escala microscópica. Dependiendo de la forma geométrica del indentador distinguiremos diferentes durezas: Vickers y Knoop.

La dureza Vickers mide la resistencia a la deformación que utiliza la punta de diamante en forma de pirámide con un ángulo de vértice de 136° que se presiona sobre la superficie a una determinada carga. En nuestro caso la carga que se empleó fueron 1N durante un tiempo de 15 s. La impronta que deja es un cuadrado del que se miden las dos diagonales. La fórmula para calcular la dureza Vickers (HV) es la siguiente:

$$HV = 1.854 \cdot F / d^2$$

Donde F es la carga empleada y la d es la diagonal promedio obteniendo unos datos de presión en unidades kgf/mm² o GPa.

Por otro lado, el ensayo de dureza Knoop es otra técnica para medir la dureza más específica para materiales finos o pequeños. En este caso la pirámide de diamante tiene forma rectangular con un ángulo de vértice de 172°. La medida que se calcula es la diagonal más larga del rombo que forma la indentación. La fórmula para calcular la dureza Knoop (HK) es la siguiente:

$$HK = 14.229 * F / d^2$$

Por cada muestra se realizaron un total de 20 medidas para obtener datos significativos para comparar. La carga que se utilizó fue de 1N.

Por otro lado, la nanoindentación utilizaría el mismo procedimiento que la microindentación pero en una escala nanométrica y cargas más pequeñas. Uno de estos ensayos es con el indentador Berkovich, cuya impronta deja una huella triangular.

A estos ensayos se puede ir registrando el proceso de carga y descarga generando una curva mediante la medición continua de carga y profundidad de la huella durante el ensayo. De tal manera que durante el aumento de carga se puede ir observando la deformación del material hasta que llega a la carga máxima que se mantiene un tiempo de 15 s y en la fase de descarga se observa el comportamiento del material.

Además, mediante el método Oliver-Pahr estas curvas nos pueden dar datos sobre el comportamiento visco-elástico (Oliver y Pharr 2004). Este modelo asume que el material se comporta como un material elástico lineal durante la fase de carga, asumiendo que a más carga se va produciendo proporcionalmente la deformación. La diferencia sucede en la fase de descarga porque es en este momento cuando el material sufre una deformación elástica y una deformación plástica.

La deformación elástica es reversible y se produce cuando el material se deforma temporalmente debido a la aplicación de una carga externa, pero vuelve a su forma original una vez que se elimina la carga. En la fase de descarga, la deformación elástica se produce cuando la carga aplicada se reduce y el material comienza a recuperar su forma original.

La deformación plástica es irreversible y se produce cuando la deformación del material supera su límite elástico y se produce una deformación permanente. En la fase de descarga, la deformación plástica se produce cuando la carga aplicada se reduce y el material no puede recuperar completamente su forma original debido a la deformación plástica que ha sufrido durante la fase de carga.

Durante la fase de carga, el modelo de Oliver-Pharr asume que la relación entre la carga aplicada y la profundidad de penetración es proporcional a la rigidez del material. Por lo tanto, la pendiente de la curva de carga-desplazamiento en la región elástica se puede utilizar para calcular la rigidez del material.

La rigidez del material es una medida de su resistencia a la deformación elástica y se expresa en unidades de fuerza por unidad de desplazamiento. La rigidez del material se puede utilizar para calcular su módulo de elasticidad, que es una medida de su capacidad para recuperar su forma original después de la deformación.

En nuestro caso hemos podido calcular el módulo de Young es una medida de la rigidez de un material y se define como la relación entre la tensión aplicada y la deformación elástica resultante.

Para calcular el módulo de Young a partir de la curva de carga-desplazamiento, se utiliza un modelo matemático que relaciona la carga aplicada con la profundidad de penetración y el módulo de elasticidad del material.

Los cálculos básicos que se siguen en este método serían los siguientes. Para la dureza se seguiría la siguiente ecuación:

$$H = F_m / A_p$$

Donde la F_m es la carga máxima y A_p sería el área de contacto entre el indentador y la muestra. Esta sería la huella dejada por el indentador.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Por otro lado, el módulo de Young se puede calcular, pero calculando previamente el módulo reducido (E_R) que tiene en cuenta el desplazamiento elástico que ocurre entre el indentador y la muestra: Y el Módulo elástico se calcularía a partir de conocer el E_R

$$E_R = \frac{\sqrt{E} S}{2 \sqrt{A_P}} \frac{\sqrt{E} S}{2 \sqrt{A_P}}$$

Siendo S, la rigidez calculada de la pendiente de la curva de descarga.

Para la evaluación del tratamiento de 3M DAP se analizaron las muestras en el indentador NHT2, CSM Instruments SA, Peseux, Switzerland) equipado con objetivos de $5\times$ al $100\times$ situado en el IRCCS Instituto Ortopédico Rizzoli (Bologna, Italia). Las curvas se adquirieron con una velocidad de aproximación de 6000 mN/ min. y 16600nm/min llegando a 1N y manteniéndolo durante 120 s.

c. Scratching test

Los ensayos de *scratching* (rascado) son una técnica utilizada para medir las propiedades mecánicas de los materiales, especialmente la resistencia al rayado y la abrasión. En un ensayo de *scratching*, un objeto duro y afilado (como una aguja o una punta de diamante) se mueve a través de la superficie del material a una velocidad constante y con una carga conocida, creando una huella o surco en el material.

Durante el ensayo de *scratching*, se miden varias características de la huella o surco creados en el material, como la profundidad, el ancho y la forma. Estas medidas se utilizan para determinar la resistencia del material al rayado y la abrasión, así como para evaluar su capacidad para recuperarse de la deformación plástica y su resistencia a la fractura.

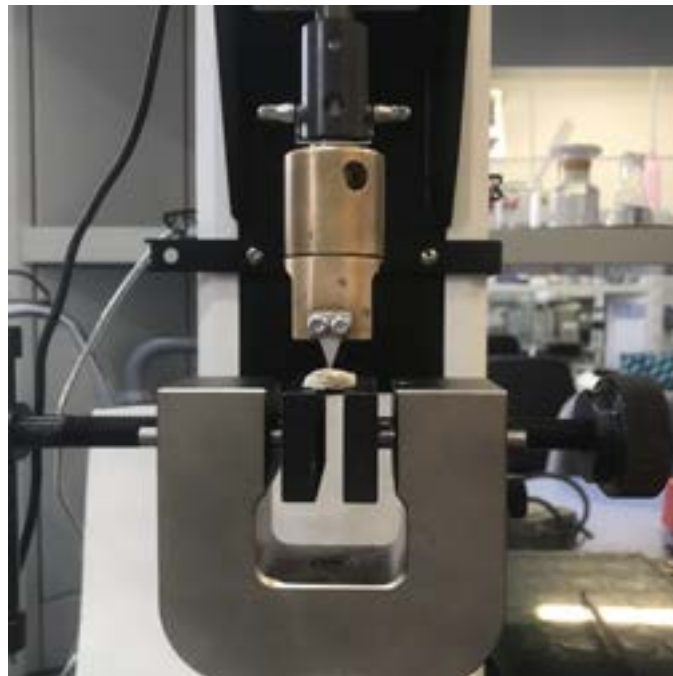


Figura 4.20. Equipo utilizado para el ensayo de flexión en tres puntos durante uno de las pruebas en una muestra de la Cala 1 del Barranc de la Boella.

Para este test se usó el mismo equipo del apartado anterior. En cada muestra (Control, DAP y PB72) se realizaron en total 4 scratchings: dos con una carga continua de 0,5 N y dos con una carga continua de 1 N.

d. Ensayo de flexión (3 puntos) y compresión

Inicialmente se realizaron pruebas de compresión sobre los huesos envejecidos de cara a valorar si con esta muestra se podría evaluar las propiedades mecánicas antes y después de la consolidación. Para ello los huesos se dividieron en varios anillos del hueso largo y a su vez cada anillo se dividió por la mitad. Una parte de ese anillo se consolidaba y la otra parte se dejaba sin el producto. De esta manera la forma de la muestra era homogénea y se comparaban muestras lo más parecidas posibles.

Para estos ensayos las muestras se cortaron intentando obtener una forma lo más prismática posible con un grosor homogéneo de 1cm aproximadamente. Para cada grupo se prepararon un total de 4 muestras. El equipo usado fue un equipo Instron 3345 (Instron Co., Canton, US) en la Facultad de Odontología de la Universidad de Granada (Figura 4.21). La carga que se empleó fue de 50N a 3mm/min. En primer lugar, se realizó el ensayo de flexión en 3 puntos apoyando la muestra entre dos soportes y se aproxima desde arriba otro punto que comenzara a presionar la muestra.

Seguido a este ensayo, a los dos fragmentos que quedaron de cada muestra se realizó un ensayo de compresión con la misma carga y velocidad.

Los datos que obtenemos son los de extensión por compresión (mm), carga (N), deformación (mm/mm) y esfuerzo (MPa). En la Figura 4.22 representan las curvas que corresponderían con los datos mencionados. Estos datos se pudieron extraer de la propia máquina y también se pueden calcular. Para calcular los datos de las propiedades mecánicas se siguieron la norma UNE EN 1015-11 para el cálculo de la resistencia a la flexión y compresión y ASTM E111-04 para el cálculo del módulo elástico de la tangente.

En el caso de los datos de flexión se han calculado los siguientes parámetros:

- Resistencia máxima a la flexión: corresponde al esfuerzo máximo que la muestra soporta antes de fracturarse: Determina la fuerza que caracteriza a la muestra. El cálculo es el siguiente:

$$\sigma_c = \frac{F}{(b \cdot d)}$$

σ_c = resistencia a la compresión
 b = ancho de la muestra
 d = grosor de la muestra

- Módulo de elasticidad: Que corresponde con la deformación del material cuando se deforma un material. Este parámetro se utiliza para saber la rigidez de la muestra y su capacidad de resistir a la deformación.

$$E = \frac{L \cdot m^3}{4 \cdot b \cdot d^3}$$

E = Módulo elástico
 L = longitud de la región elástica
 b = ancho de la muestra
 d = grosor de la muestra

- Límite elástico: que correspondería con el esfuerzo máximo que un material soporta antes de que comience a deformarse plásticamente.

En el caso de los datos de compresión se calcularon los siguientes parámetros:

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Resistencia máxima a la compresión: es el esfuerzo máximo que un material puede soportar antes de fracturarse. Este parámetro es importante para determinar la resistencia general del hueso.

$$\sigma_c = \frac{F}{(b \cdot d)}$$

donde: Resistencia a la compresión
Ancho de la muestra
Espesor de la muestra

- Módulo de elasticidad: Que se determina a partir de la pendiente de la línea de esfuerzo y deformación antes de entrar en la región plástica.
- Tenacidad: Esta es una medida de la capacidad de un material para absorber energía antes de fracturarse. Este parámetro es importante para determinar la capacidad para resistir a la fractura y deformaciones. Su valor es igual a toda el área bajo la curva tensión-deformación.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

CONSOLIDANDO HUESOS: EVALUACIÓN DE LA EFICACIA EN HUESOS ARQUEOLÓGICOS PLEISTOCENOS

Andrea Díaz Cortés

5. Características de las muestras de hueso

5.1. Ensayos con huesos actuales artificialmente envejecidos

En una disolución de la misma base (NaOH), las muestras se mantuvieron a una temperatura de 80°C, lo cual causó cambios visibles en ellas. El hueso mojado se fracturaba y pulverizaba con facilidad. Al secarse, se podían observar fisuras y grietas visibles a simple vista, al menos en la superficie. Además, en algunos casos, se observaba pérdida o reducción de material. También se producía un ligero cambio de color, pasando de tonalidades amarillentas a un tono más blanquecino.

A nivel microscópico, se observó un aumento considerable de las fisuras. Si las muestras contenían tejido esponjoso, este parecía desaparecer o reducirse significativamente (Figura 5.1 a y b). Además, las fisuras previas aumentaban e incluso llegaban a formar grietas (Figura 5.1 c y d).

Sin embargo, a pesar de que se observaba claramente la pérdida de estabilidad superficial del material, cuando se cortaron las muestras para observar la penetración de los consolidantes, esta alteración no afectaba al interior del material (Figura 5.2). No se observaban diferencias significativas entre los consolidantes o los métodos de aplicación, ya que la parte interna seguía siendo densa y con poca porosidad.

En cuanto a los ensayos de compresión realizados, se encontraron diferencias significativas entre las muestras sin consolidar y las consolidadas (Tabla 5.1). La media de la fuerza en los huesos sin

Elección de la muestra de hueso para la evaluación de la eficacia de la consolidación

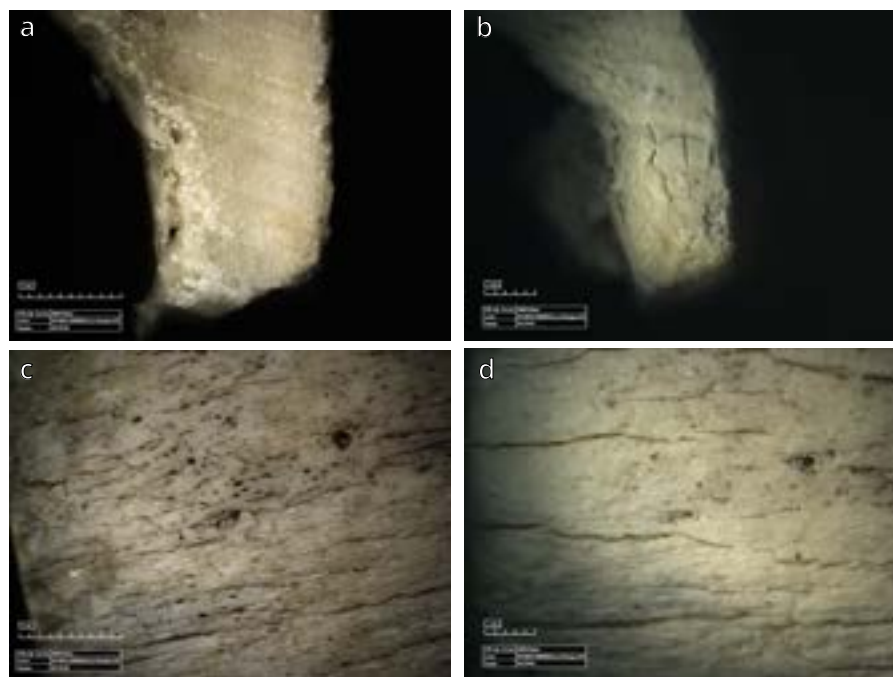


Figura 5.1. Imágenes realizadas con el microscopio digital 3D Hirox 8700 a) Hueso actual de oveja sin envejecimiento artificial. b) Hueso actual de oveja tras el envejecimiento artificial. c) Superficie de un hueso actual sin el envejecimiento artificial. d) Superficie de un hueso actual tras el envejecimiento artificial.

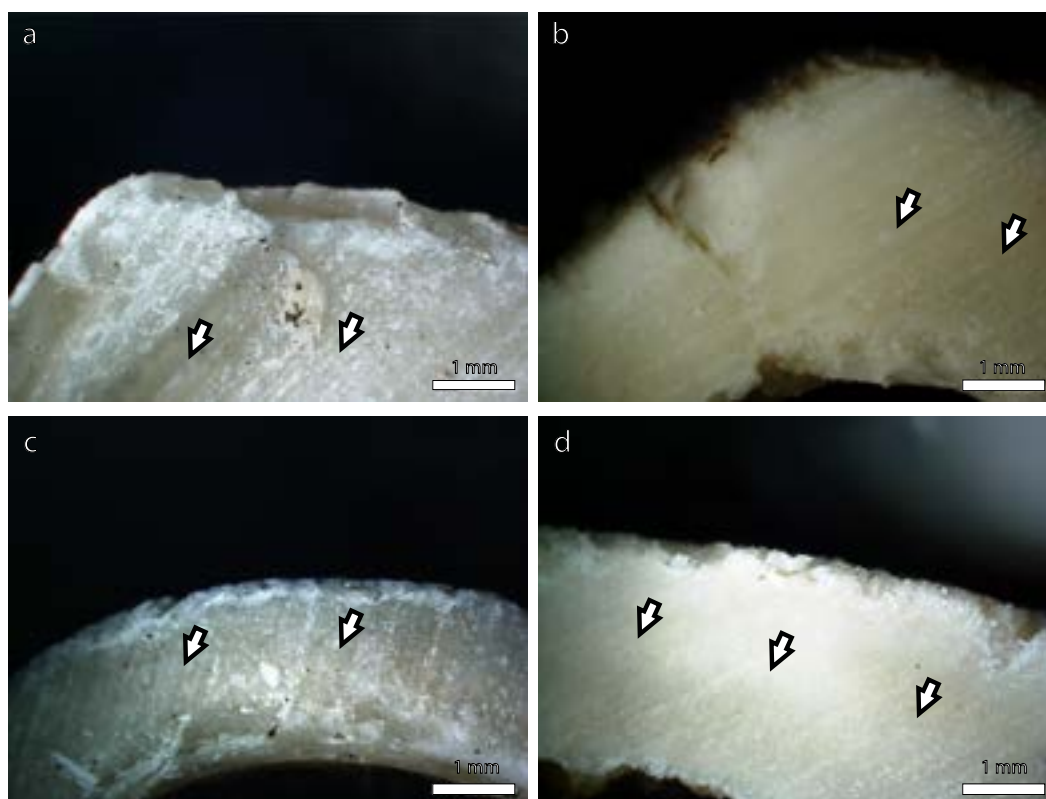


Figura 5.2. Imágenes realizadas con el microscopio digital 3D Hirox 8700. a, b, c y d. Imágenes de secciones transversales de huesos actuales envejecidos artificialmente. Se observa la densidad interna que no se ha visto alterada por el envejecimiento.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

consolidar fue de 805.76N, mientras que en los huesos consolidados fue de 468.65N. Por lo tanto, en este caso, la fuerza máxima alcanzada en promedio fue mayor en las muestras sin consolidar que en las consolidadas. Además, al calcular el módulo de Young, se encontró que las muestras consolidadas presentaban un módulo menor que las muestras de control. Sin embargo, las desviaciones estándar fueron bastante altas. Al calcular intervalos de confianza al 95% y representarlos en un gráfico (Figura 5.3), se observó solapamiento de intervalos que no permitía afirmar con certeza que hubiera una mayor o menor resistencia a la deformación.

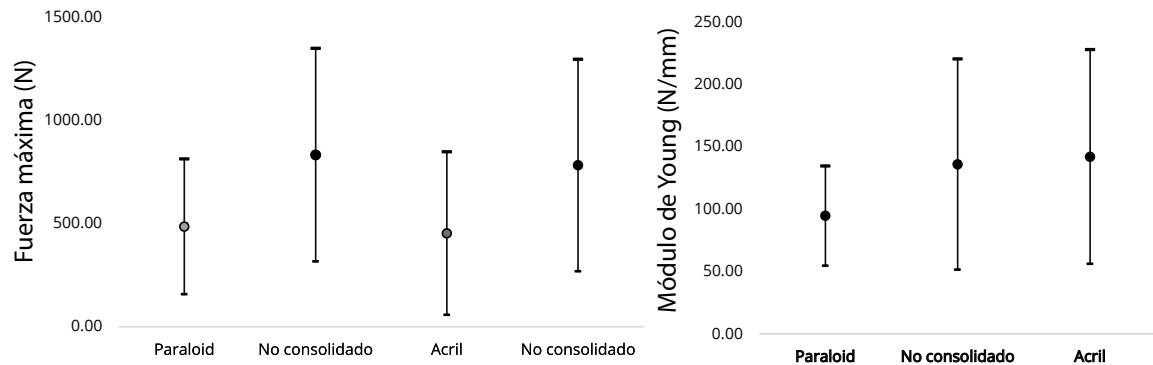


Figura 5.3.Intervalos de confianza de 95% de los datos del ensayo de compresión en huesos envejecidos artificialmente. Carga máxima entre muestras consolidadas y muestra control (izquierda). Módulo de Young de las muestras consolidadas y muestras control.

Por último, al realizar pruebas similares con huesos arqueológicos, como los del Barranc de la Boella sin consolidar, se observó una deformación más visible que en los huesos envejecidos. En la Figura 5.4, se puede apreciar que los huesos envejecidos presentan una deformación entre el 2% y el 4%, mientras que los huesos del Barranc de la Boella presentan una deformación mayor. Además, en una de estas curvas se observa cierto comportamiento viscoelástico, que se evidencia en la curva de descarga.

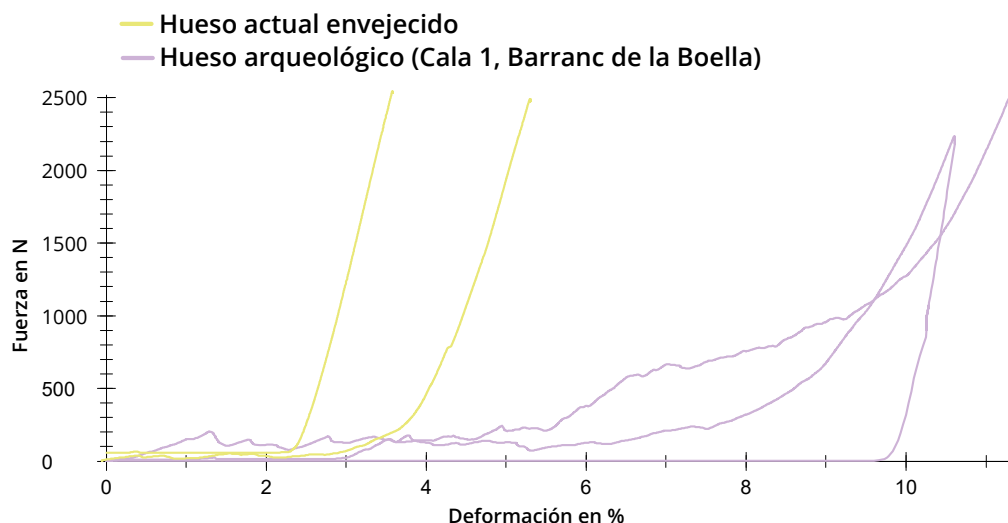


Figura 5.4.Representación gráfica de la deformación (%) con respecto a la carga (N) de huesos envejecidos artificialmente y huesos arqueológicos de la Cala 1 del Barranc de la Boella.

5.2. Ensayos con huesos de elementos anatómicos diferentes

Dentro de los huesos arqueológicos, es posible seleccionar muestras que pertenezcan a diferentes elementos anatómicos (hueso craneal, axial, largo etc). Esta distinción no solo se refiere al estado de conservación (que se discutirá más adelante), sino a cómo los tejidos característicos de cada elemento anatómico pueden facilitar o impedir la penetración de los consolidantes.

La distinción principal se observa en el tipo de tejido presente en las muestras de Galería y Gran Dolina. Al examinar las muestras, se identifican diferencias en el tejido que pueden considerarse esponjoso (véase la Figura). El tejido óseo compacto está compuesto principalmente por osteonas (Figura 5.5). Por otro lado, el tejido óseo trabecular presenta grandes espacios, donde se encuentran los vasos sanguíneos y las células hematopoyéticas (Figura 5.6). La presencia de este tipo de huesos depende del elemento anatómico. En muchos casos, en la sección transversal, se puede observar una zona que se consideraría compacta, generalmente ubicada en la periferia, y otra zona que sería trabecular dependiendo del elemento anatómico (Figura 5.7).

El principal hándicap que encontramos entre estas muestras es que en muchos casos la penetración o la distribución del consolidante dependerá de este tipo de estructuras, si es por laminas, osteonas o trabéculas.

En los cortes transversales de los huesos del Barranc de la Boella, se puede observar que el tejido óseo pertenece a un elemento anatómico de un hueso largo. Sin embargo, en los cortes de las muestras de Galería y Gran Dolina, existe una variabilidad entre huesos esponjosos y huesos planos.

Al analizar la penetración de los consolidantes, se observa que las muestras de la Boella presentan, en promedio, una mayor penetración tanto con el Acril 33® como con el Paraloid B72®. Por otro lado, las muestras de la Sierra de Atapuerca revelan una penetración muy baja en comparación con las muestras del Barranc de la Boella (Figura 5.8 a).

A pesar de esto, sigue siendo evidente que hay un aumento en la penetración en las muestras consolidadas con Paraloid B-72®. Esta diferencia se observa especialmente en las muestras del Barranc de la Boella. En contraste, las muestras de la Sierra de Atapuerca muestran valores muy cercanos a cero. Al analizar los datos de los intervalos de confianza del 95% para ambas muestras de Galería y Gran Dolina, se observa que no hay una gran diferencia entre sus intervalos (Figura 5.8 b). El Paraloid B-72® tiene valores más altos que el Acril 33®, aunque la diferencia entre ambas muestras no parece ser significativa.

5.3. Ensayos con huesos arqueológicos con diferentes estados de conservación

Como hemos mencionado anteriormente, el estado de conservación también es un factor determinante en los resultados que obtenemos. Al utilizar muestras con diversos estados de conservación, es probable que obtengamos datos muy diferentes. Aunque el elemento anatómico sea el mismo, el estado de preservación también puede limitar nuestros resultados. Una muestra que no esté alterada probablemente no permita una absorción adecuada del consolidante, en comparación con una mues-

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

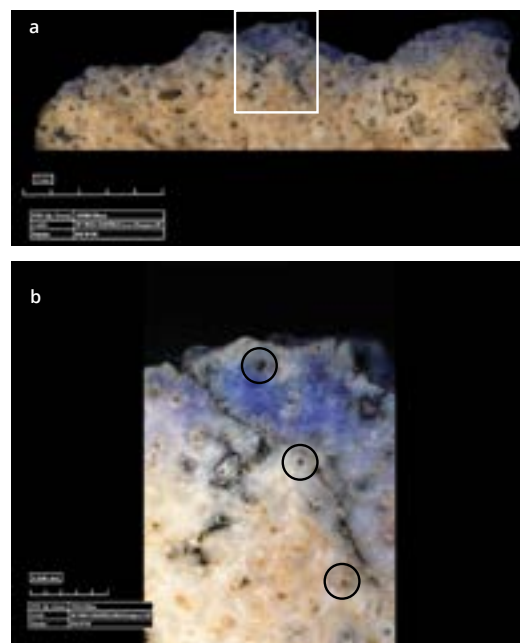


Figura 5.5. Corte transversal de la muestra arqueológica del Barranc de la Boella. a) Sección transversal donde se observa el tejido compacto compuesto por osteonas. b) Detalle de la imagen anterior con las osteonas señaladas con los círculos.

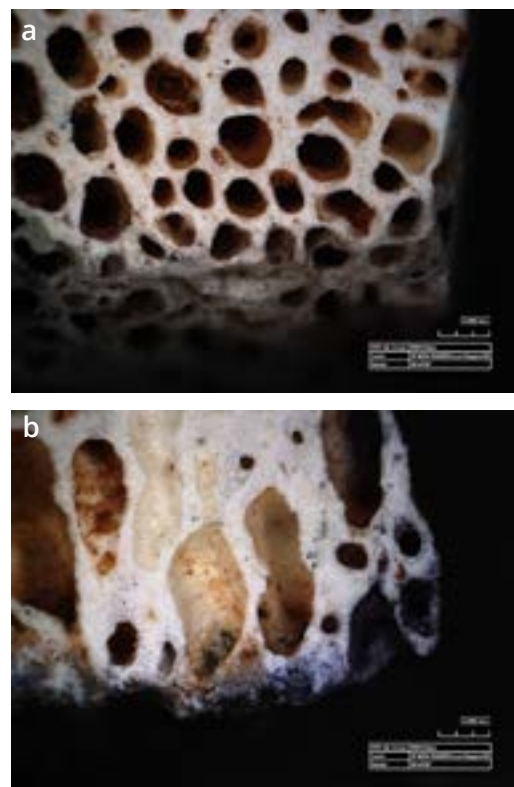


Figura 5.6. Corte transversal de una muestra arqueológica esponjosa de Galería (TG). a) Sección transversal de las trabéculas que componen el material esponjoso. b) Detalle de las trabéculas donde se observa un tejido laminar alrededor de las cavidades vasculares.

Elección de la muestra de hueso para la evaluación de la eficacia de la consolidación

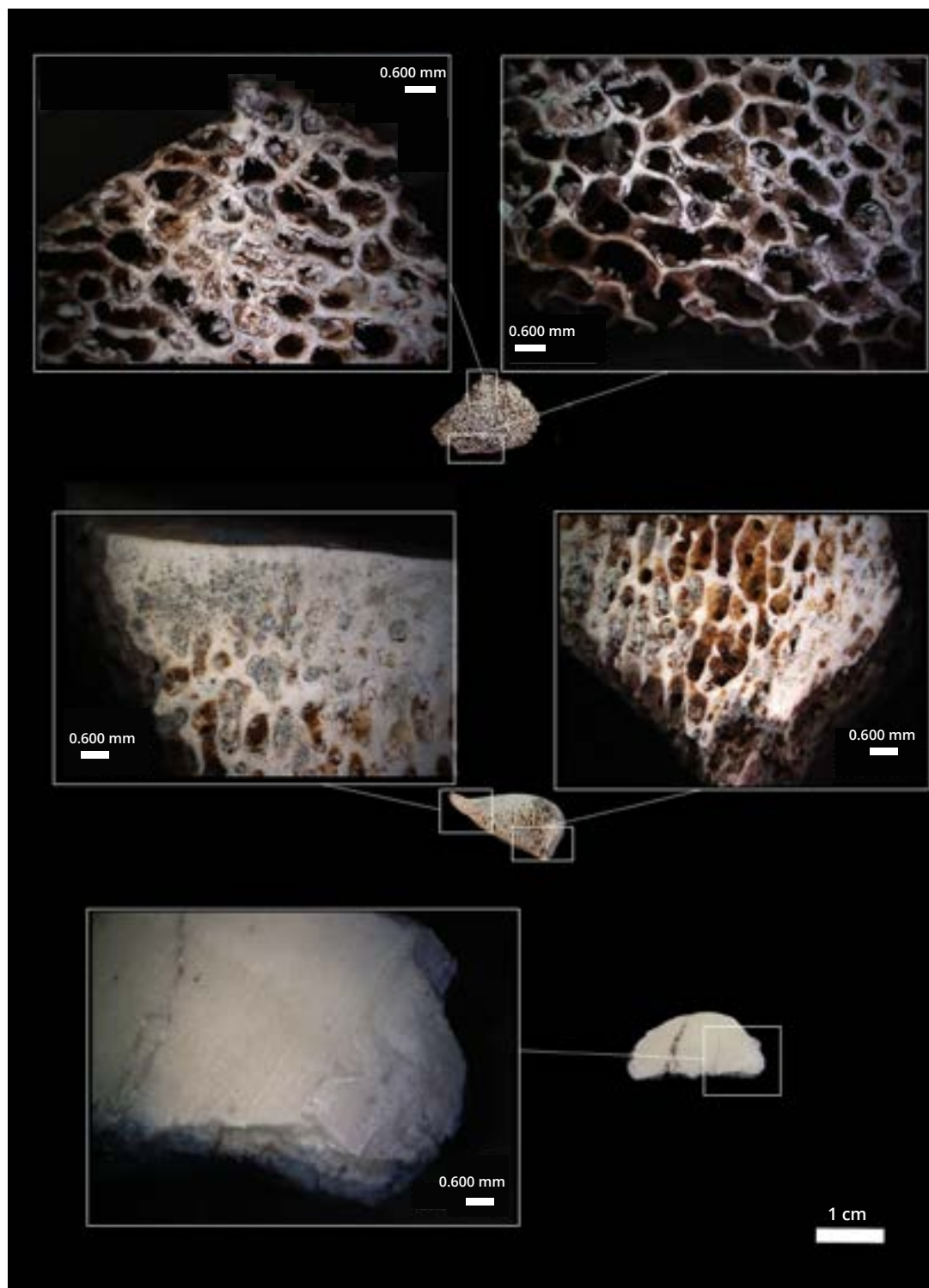


Figura 5.7. Cortes transversales de diferentes muestras arqueológicas de Galería. Se observan tejidos trabeculares y tejidos compactos.

tra que realmente este degradada. Por lo tanto, es importante considerar tanto el elemento anatómico como el estado de conservación al interpretar los resultados de los estudios.

Hemos observado tanto en muestras del Barranc de la Boella como en Galería tejidos compactos con osteonas. Sin embargo, hemos notado una gran diferencia en la capacidad de penetración de los consolidantes. En este caso, el estado de preservación está siendo la variable que limita estos datos.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

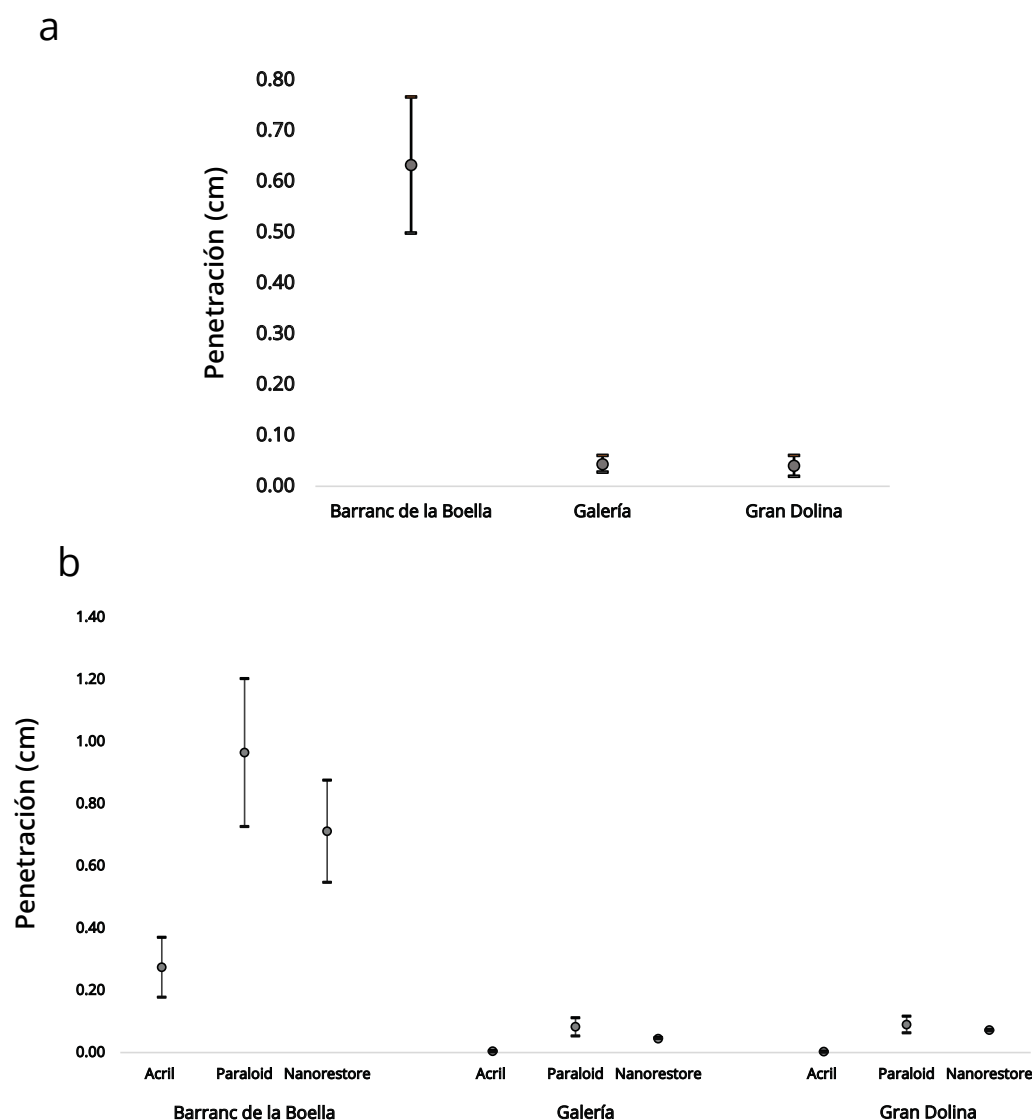


Figura 5.8. a) Intervalo de confianza del 95% con los datos de penetración según los diferentes yacimientos arqueológicos. b) Diferencias de tres consolidantes: Acril 33®, Paraloid B72® y Nanorestore® según los tres yacimientos arqueológicos.

En las muestras del Barranc de la Boella, el consolidante parece penetrar y las osteonas se ven saturadas con el colorante (Figura 5.9a). Por el contrario, en las muestras de Galería, estas osteonas no se impregnan. Esto nos indica que en las muestras del Barranc de la Boella hay una mayor porosidad que permite una mayor absorción, mientras que en las muestras de Galería parecen ser más densas (Figura 5.9).

Al profundizar en esta variable, utilizamos muestras de Cueva Fantasma, que provienen de un hueso largo de talla grande extraído durante la campaña de excavación de 2020. Este tipo de fragmento sería similar a los restos seleccionados del fémur del Barranc de la Boella, que pertenecen a un *Mamuthus meridionalis*. Las diferencias entre estas muestras son muy visibles y están directamente relacionadas con el estado de conservación. Tanto las muestras de Cueva Fantasma como las de Galería son más densas y no permiten una mayor absorción (Figura 5.9c).

Elección de la muestra de hueso para la evaluación de la eficacia de la consolidación

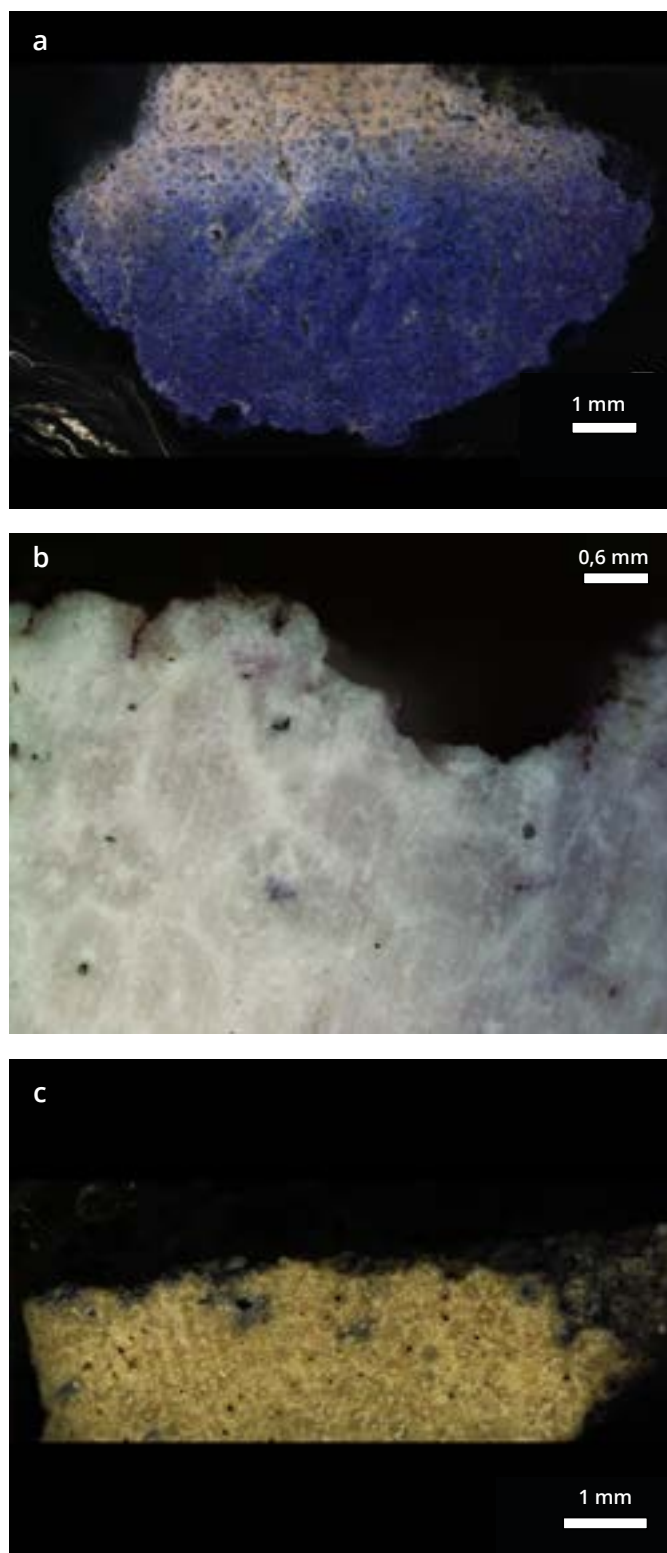


Figura 5.9. Sección transversal de huesos en los que se observa las osteonas como estructura histológica principal. a) Muestra del Barranc de la Boella consolidada con Paraloid B72 por capilaridad. b) Muestra de Galería consolidada con Paraloid B72 por inmersión. c) Muestra de Cueva Fantasma consolidada con Paraloid B72 por inmersión.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Para agregar más información sobre esta diferencia de conservación, también se pudo comparar propiedades mecánicas como la dureza o el módulo de Young entre las muestras del Barranc de la Boella y Cueva Fantasma. A partir de estos datos, se observa que los huesos del Barranc de la Boella son considerablemente más blandos en comparación con las muestras de Cueva Fantasma.a (Figura 5.10 a). Asimismo, el módulo de Young también muestra una mayor resistencia en los huesos de Cueva Fantasma que los de la Boella (Figura 5.10 b).

Esta información revela que la preservación de estos huesos es muy diferente, y, por lo tanto, los resultados de la evaluación del tratamiento de consolidación serán muy distintos si no tenemos en cuenta este factor. Es importante considerar el estado de conservación de las muestras al realizar cualquier evaluación o análisis, ya que puede afectar significativamente los resultados y la eficacia de los tratamientos de consolidación.

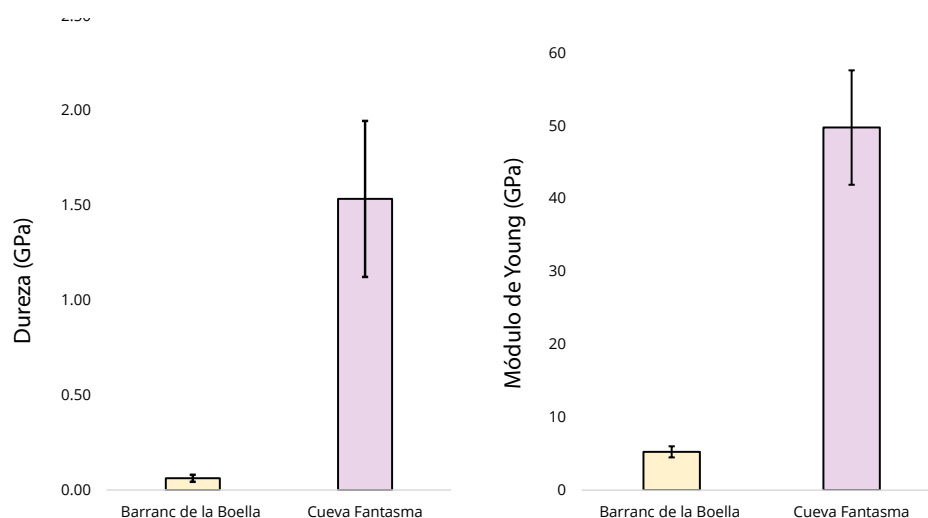


Figura 5.10. Resultados de test de dureza Vickers y módulo elástico entre muestras del Barranc de la Boella y de Cueva Fantasma.

6. Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 del Barranc de la Boella

Como hemos expuesto en el epígrafe 4.3, la caracterización de los huesos que finalmente se seleccionaron como idóneos para evaluar la consolidación se realizará a través de los estudios diagenéticos que han recopilado metodologías y datos sobre el estado de huesos arqueológicos y paleontológicos.

A continuación, seguiremos la estructura empleada en el epígrafe mencionado, comenzando con los datos extraídos sobre la microestructura de las muestras y, posteriormente la descripción físico-química de las mismas.

6.1. Microestructura

6.1.1. Láminas histológicas

En total 4 láminas histológicas fueron observadas a través del microscopio petrográfico. Dos de ellas son láminas cortadas perpendicular a los canales de Havers y otras dos paralelas a ellos. Las láminas delgadas de la Cala 1 del Barranc de la Boella tenían un color beige muy claro. A simple vista se observa una lámina muy fina casi invisible, esto puede estar indicando la poca densidad que tiene la muestra y que observaremos más de cerca gracias al microscopio óptico con luz transmitida.

En algunas áreas de las láminas se pueden reconocer las estructuras típicas del hueso, los canales de Havers y, rodeándoles, los osteocitos en lagunas haciendo una forma de anillo alrededor del canal (Figura 6.1 a y b). Sin embargo, hay zonas donde se observan fracturas que atraviesan las osteonas y otro tipo de fisuras que se extienden de manera radial en la osteona. Pero, sobre todo, se observa la difusión de una mancha, como una nebulosa con colores grises, negros y cobrizos (Figura 6.1 c, d, e y f y Figura 6.2 a, b, c y d). En esas zonas las estructuras óseas antes descritas están totalmente destruidas.

Cuando se emplea la luz polarizada cruzada con el analizador a 90 ° (XPL), la muestra presenta una significativa birrefringencia en las zonas donde las osteonas se preservan (Figura 6.1.b). La buena preservación hace que se muestra como en líneas concéntrica entre azul y blanco. En algunos casos incluso aparece lo que se conoce como el patrón de “Cruz de Malta” (Figura 6.1 d). Al contrario de

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

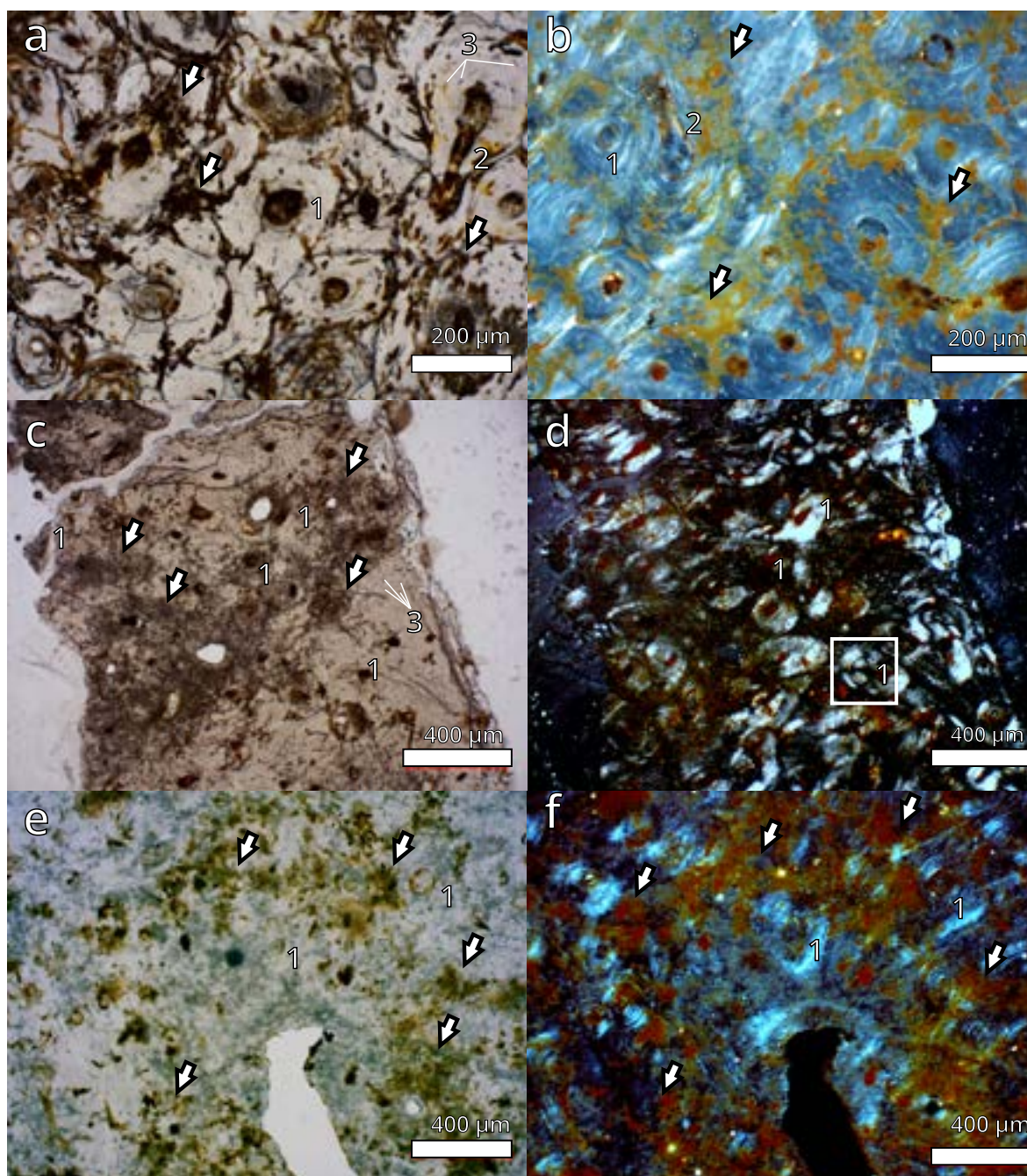


Figura 6.1. Imágenes de las láminas histológicas de las muestras de la Cala 1 del Barranc de la Boella. A la izquierda, imágenes PPL, a la derecha, las mismas imágenes XPL. 1. Canal de Havers. 2. Canal Volkman. 3. Osteocitos. a) y b) Imagen de un área con una buena preservación, se pueden ver algunas áreas con bioerosión. c) y d) Imagen de una zona con una bioerosión patente, las flechas indican las áreas deterioradas, el recuadro indica una osteona con el efecto conocido como “Cruz de Malta”. e) y f) Imagen de un área con baja preservación, las flechas indican las áreas de alteración

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

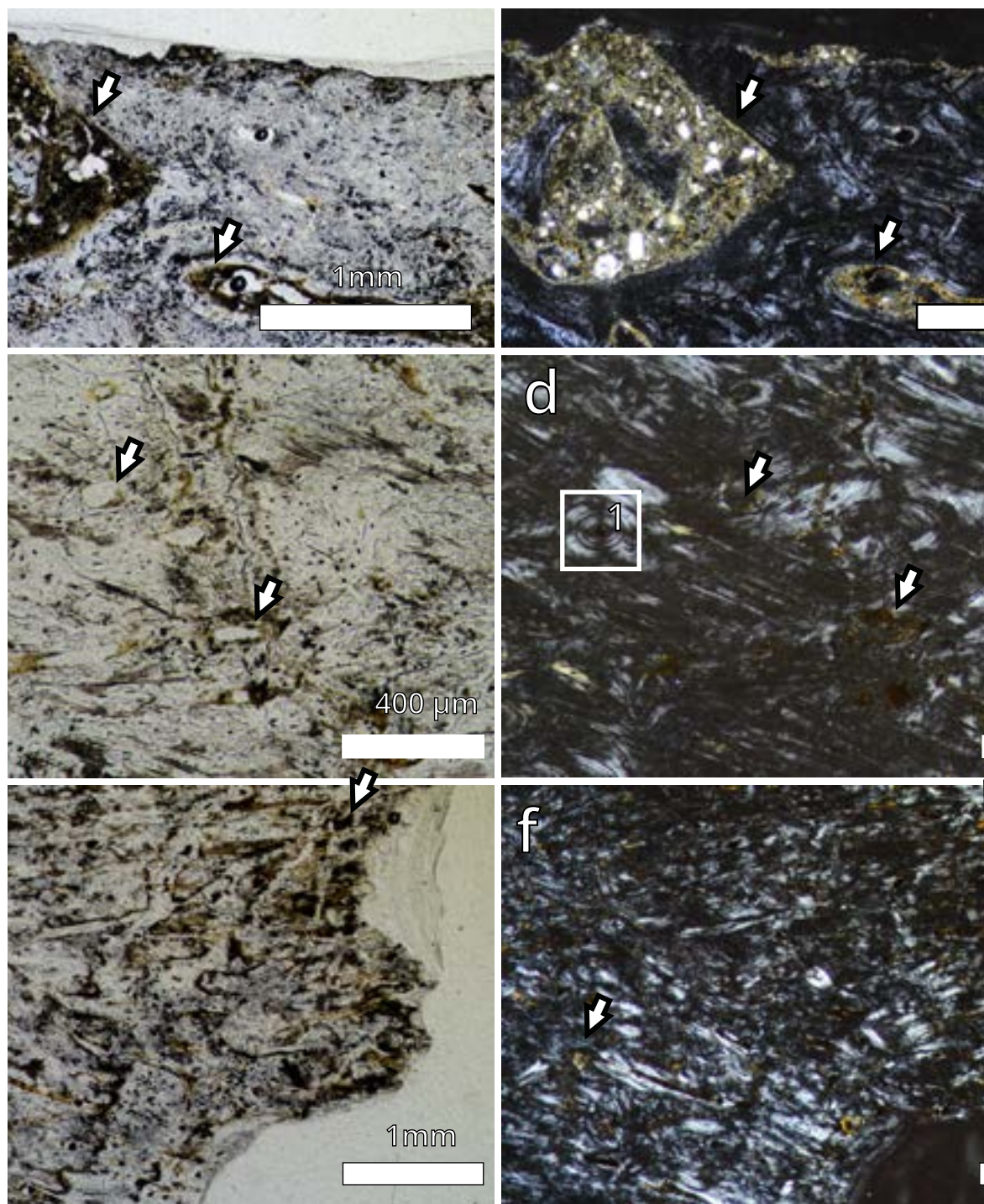


Figura 6.2. Imágenes de las láminas histológicas de las muestras de la Cala 1 del Barranc de la Boella. a) Imagen PPL de un área con intrusiones de mineral, posiblemente ferrosos. b) Imagen XPL de un área con intrusiones de mineral, posiblemente ferrosos. c) Imagen PPL de una zona con una bioerosión patente, las flechas indican las áreas deterioradas (1. Canal de Havers). d) Imagen XPL de una zona con una bioerosión patente, las flechas indican las áreas deterioradas, el recuadro indica una osteona con el efecto conocido como “Cruz de Malta” (1. Canal de Havers). e) Imagen PPL de un área con baja preservación, las flechas indican las áreas de alteración. f) Imagen XPL de un área con baja preservación, las flechas indican las áreas de alteración.

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

esta buena preservación, las zonas en las que no se identificaba ninguna de las estructuras óseas el fenómeno de la birrefringencia se pierde completamente (Figura 6.1. d y f). Es importante señalar que la observación entre las zonas más oscuras y las zonas rojizas es muy diferente. Las zonas que son más oscuras con la luz polarizada paralela han perdido la densidad y la estructura característica del hueso. Las zonas rojizas aparecen más brillantes, esto indica que es un componente mineralógico que se ha introducido en el hueso (Figura 6.2. indicación con flechas). Probablemente se trate de iones metálicos de hierro pertenecientes al sedimento externo que se han incluido en la matriz ósea.

En todas las láminas histológicas se observa indicadores de que los huesos han sido bioalterados. En una lámina también observó la presencia de túneles que son más grandes, y se distinguen en el microscopio óptico. Con un grosor de unas 50µm, son sucesivos túneles con forma redondeada (como gusanos) que se extienden por las zonas intersticiales de las osteonas (Figura 6.1. a). Este tipo de túneles se han descrito como Wedl, y están formados por hongos. La morfología es similar a la que se presenta en otros estudios (Trueman y Martill 2002; Jans 2022).

Por otro lado, las zonas localizadas como manchas negras y grisáceas de aspecto nebuloso o granuloso corresponderían con áreas afectadas por bacterias (Figura 6.1 c y d y Figura 6.2 c y d). Estas dejan unos túneles con diámetros entre 10-60 µm y estos túneles destruyen la materia del hueso hasta la desaparición de las estructuras originales.

Cuando estas láminas se observan a través del microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM), a bajos aumentos es difícil llegar a ver las estructuras histológicas de las osteonas (Figura 6.3 a). Sí que se diferencian las zonas donde se ha introducido sedimento del yacimiento. Diferentes tipos de grises y morfologías corresponden con los sedimentos rojizos que hemos visto a través del microscopio petrográfico.

Aumentando la magnificación se observan diferentes zonas, unas más blancas y otras zonas grisáceas. En las áreas blancas se vislumbra en su interior túneles de grosor entre 5 y 10 µm (Figura 6.3 b y c, Figura 6.4). Estos canales corresponderían con la actividad de bacterias, que remineralizan el hueso y crean zonas hipermineralizadas y otras zonas desmineralizadas (Turner-Walker et al. 2002; Jans et al. 2004; Turner-Walker 2019; Jans 2022) more than 250 bones from 41 archaeological sites in five countries spanning four climatic regions were studied for diagenetic alteration. Sites were selected to cover a range of environmental conditions and archaeological contexts. Microscopic and physical (mercury intrusion porosimetry).

En cuanto a la posibilidad de observar las estructuras histológicas, en las láminas de la Boella es difícil encontrar zonas características. En los casos en los que se puede observar, se distingue el canal del Havers, pero el resto suele presentar niveles altos de bioerosión (Figura 6.5). Hasta el punto de que, la debilidad del material viene ligada a la presencia de numerosas fisuras y grietas (Figura 6.5 b).

Según los índices histológicos tanto con el OHI como el GHI descritos en el epígrafe 5. El grado de alteración que presentan las láminas de las muestras del Barranc de la Boella oscilan entre el grado 0 y 2. En muchos casos no se observan solamente los canales de Havers (Hedges et al. 1995; Millard 2001; Hollund et al. 2012) protein content, crystallinity, and porosity. How these parameters are measured is described and results from populations of bones from three different sites are presented. The results show the extent and variation in the degree of change, both within a site and between sites. In particular the correlations between diagenetic parameters are examined, which give clues about the processes which cause alteration. The value of porosity determinations (both at the intercrystalline level, and at coarser levels. La falta de visibilidad de estas estructuras es debida tanto a la presencia del ataque microbiano como las fisuras y grietas que también están presentes en el hueso.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

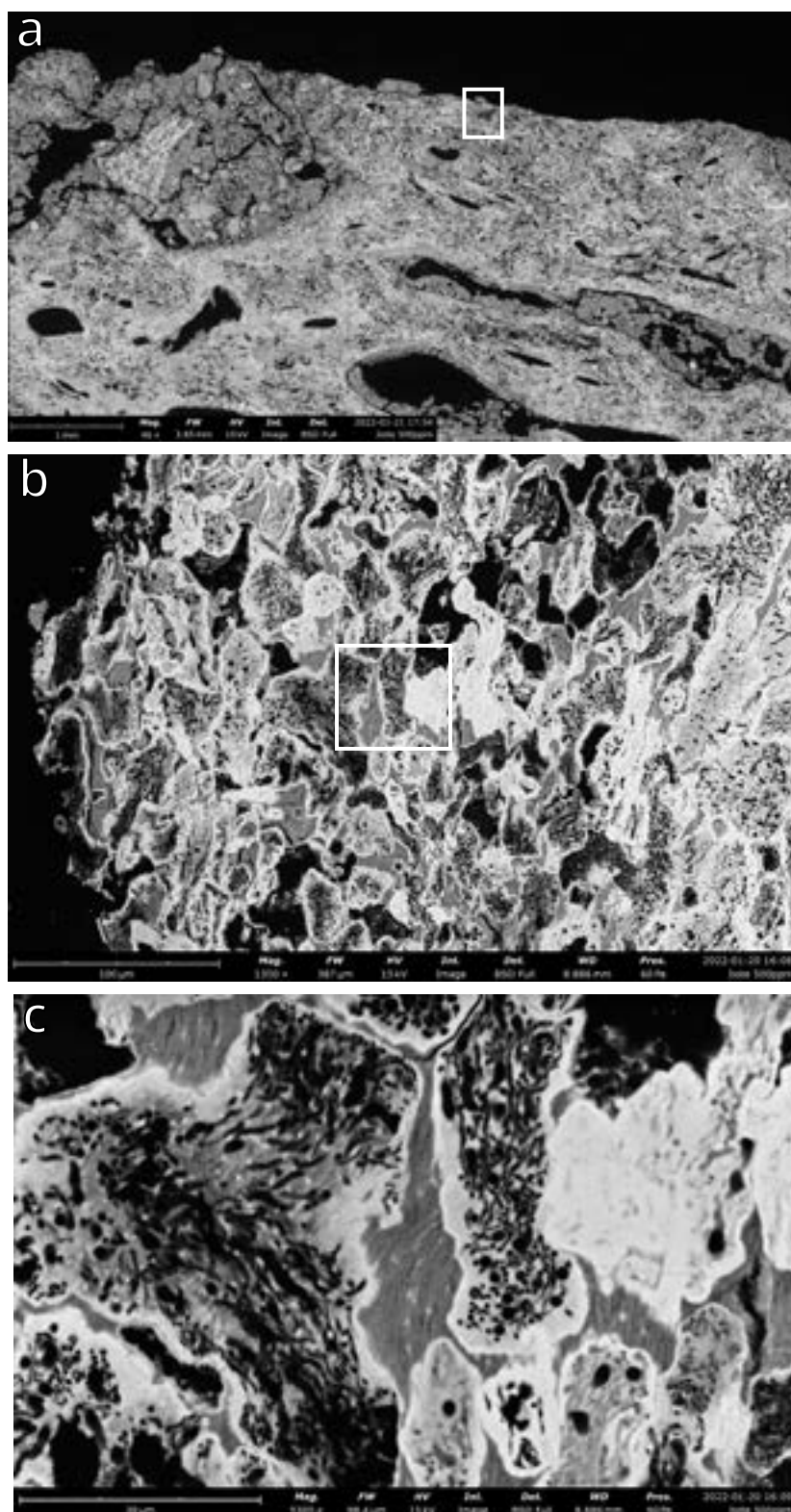


Figura 6.3. Láminas histológicas observadas bajo el ESEM a) Imagen del área correspondiente a la Figura 8.2 a y b, en la que se observa la diferencia de intensidad entre las zonas del material óseo y las áreas de inclusión de minerales. b) Área del recuadro de la imagen anterior a mayores aumentos donde se observan las áreas de túneles, áreas desmineralizadas e hipermineralizadas. c) Detalle de una zona bioerosionada, túneles con un grosor de unas 10 μm . Estas imágenes son similares a las reportadas por Turner-Walker et al. (2002).

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

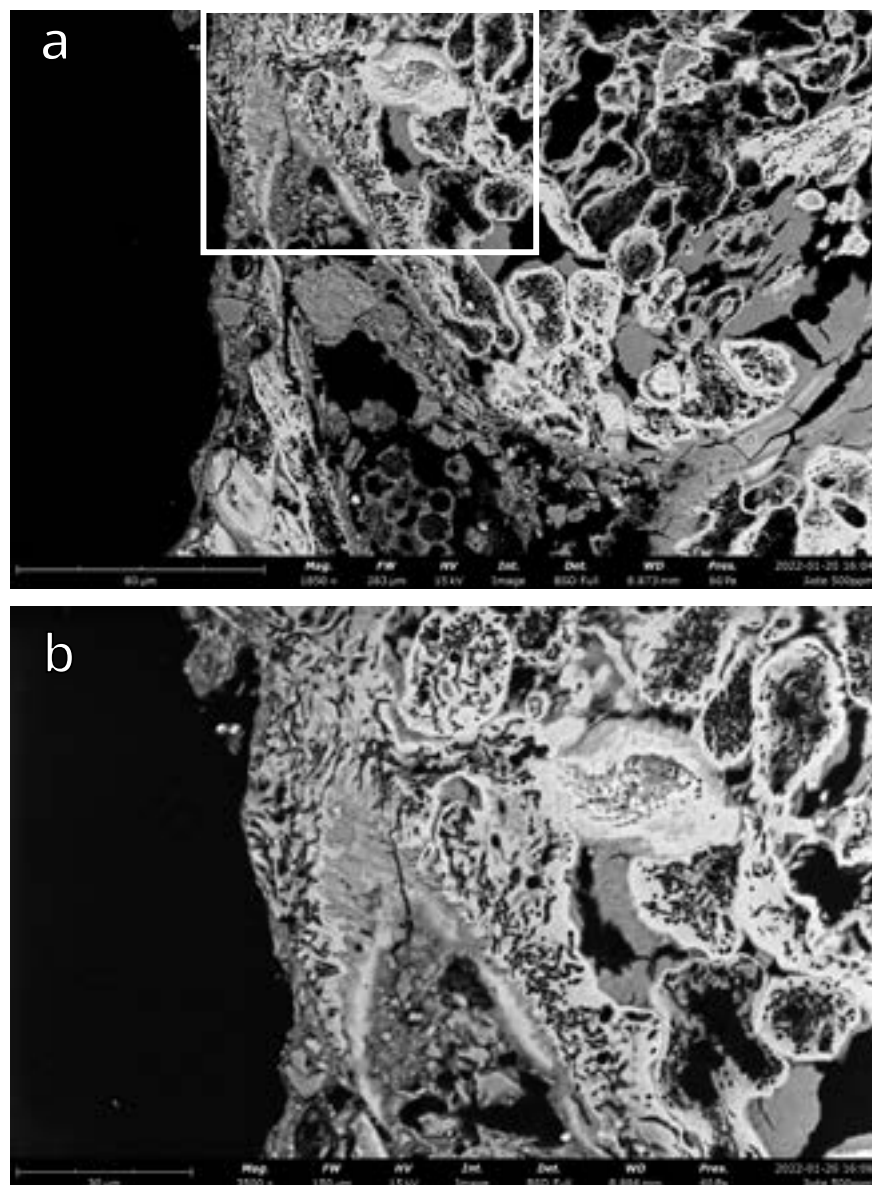


Figura 6.4. Lámina histológicas observadas bajo el ESEM a) Imagen del área en la que se observa la diferencia de intensidad entre las zonas del material óseo y las áreas de inclusión de minerales. b) Imagen correspondiente al área señalada por el recuadro en la anterior a mayores aumentos donde se observan las áreas de túneles, áreas desmineralizadas e hipermineralizadas

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

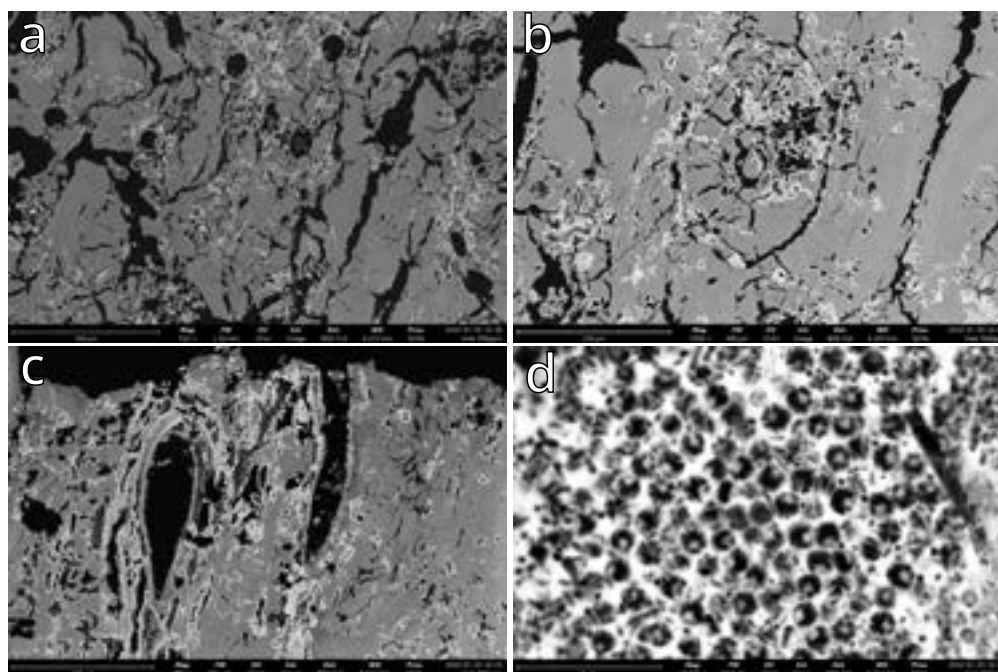


Figura 6.5. Láminas histológicas observadas a través del ESEM. a) Área en la que se pueden observar los canales de Havers y las osteonas alteradas por la bioerosión. b) Osteona afectada por bioerosión provocada por bacterias, presenta además fisuras, c) Vista longitudinal de la lámina: zona en la que se observan áreas alteradas con remineralizaciones, d) Vista transversal de los túneles formados por bacterias, con un diámetro entre 2 y 5 μm .

6.1.2. Porosimetría de mercurio (MIP)

Gracias a esta técnica se puede cuantificar la porosidad y la distribución de tamaños del diámetro de los poros que hay en varias muestras. En total se realizaron 3 análisis de huesos del Barranc de la Boella. Cada análisis contenía varios fragmentos de unos 0,5 mm hasta alcanzar un peso total de 1g. Los datos tanto de la porosidad acumulada como la distribución de tamaños del diámetro de poro se muestran en la Tabla 6.1 y Figura 6.6.

De las tres muestras, hay una que es ligeramente diferente a las otras dos. Comenzando por el total de porosidad que en el primero es de 0.2937 ml/g (33% de porosidad) y los otros dos análisis

	Volumen de intrusión total (mL/g)	Area de poro total (m ² /g)	Densidad real (g/mL)	Densidad aparente (g/mL)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (%)			
						<0.1 μm	1-0.1 μm	10-1 μm	>10 μm
1	0.29	7.37	1.13	1.68	33.1	17.94	24.78	35.59	18.14
2	0.36	22.93	1.17	2.02	42.32	31.44	24.16	22.55	18.36
3	0.33	69.98	1.30	2.28	43.02	64.95	18.89	9.46	5.09
Media	0.3	33.4	1.2	2.0	39.5	38.1	22.6	22.5	
Desviación estandar	0.03	32.60	0.09	0.30	5.54	24.20	3.24	13.07	100.00 90.00

Tabla 6.1. Datos de la porosidad y el sistema poroso de las muestras de la Cala 1 del Barranc de la Boella.

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

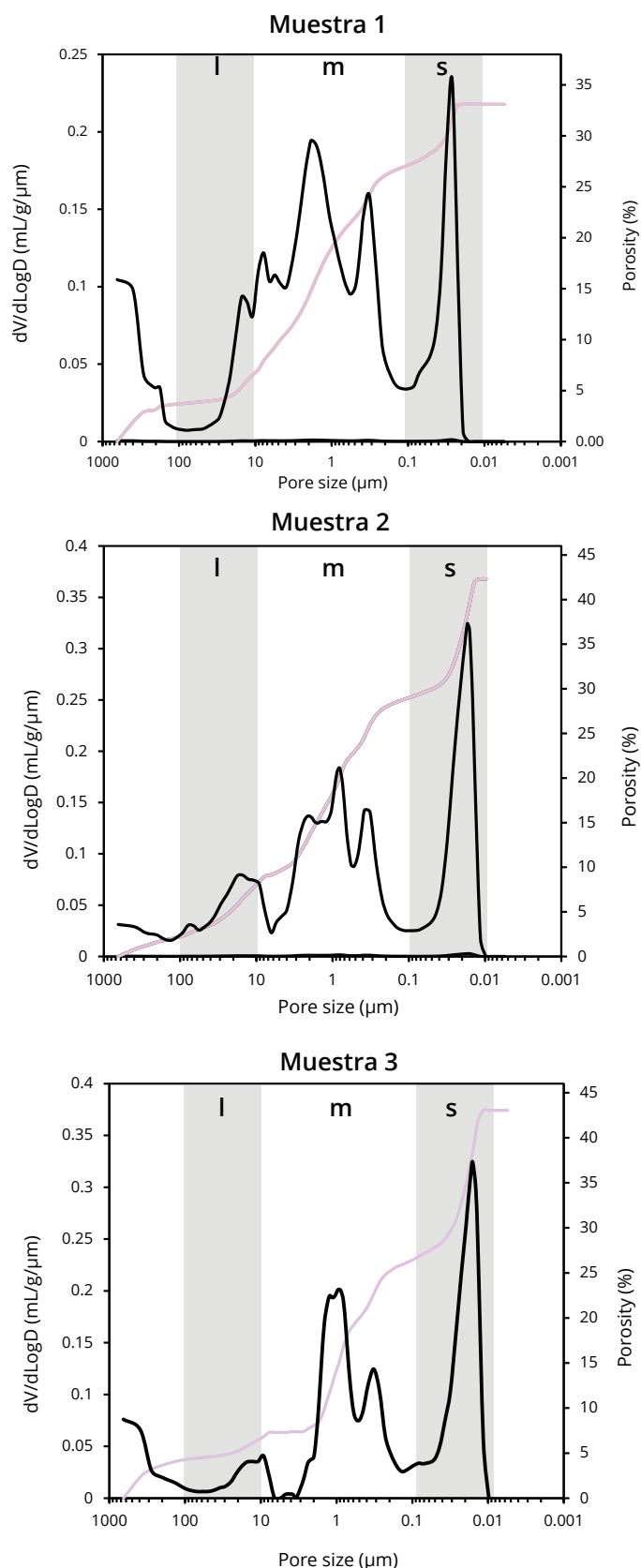


Figura 6.6. Gráficos de MIP donde se muestra la porosidad total acumulada y la distribución de la intrusión por diámetros de poro. Se han señalado las 3 zonas donde se encuadrarían los poros tipo l, m y s según Smith et al (2007).

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

fueron de 0,3629 ml/g (42,32%) y 0,3308 ml/g (43,02 %). Teniendo en cuenta el dato que muestra Nielsen-Marsh and Hedges (1999) en el que la porosidad total de un hueso moderno es de 0,0445 ml/g, se puede decir que la porosidad de estas muestras es bastante elevada. Sin embargo, no hay más referencias a esta intrusión total de las muestras en los estudios de diagénesis con los que podamos comparar.

El aspecto más determinante para observar los cambios está en la distribución del tamaño de poro. En las muestras del Barranc de la Boella se observa una contribución de poros tanto de los que tienen tamaño más pequeño (entre 1 μm -0,1 μm) y tamaño medio (entre 10 y 1 μm). Aunque es cierto que en la primera muestra parecen contribuir de manera similar, en las otras dos muestras hay un claro aumento de los poros más pequeños.

Los poros medianos tipo 'm' están relacionados con la porosidad proporcionada por los osteocitos caniculares (Nielsen-Marsh y Hedges 1999). Sin embargo, tras los análisis de las láminas histológicas, este tipo de poros corresponden a los túneles formados por las bacterias. Como hemos podido observar, su grosor varía entre las 5 μm y 10 μm por lo que se encuadra con este tipo de poros medianos (tipo 'm')

También se observa una importante contribución de poros tipo 's', que indica la pérdida de colágeno en las muestras. Estos poros son generados por la desaparición de las fibras de colágeno, dejando huecos con un grosor aproximado de 0,1 μm . Sin embargo, se observa una diferencia entre la curva de la primera muestra, que es mucho más estrecha que las curvas de las otras dos muestras. Según Smith et al. (2016) la presencia de más poros tipo 's' no solo se relaciona con la pérdida de colágeno, sino que también puede indicar la infiltración de minerales provenientes del entorno. Cuando los poros quedan expuestos debido a la pérdida de colágeno, pueden ser rellenados por los minerales presentes en el enterramiento. Esta infiltración de minerales ha sido observada en las láminas histológicas, donde se han encontrado depósitos minerales dentro del hueso mismo a través del ESEM (ver epígrafe 6.2.5). Esto puede ser la razón por la cual la curva de los poros tipo 's' es más amplia, debido a la presencia de estos minerales infiltrados.

6.2. Composición química

6.2.1. FTIR-ATR. Índices diagenéticos

Los espectros infrarrojos proporcionaron información sobre la composición tanto de la fracción orgánica como la inorgánica de las muestras del Barranc de la Boella. Los datos de estas muestras se resumen en la Tabla 6.2

Comenzando por la parte orgánica, la información sobre esta se encuentra en las frecuencias que están entre 1500 y 1700 cm^{-1} . Como ya hemos visto anteriormente, cuando el hueso es arqueológico esta descende, debido a la pérdida de la materia orgánica durante la fase de deposición y enterramiento. Gracias a la ecuación propuesta por Lebon et al. (2016), se puede calcular el porcentaje de N% superior a 0,5% para sacar la cantidad relativa al colágeno de la muestra. En la Tabla 6.2 se describen los porcentajes de N y de colágeno que se han podido calcular de cada muestra. El colágeno presenta un porcentaje muy bajo, esto sumado con los datos anteriores del MIP, nos permite decir que la muestra del Barranc de la Boella, ha tenido una pérdida muy significativa de colágeno.

Por otro lado, en la fracción inorgánica el índice de carbonatos con respecto a fosfatos (CO_3/PO_4),

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

	Fracción orgánica				Fracción inorgánica				FWHM
	Amide I/PO ₄	N wt%	Collagen wt%	CO ₃ /PO ₄	Cal/PO ₄	CAL WT LD:2.	IRSF	v1 PO4 (cm-1)	
BB1	0,01	0,54	2,95	0,15	0,00027	1.34	4,65	965,608	58,05
BB2	0,01	0,54	2,98	0,16	0,00077	1.63	4,72	965,608	59,41
BB3	0,01	0,59	3,21	0,15	0,001	1.76	4,65	965,608	59,22
BB4	0,01	0,58	3,17	0,19	0,00058	1.52	4,49	965,608	65
BB5	0,02	0,65	3,58	0,19	0,00065	1.56	4,61	965,127	61,74
BB6	0,01	0,57	3,14	0,18	0,00025	1.32	4,74	965,608	61,22
BB7	0,01	0,62	3,38	0,18	0,00052	1.48	4,61	965,608	64,42
Media	0,01	0,59	3,2	0,17		1.52	4,64	965,53	61,29
Desviación estandar	0.002	0.04	0.22	0.02		0.1567	0.08	181.80	2.65

Tabla 6.2. Datos de los índices extraídos a través de FTIR-ATR de la fracción orgánica e inorgánica.

es muy bajo. Si lo comparamos con los índices que exponen otros autores como Smith et al. (2007) estos valores son propios de muestras con una degradación del material orgánico o disoluciones de mineral. No obstante, también se asemejan a valores como los de Del Sasso et al. (2016) de muestras fluviales, incluso, aporta índices mucho más bajos próximos a 0,10.

En cuanto al IRSF, las muestras presentan un índice de cristalinidad bastante alto en comparación a los huesos modernos que suele ser de unos 3. En algunos casos aumenta, pero no llega hasta 4 como sucede en los datos de IRSF de muestras de la Cueva de Azhok (Smith et al. 2016). En el otro extremo, sí que se han expuesto índices que estarían por encima de 5 pertenecientes a muestras que tienen una preservación muy baja Dal Sasso et al. (2016). Las muestras del Barranc de la Boella presentan, un aumento del índice de cristalinidad lo que lleva a la hipótesis de que se ha producido cambios en el cristal de la bioapatita provocando el aumento del tamaño del cristal (lo desarrollaremos en el capítulo 9.1).

En cuanto a los índices correspondientes a los carbonatos, $v_3(\text{CO}_3)$, tanto el BPI y el API descienden con respecto a los mismos en hueso moderno. France et al. (2020b) dentin, and enamel to establish a tissue-specific preservation index. Specifically, this study adds (1 exponen unos índices BPI y API para hueso moderno de 0,60 y 0,45 respectivamente mientras que huesos arqueológicos estos índices descienden a 0,56 y 0,23 con una buena preservación, y 0,27 y 0,08 en huesos muy mal preservados. Los huesos del Barranc de la Boella presentan un término medio entre estos dos, aunque sí que ha habido modificaciones en estos carbonatos, que han descendido como también ha mostrado el índice CO_3/PO_4 .

En cuanto al porcentaje de calcita, las muestras del Barranc de la Boella no muestran un pico claro en la frecuencia 712 cm^{-1} que correspondería a la formación de calcita secundaria. Por lo que no se ha podido calcular un porcentaje de esta calcita porque en la muestra no hay o hay menos de un 2% de este polimorfo de carbonato. Esto se relacionaría a que en el medio de enterramiento no es un contexto propicio para la formación de un carbonato cálcico secundario.

En cuanto al análisis de la segunda derivada de los espectros, estos se han empleado para profundizar en la caracterización de la bioapatita y si hay un acercamiento a un tipo de mineral más fluorapatado (Figura 6.7).

En el caso de los fosfatos la banda perteneciente al 580 cm^{-1} es bastante alta al igual que las bandas 600 cm^{-1} y 560 cm^{-1} , por tanto, siguiendo a Margariti et al. (2019), hay indicios de que parte de la bioapatita de la muestra del Barranc de la Boella estaría incorporándose flúor (Figura 6.7.a).

Todas las muestras del Barranc de la Boella presentan un desplazamiento de la banda del fosfato del 960 cm^{-1} hacia unas frecuencias más altas (965 cm^{-1}) (Figura 6.7.b). A partir de estos resultados se puede decir que en las muestras hay un descenso de la tensión y cambios del orden del cristal debido

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

a la incorporación de algunos iones (Lebon et al. 2010).

Por último, en la zona de los $\nu_3(\text{CO}_3)$ la nueva banda del 560 cm^{-1} ha incrementado considerablemente lo que muestra que hay bastante carbonatos lábiles (Figura 6.7.c). Además, estos datos van en consonancia con el aumento del IRSF que también se observa en la muestra. También llaman la atención las intensidades de las bandas de los carbonatos Tipo B y Tipo A, porque las intensidades son muy similares. No hay una contribución predominante de alguno de los tipos de los carbonatos, cuando, normalmente, prevalecen los tipos B.

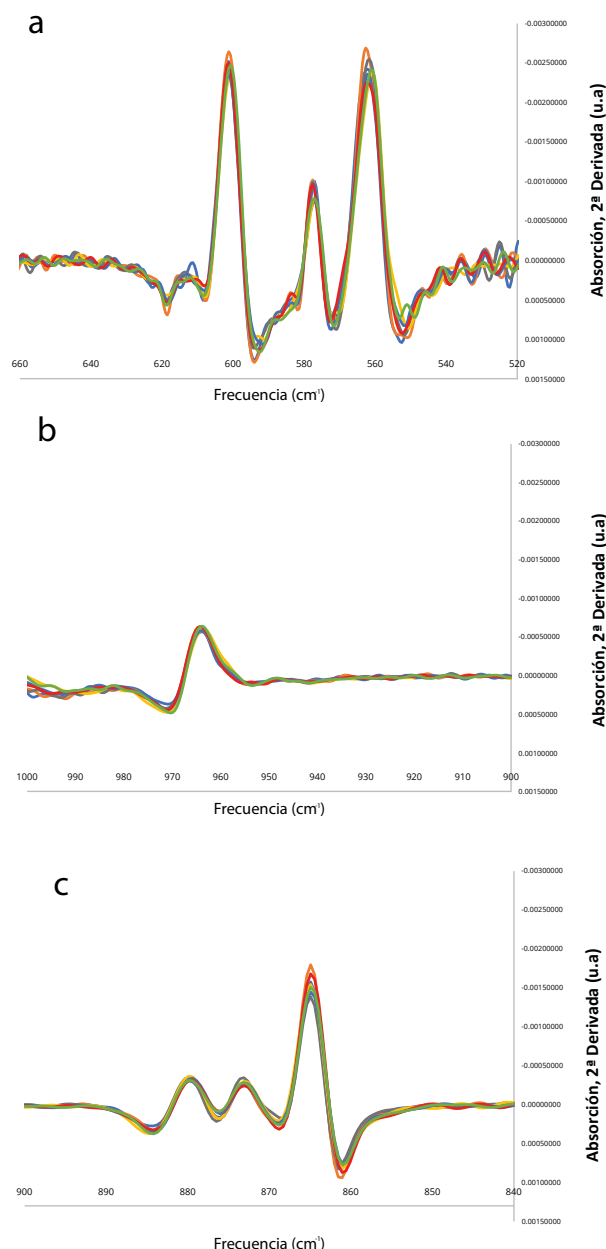


Figura 6.7. Espectros de Infrarrojo extraídos a la 2ª derivada de las muestras de la Cala 1 del Barranc de la Boella. a) Región de $\nu_3(\text{CO}_3)$ (500 cm^{-1} – 650 cm^{-1}) b) Región de $\nu_1(\text{PO}_4)$ (Pico 960 cm^{-1}) c) Región de $\nu_2\text{PO}_3$ (entre 840 cm^{-1} -900 cm^{-1}).

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

6.2.2. Difracción de rayos x

A través del análisis de difracción de rayos X de la composición mineral de los huesos de la Boella se puede observar el difractograma típico de los huesos con unos picos más estrechos que lo que sucede en los huesos actuales.

Los datos sobre el CI, FWHM y el tamaño del cristalito tanto del eje c como el a (recordemos que al adoptar el modelo hexagonal sería $a=b$) se recogen en la Tabla 6.3.

Además, para realizar la comparación con los datos de Stathopoulou et al. (2008) y Margariti et al. (2019) se obtuvieron los datos de las longitudes de los ejes de la unidad de celda y volumen (Figura 6.8.). Gracias a esto se puede observar que las muestras del Barranc de la Boella entran dentro de las muestras referenciales de fluorapatita. Por tanto, a los datos de las derivadas de los espectros infrarrojos se suman estos para exponer la presencia de fases fluorapatadas en nuestra muestra arqueológica.

	CI	FWHM (a) °	FWHM (c)°	a (nm)	c (nm)
BB1	0,31	0,687	0,293	13	40
BB2	0,33	0,549	0,224	17	39
BB3	0,32	0,578	0,228	15	33
BB4	0,33	0,633	0,277	14	36
BB5	0,34	0,647	0,214	15	34
BB6	0,33	0,675	0,253	14	36
BB7	0,32	0,643	0,268	15	34
Media	0,32	0,63	0,21	14,71	36
Desviación estandar	0,01	0,05	0,1	1,25	2,65

Tabla 6.3. Datos de los índices extraídos a través de FTIR-ATR de la fracción orgánica e inorgánica.

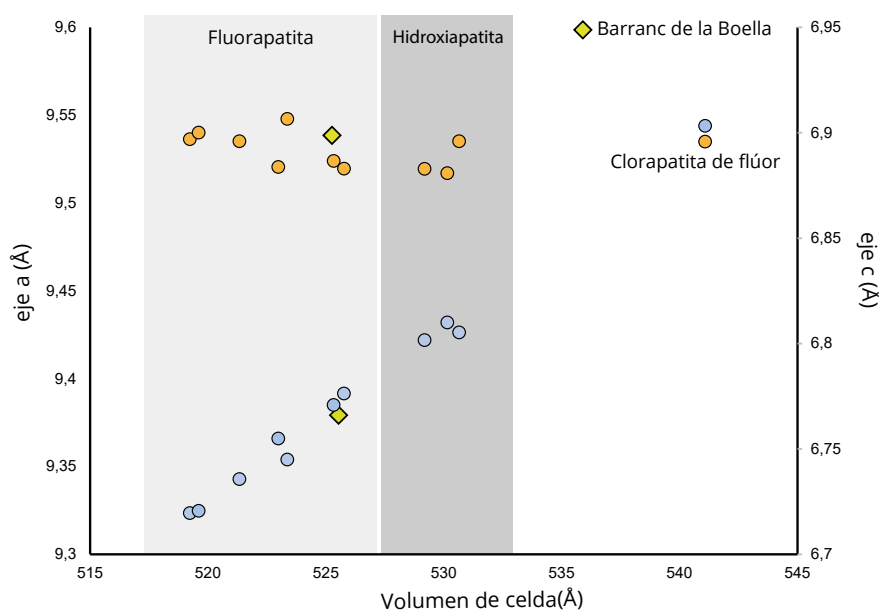


Figura 6.8. Gráfico donde se comparan las longitudes de los ejes a y c de la Unidad de Celda de la bioapatita con respecto a Volumen de la celda. Las muestras representadas se han extraído del trabajo de Stathopoulou et al. 2008 y las muestras de la Cala 1 de la Boella se representan con el rombo amarillo, quedando en el área perteneciente a la Fluorapatita.

6.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Como hemos comentado en la descripción de las técnicas, la microscopia electrónica de transmisión ayuda a caracterizar visualmente la parte mineral de las muestras.

En primer lugar, a los aumentos más bajos utilizados se podía observar los cristales dispersos, no había unos agregados muy grandes (Figura 6.9 a y Figura 6.10. a). Esto empieza a indicarnos la frágil cohesión que existe entre los propios cristales y baja reactividad entre ellos.

Cuando nos acercamos a una agregación de cristales se pueden observar dos tipos de cristales. El primer tipo tiene una forma que se acerca al hexágono (Figura 6.9 b y Figura 6.10 b) y el segundo tipo tiene una forma de aguja y pueden verse dispuestas en paralelo a su eje más largo (Figura 6.9 c y d y Figura 6.10 c y d). Este tipo de morfologías dependen del plano que estemos viendo los cristales, siendo las formas prismáticas la cara frontal (eje a y b) y, por otro lado, la forma de aguja muestra lo que sería el “canto” de ese cristal y se puede observar la longitud del eje c.

Las longitudes que se han podido extraer de las imágenes son similares a los datos obtenidos a través de DRX. El eje c de los cristales oscilan entre 34 y 45 nm de longitud.

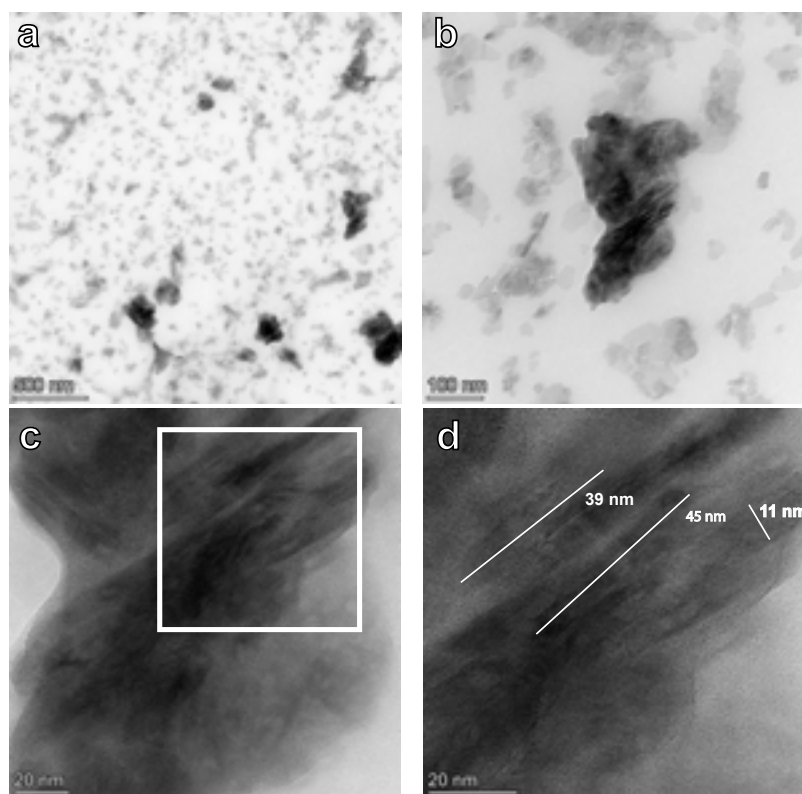


Figura 6.9. Imágenes de muestras del Barranc de la Boella a través del TEM. a) Dispersión de los cristales en la muestra. b) Agregado de cristales de bioapatita, c y d) Apilamiento de los cristales de bioapatita que permite sacar medidas el tamaño del cristalito.

Estudio del estado de conservación de los huesos de la Cala 1 de Barranc de la Boella.

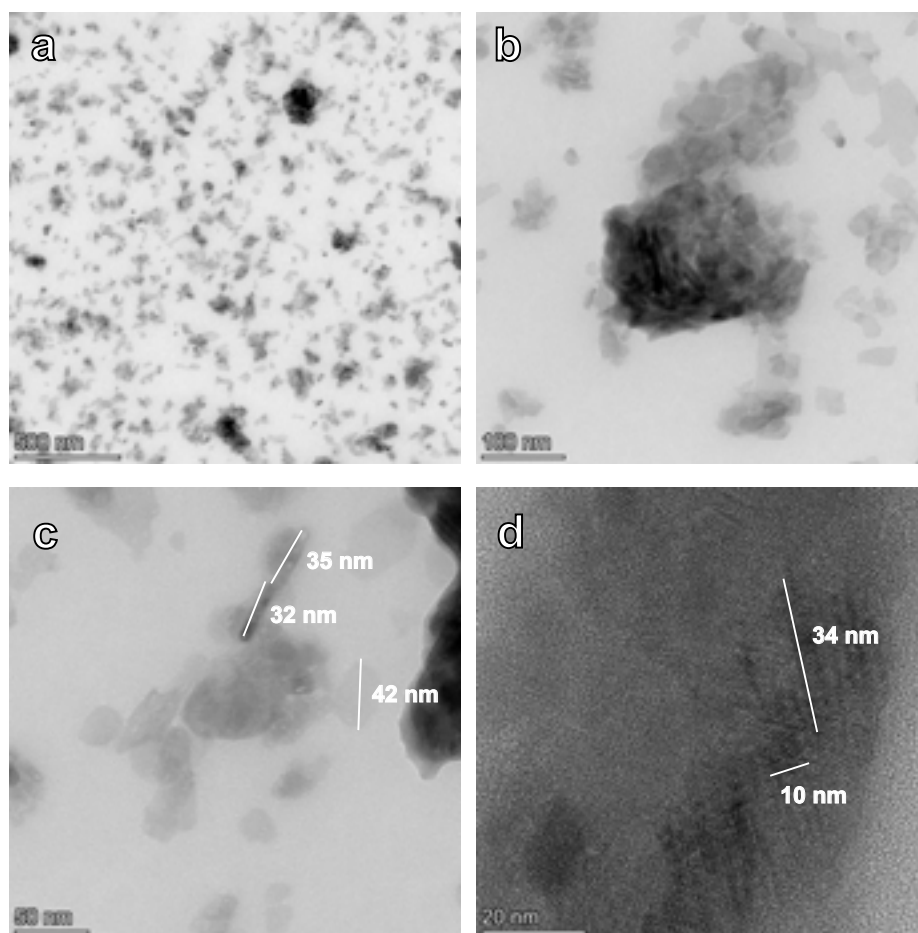


Figura 6.10. Imágenes de muestras del Barranc de la Boella a través del TEM. a) Dispersión de los cristales en la muestra. b) Agregado de cristales de bioapatita, c y d) Selección de cristales con una morfología clara para medir los ejes del cristalito.

6.2.4. Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo

Los resultados elementales de las muestras del Barranc de la Boella se han recogido en la Tabla 6.4. Estos datos muestran al calcio y el fósforo como los elementos más mayoritarios. Si bien, entre los elementos en menor cantidad están el magnesio y el sodio. Asimismo, aparece el hierro en una proporción pequeña, lo que puede relacionarse con las áreas que se han visto en las láminas delgadas con intrusión de minerales rojizos de óxido de hierro.

	Ca (mg/L)	P (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)	Sr (mg/L)
Control	2.726	1.576	2.58	<	<	<
1	9364	4241	84.70	37.33	19.91	17.41
2	9253	4077	61.99	32.55	16.37	15.94
3	9128	4182	70.78	32.28	16.07	15.73
Media	9248.3	4166.7	72.5	34.1	17.5	16.4
Desviación estandar	118.1	83.1	11.5	2.8	2.1	0.9

Tabla 6.4. Datos de los índices extraídos a través de FTIR-ATR de la fracción orgánica e inorgánica.

6.2.5. Microscopia electrónica de barrido ambiental. Análisis elemental

Gracias al uso de la espectroscopía de electrones retrodispersados, hemos podido realizar un análisis elemental de las zonas hipermineralizadas. También hemos examinado formaciones que se observan en las láminas histológicas, principalmente en la cavidad del canal de Havers.

La principal diferencia que se observa entre las áreas altamente mineralizadas y las no mineralizadas es la presencia de carbono (Figura 6.11 a). En las zonas hipermineralizadas, el carbono se presenta con mayor intensidad junto con el calcio y el fósforo. En cambio, en las áreas donde el hueso no ha sufrido alteraciones, el carbono no está presente. Esto podría estar relacionado con una mayor presencia de polimorfos de carbonato de calcio o de fosfato formados por la actividad metabólica de bacterias.

En algunas áreas de los canales de Havers, se identificaron cristales con forma de aguja. Al realizar el análisis sobre estos cristales, se observó una mayor intensidad de carbono. Sin embargo, resulta llamativa la presencia de azufre y bario (6.11.b). Esto podría indicar la presencia de sales de estos elementos (Trueman et al. 2004).

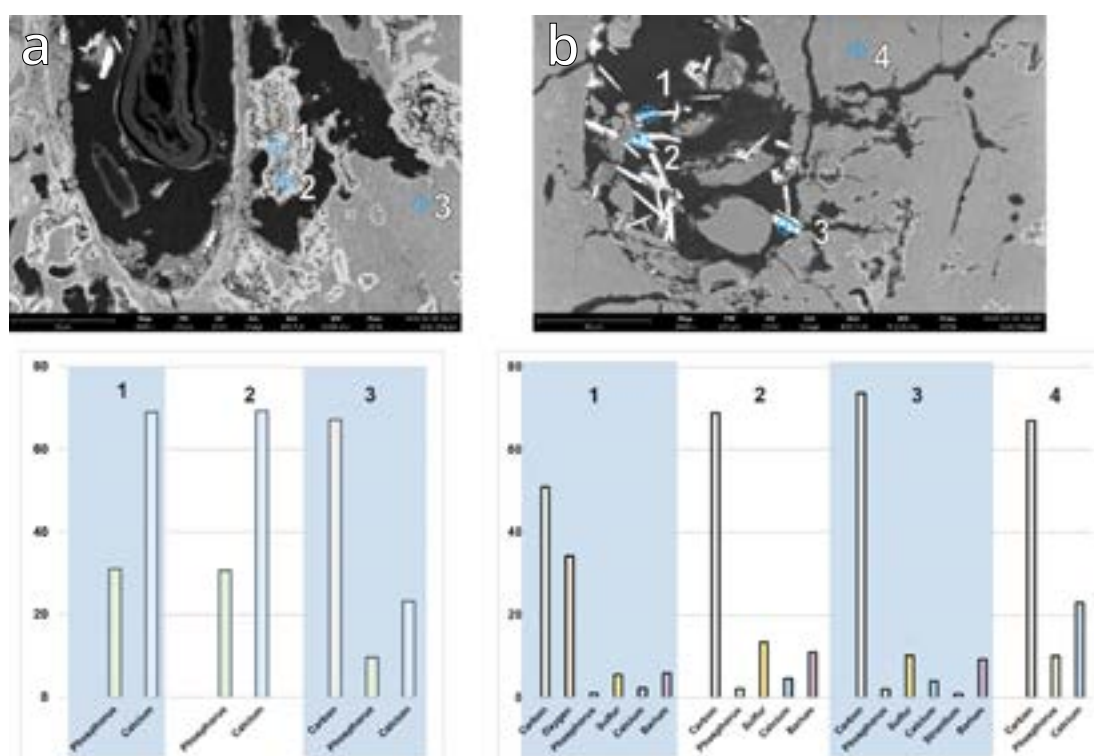


Figura 6.11. Áreas de láminas histológicas que se han analizado elementalmente. a) Zona del hueso del área con bioerosión y se han analizado las áreas hipermineralizadas. b) Cristales observados en el canal Havers con forma de aguja.

7. Evaluación de la eficacia: Acril ® 33, Paraloid ® B72 y Nanorestore ®

A continuación, presentamos el artículo que pertenece a la presente tesis. En este trabajo evaluamos dos resinas acrílicas y unas nanopartículas de hidróxido de calcio estudiando su capacidad de penetración según el producto y el método de aplicación. Además de analizar la resistencia Leeb para cada uno de los procedimientos.

Multianalytical Approach for the Preservation of Pleistocene Bones: Evaluation of Potential Consolidation Products and Application Methods

Andrea Díaz-Cortés^{1,2,*} , Jorge Otero³  and Lucía López-Polín⁴ 

¹Institut Català de Paleoeologia Humana i Evolució Social (IPHES), Zona Educacional 4, Campus Sescelades URV (Edifici W3), 43007 Tarragona, Spain

²Departament d'Història i Història de l'Art, Universitat Rovira i Virgili, Avinguda de Catalunya 35, Tarragona 43002, Spain

³Department of Mineralogy and Petrology, University of Granada, Fuentenueva s/n, Granada 18002, Spain

⁴McDonald Institute for Archaeological Research, University of Cambridge, Downing Street, CB2 3ER Cambridge, UK

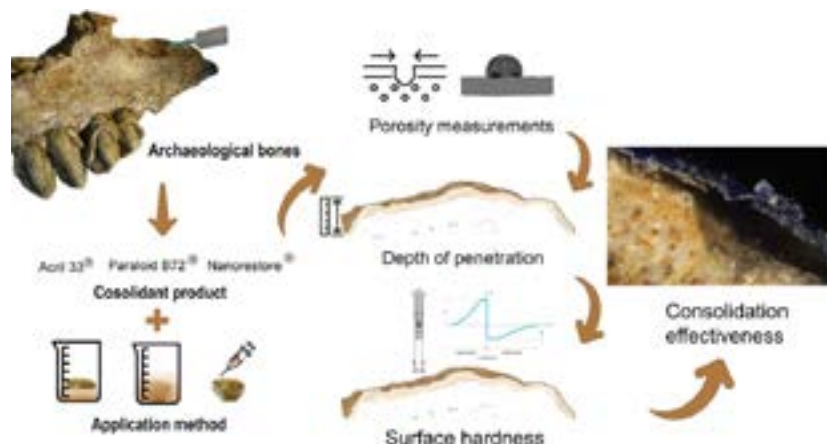
*Corresponding author: Andrea Díaz-Cortés, E-mail: adiaz@iphes.cat

Abstract

Bone in archaeological or paleontological sites is often prone to degradation during the taphonomic phases (before and after the burial process until its discovery) which significantly weakens the bone's mechanical properties. To preserve the material, consolidation treatments are commonly applied during excavations to improve the cohesion of friable material. Studies on the effectiveness of bone consolidation treatments are relatively scarce. This research provides the first comparative analysis of the effectiveness of consolidation among three bone consolidation products (Acril 33[®], Paraloid B72[®], and Nanorestore[®]) applied by three different methods (capillary, immersion, and drip). Consolidation effectiveness was analyzed by the characterization of the absorption (water-drop absorption), contact angle measurements, environmental scanning electron microscopy, observation of the ability to penetrate the bone microstructure, by 3D visible light microscopy (HIROX 8700), and Leeb hardness measurements for the determination of mechanical strength improvements. Results show that the aqueous resin Acril 33[®] tends to provide a low penetration depth, creating a rigid superficial layer over the samples regardless of the application method, which seriously compromises the overall consolidation effectiveness. On the contrary, samples treated with Paraloid B72[®] present a higher penetration depth and increase the mechanical properties of samples applied by capillarity and immersion. Nanorestore[®] induced a significant increase in surface hardness regardless of the application method.

Key words: Acril 33[®], archaeological bones, bone preservation, consolidation effectiveness, Nanorestore[®], Paraloid B72[®], surface consolidation

Graphical Abstract



Received: June 9, 2022. Revised: August 27, 2022. Accepted: September 8, 2022

© The Author(s) 2022. Published by Oxford University Press on behalf of the Microscopy Society of America. All rights reserved. For permissions, please e-mail: journals.permissions@oup.com

The effectiveness of a consolidation treatment is generally assessed by considering (i) the depth of penetration; (ii) the improvement of the mechanical properties; and (iii) the compatibility between substrate and consolidation product (Doehne & Price, 2010; Sassoni et al., 2016a). In the last decade, studies on the effectiveness of consolidation treatments have analyzed several products and methods of application, mostly by observing changes in porosity network by hydraulic absorption methods, mercury intrusion porosimetry (MIP), and gas porosimetry; analyzing the depth of penetration and compatibility by direct or indirect microscopical evaluation (Leroux et al., 2000), and assessing mechanical properties tensile, compressive, bending, or flexural strength and peeling, hardness or drilling tests (Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues, 2008, 2012; Franzoni et al., 2015a, 2015b; Sassoni et al., 2016b; Delgado Rodrigues et al., 2017). Although the penetration depth is one of the most important properties, it has been neglected in most previous studies on archaeological bone, and there is still a significant lack of

understanding about the behavior of products applied by different methods.

Most of the recognized studies on bone consolidation are summarized in Table 1. Some authors have analyzed the effectiveness of consolidants by simply evaluating their performance on bone surfaces (Kres & Lovell, 1995), while others have analyzed the depth reached by different products through techniques such as FTIR, Raman, or SEM (Chadefaux et al., 2008; Campbell, 2013; Roubach, 2015) or by dyeing the consolidant (Martín et al., 2016; North et al., 2016; Barreda-Usó & Zalbidea-Muñoz, 2020). The increase of mechanical properties is commonly measured by several indentation tests or Leeb hardness (Bisulca et al., 2009; Desarnaud et al., 2019; Salvatore et al., 2019; Peng et al., 2020). However, other studies focused more on the interference of consolidation treatments in archaeological studies than the study of consolidation effectiveness (Chadefaux et al., 2008).

This work aims to study the effectiveness and penetration depth of three consolidation products applied by different methods, to assess also how the application procedures may influence their distribution within the bone. In this experimental work, the three selected products are: (i) PB72, which was chosen because of its widespread use in the practice; (ii) Acril 33[®] (AC33), which was chosen since it is the most common alternative product, especially at humid environments; and (iii) Nanorestore[®] (NR), which was chosen since it is a novel nanolime product which reported previous successful applications in terms of effectiveness on archaeological human remains (Natali et al., 2014). For this purpose, these three products were applied to several archaeological bones extracted from the early Pleistocene archaeological site of Barranc de la Boella (BB) (Tarragona, Catalonia, Spain) by three different methods: (i) capillarity; (ii) immersion; and (iii) drip application methods. The consolidation effectiveness was explored by assessing changes in open porosity, superficial hardness, water absorption rate, and contact angle measures. In addition, observation of cross-section samples by optical microscopy and environmental scanning electron microscopy (ESEM) was carried out to study the penetration depth, as well as to study surfaces and assess if they were affected for further archaeological analysis (López-Polín, 2012).

Materials and Methods

Archaeological Bone Samples

Archaeological bones from Pit 1 of BB, La Canonja (Tarragona, Spain) were used throughout this study. BB is an open-air archaeological site in a fluvial deltaic context (Fig. 1), where water played an important role in site formation. A total of 27 samples were extracted from the same anatomical element of the same individual, particularly a femur of *Mammuthus meridionalis* found in layer 2 of Unit II of Pit I. This unit is dated by biostratigraphy and cosmogenic nucleoid to ca. 1.0–0.8 Ma (Vallverdú et al., 2014; Mosquera et al., 2015). The bones from this unit are generally poorly preserved due to taphonomic alterations which have been a significant disadvantage in previous taphonomic studies (Pineda et al., 2014, 2019; Pineda & Saladié, 2022).

The elemental composition of these bones was determined by ICP-OES in a PERKIN-ELMER OPTIMA 8300 on a solution of 1 mg bone powder, 1 mL H₂NO₃, 1 mL H₂O₂, and 3 mL H₂O. ICP-OES results show that these BB bone samples are composed of P (9,248.3 mg/L ± 118), Ca

(4.17 mg/L ± 0.08), Mg (0.034 mg/L ± 0.003), Na (4.17 mg/L ± 0.08), Fe (4.17 mg/L ± 0.08), and Sr (4.17 mg/L ± 0.08).

The compounds composition was determined by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR), range: 4,000–400 cm⁻¹; 64 scans; resolution: 4 cm⁻¹. Samples were placed in the ATR Specac Golden Gate in which the pressures were controlled until obtaining a raw absorbance of 0.5 for the ν₃PO₄ band around 1,015 cm⁻¹. Baselines from France et al. (2020) were taken to process data, calculating % collagen, IRSF, and CO₃/PO₄. BB samples yield a relative percentage of 3.22 wt collagen by the method reported by Lebon et al. (2016). The crystallinity of bioapatite (IRSF) was 4.61 and a ratio CO₃/PO₄ of 0.18.

The pore structure was determined by MIP using an Autopore III 9410. The contact angle was taken to be 140°. Samples for MIP consisted of bone fragments measuring approximately 12 × 10 mm which were dried in a fan-assisted oven at 40°C until constant weight. MIP results show (N = 6) that the open porosity of this bone is 37.71% (±6.52) and the density is 1.85 g/mL (±0.24). Archaeological bones present a trimodal pore network structure with a larger population of pores with diameters between 0.1 and 50 μm, and a significant proportion of pores with lower diameters in the range between 0.01 and 0.1 mm (Fig. 2).

Consolidation Products

Three products have been selected for this study:

- AC33, an acrylic aqueous dispersion (solid content 46%) of ethyl acrylate and methylmethacrylate produced by Rohm and Hass (GER), known before as Primal and Rhoplex (USA) (Kres & Lovell, 1995). AC33 dispersion was prepared in a solution of 5% (5 g of AC33 per 100 g of water) because it is also the most common concentration when an aqueous solution is needed.
- PB72 or Acryloid in the USA, a copolymer of ethyl methacrylate and methylmethacrylate produced by Rohm and Hass (GER). PB72 was prepared in a solution of 5% (5 g of PB72 per 100 g of acetone) because this is the most common concentration used in the practice field and specifically for archaeological bones (López-Polín, 2015).
- NR, 5 g/L nanoparticles in 2-propanol produced by CSGI-University of Florence (IT). Particles are plate-like hexagonal Ca (OH)₂, regularly shaped with a particle size ranging from 100 to 300 nm (Rodríguez-Navarro & Ruiz-Agudo, 2018).

All the commercial products were provided by C.T.S España.

Consolidation Treatments

To study the influence of the application method the three consolidation products were applied by immersion, capillarity, and dripping.

Before treatment, samples were cleaned with ethanol in ultrasonic baths and dried to constant mass at 30°C in a fan-assisted oven. After cleaning, samples were divided into three groups of nine samples depending on the three-consolidation product selected (AC33, PB72, or NR), and each group was additionally divided into three subgroups of three samples used for each application method (capillarity absorption, immersion, and drip) (Fig. 3). Samples were

Table 1. Summary of Current Published Data on the Consolidation of Archaeological Bones, from 1995 to Date.

Consolidant	Method of Application	Kind of Bone	No. Samples	Porosity Characterization	Depth of Penetration	Mechanical Test	Reference (Organized by Published Year)
PB72 Acrysol WS-24 Barvar B-98 Rhoplex AC-33	Brushing Immersion	Archaeological Adult female 2,705–2,250 B.C. Cortical tibial bone Cancellous vertebra bone	16	–	Visual data of the surface (Glossy or matte)	–	Kres and Lovell (1995)
PB72 Barvar-98	Brushing Immersion	Grenated bone <i>Bovine</i> Green* femoral bone	15	–	Dye product: Oracet blue Thin section	–	Rossi et al. (2004)
PB72 Rhodopas M	Immersion (4.5 h) Immersion (successive baths with different concentration) Brushing	Archaeological Reindeer (Antlers)	7	–	FTIR-ATR A single bath seems more efficient	–	Chadefaux et al. (2008)
Barvar B-76	Drip	Magdalenian paleolithic (15,000–8,000) Ukhaa Tolgod	19- Visual examination 30- Mechanical test	–	Brush method is less homogenous	Microhardness Knoop test	Busluca et al. (2009)
Conservare OH100 (ethyl silicate) HAP	–	Archaeological bone Medieval Human Relic bone	–	MIP	SEM ~6 mm depth	Compressive strength	Campbell (2013)
NIR	Brushing	Medieval	2 bone fragments	Helium Porosimetry	–	Atomic Force Microscopy Microhardness Vickers	Natali et al. (2014)
PB72 PB 72 + calcium phosphate Mowital B60HH	Brushing	Green bone Artificially aged Bovine Metatarsi	–	–	Optical microscopy SEM Indicate that penetrates in small cracks or not	Ad hoc penetrometer	Palazzo et al. (2014)
NIR CaloSil HAP	Dripping	Green cattle bone Artificially aged Bone powdered Modern Bone, Pig Archaeological bone Ancient ivories (No bone)	–	MIP Water drop absorption test	– Dye product: Buehler Epoxi cure - (Only in powder bone sample)	Compressive strength	Yang et al. (2016) North et al. (2016)
PB72 Acrysol WS-24 HAP	–	Archaeological ivory Neolithic: 4,100–4,450 BP Human 1left femur 1right femur 1right ulna	3	Nitrogen absorption	–	Nano-indentation tester Vickers Microhardness Measurements	Gong et al. (2018) Salvatore et al. (2019)

continued

Table 1. Continued

Consolidant	Method of Application	Kind of Bone	No. Samples	Porosity Characterization	Depth of Penetration	Mechanical Test	Reference (Organized by Published Year)
PB72, Acrysol WS-24 Rhoplex B60A	-	Forensic bone (Actual) Burned	5 cranium 58 femur	-	-	Nanoindentation Hystroon Ubi 1 Nanoindenter	Siebert et al. (2020)
Burvar B-98		Cranium with mandible					
TEOS	Immersion	Femur	-	-	-	Drop weight impact test	Peng et al. (2020)
		Fossil bone	-	-	-	Compressive strength	
PB72	Capillary	Pterosaurs	-	Water infiltration method	-	Leeb hardness	Turner-Walker et al. (2020)
		Archaeological bone	-		-	-	
		Romano-British	-		-		
		Metapodia	-		-		
HAP		Bovine	-	SEM Image analysis	-	-	Nesseri et al. (2020)
Simulated body fluid	-	Actual bone	-		-		
gelatin		Open air	-		-		
HAP + Ca (OH)2	-	Seagull leg bone	-	N2 porosimetry	-	Vickers Microhardness	Porpora et al. (2022)
nanoparticles + 1M DAP		Archaeological bone	-		-		
Hap	Drop	Necropolis: Musov	-		-		
Collagen		Porticus Octaviae	-		-		
Hap-Collagen		Tortoise Shell	-		-		
DAP-Ca(OH)2		Artificially aged	-		-	LX-D hardness tester	Li, D and Xu, (2022)



Fig. 1. (a) View of Pit 1 during archaeological works 2020. (b) *Mammuthus meridionalis* femur discovered in Pit 1

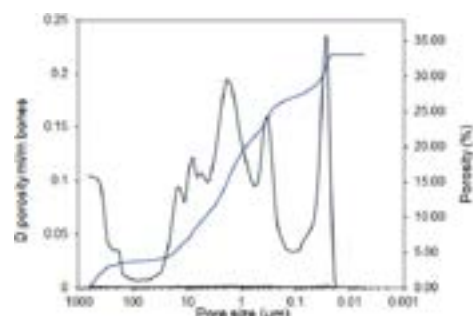


Fig. 2. Log differential intrusion (mL/g) and cumulative pore volume intrusion versus pore size diameter (μm) of the Barrac de la Boella sample measured by the Mercury Intrusion Porosimeter (MIP). The continuous increase line corresponds to the cumulative pore volume intrusion.

selected because they only presented the cortical part of the limb bone with no spongy parts to hinder comparison between products. A total of three samples remained untreated as control samples.

For capillarity absorption, samples were positioned vertical (according to their longest axis) in a container with the consolidation product. Samples were immersed up to 5 mm and it was left to absorb for 24 h. During the consolidation process, the container was closed to avoid solvent evaporation.

For the immersion treatment, samples were immersed in the solutions for 24 h. During this consolidation process, the container was closed to avoid solvent evaporation.

For drip treatment, samples were placed with the orientation of the osteons in parallel to the ground over a plastic film (according to its longest axis). Consolidation products were applied by dripping on the bone surface twice in succession.

After the consolidation treatments, the samples were dried in an indoor environment $T = 21(\pm 5)^{\circ}\text{C}$ and $\text{RH} = 50(\pm 10)\%$ for 3 months before the testing, to allow the carbonation process of the samples treated by NR to be completed (Rodríguez-Navarro et al., 2013; Otero et al., 2018), as is also described by Natali et al. (2014).

Consolidation Effectiveness

Following 3 months of indoor exposure, the samples were dried to constant mass at 30°C in a fan-assisted oven and subsequently stored in a desiccator until testing. The effectiveness of the consolidation products was evaluated using the tests described below.

To assess a reduction of porosity as a result of the treatment, the open porosity accessible to water by vacuum was measured according to UNE-EN 13755:2008. This test was carried out on three samples of each testing condition and the results were compared to control samples which have not been consolidated. The average of measurements was used to calculate the difference between testing conditions and compared to control samples.

A WA test was performed before and after the consolidation treatments to infer the distribution of products depending on the application method. In this method, adapted from Teutonico (1988) (North et al., 2016) a drop of deionized water was released onto the bone surface, and the time of absorption of the water dropped is measured by a stopwatch. The time required for water absorption is determined as t_n for the not treated sample, and t_c for the consolidated sample, and calculated in the percentage following:

$$\text{WA (\%)} = \left[1 - \frac{t_x - t_n}{t_x} \right] \times 100.$$

To support the water-drop absorption (WA) test, the sessile drop method was applied to determine the static contact angle of 4 μ L water drops deposited and determine changes in absorption kinetics induced by different consolidation treatments. Measurements were taken on the flattest area of the samples to avoid any possible interference with the surface roughness. This test was carried out by using OCA 15 EC equipment (DataPhysics Instruments, Germany). Average values were based on at least three measurements per sample type on three samples of each testing condition and results were compared to control samples.

To assess the depth of penetration, 6 g/L of a Crystal Violet[®] solution was added to both acrylic resins (AC33 and PB72) to allow observation of the distribution of the product in the pores, as described by [Martin et al \(2016\)](#). Crystal Violet is a component of Gram staining very commonly used in biological studies ([Xu et al., 2016](#); [Shukla & Rao, 2017](#)), which showed purple color in the areas reached by the consolidant. To observe the penetration of consolidants, each sample treated with ACC33 and PB72 was split into two faces 24 h after treatment, when the samples were completely dry. Conversely, samples consolidated with NR were cut immediately after treatment, and a 1% phenolphthalein solution was applied to the cut sections, which, due to the alkalinity of nanolime (pH = 12), turns pink into a basic solution (nanolime) and remains colorless in a nonbasic medium, as described in [Giovanni Borsoi et al. \(2016a\)](#). A preliminary test was carried out to verify the adequate reaction between products and dye by analyzing its penetration on the bone sample (ESI, [Fig. S1](#)). Concerning the study of the penetration depth, each section of the bone samples was observed by the digital

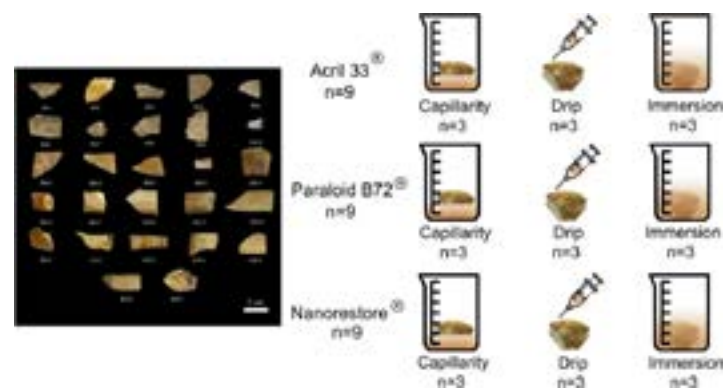


Fig. 3. Schematic representation of the BB bone samples and consolidation treatment procedure.

Table 2. Open Porosity, Water Drop Absorption Rate, and Contact Angle Measures on Surface Tested with AC33, PB72, and NR by Capillarity, Immersion, and Drip Methods.

Consolidation Treatment		Open Porosity Accessible to Water by Vacuum (EN 13755:2008)		Water Drop Absorption by Teutonico (1988)		Contact Angle (°)
		Open Porosity (%)	Reduction (%)	Absorption Time (s)	Absorbed Water (%)	
AC33	Control	46.49 (±8.20)				-
	Capillarity	28.33 (±1.84)	39.10	1.68 (±0.32)	0.19 (±0.05)	81.80 (±16.30)
	Immersion	28.97 (±2.72)	37.69	931.142 (±235.74)	0.73 (±0.37)	79.73 (±16.50)
PB72	Drip	26.61 (±1.75)	42.78	739.36 (±271.29)	0.12 (±0.001)	84.50 (±13.18)
	Capillarity	32.52 (±1.58)	30.04	1380 (±130.1)	4.28 (±3.12)	63.0 (±13.18)
	Immersion	39.52 (±8.21)	14.99	21.96 (±13.86)	6.59 (±1.51)	39.40 (±11.3)
NR				51.42 (±36.18)		
	Drip	26.57 (±4.54)	42.85	284.49 (±190.24)	0.76 (±0.37)	93.20 (±14.54)
	Capillarity	32.71 (±4.33)	29.66	7.05 (±5.01)	82.48 (±29.80)	40.20 (±4.45)
	Immersion	34.16 (±5.37)	26.51	5.33 (±1.00)	46.58 (±22.31)	35.80 (±2.40)
	Drip	30.18 (±4.16)	35.09	9.09 (±6.36)	70.53 (±24.49)	45.30 (±0.90)

Values in parentheses are the standard deviation of three samples per testing condition.

microscope 3D HIROX KH-8700 (Hirox Co., Japan) using between 50 and 100 magnifications. From each image, mosaics have been generated through overlapping several images by *Image Composite Editor* open software. The extent of the products was measured in 30 points of each profile.

The increase in surface hardness was measured using the PCE-2500N portable hardness tester Leeb. This test was carried out to study the hardness of the surfaces before and after the consolidation treatments and the results were compared to control samples. Measurements were taken randomly on both control and consolidated areas of the samples. The surface hardness value (HLD) was calculated by using the dynamic rebound testing method according to Leeb as an average of at least five points selected from each sample. The average of measurements was used to calculate the difference between

testing conditions and compared to control samples. The surface hardness value (HLD) is obtained by using this equation:

$$HLD = \frac{V_r}{V_i} \times 1,000,$$

where V_r is the rebound velocity and V_i is the impact velocity.

An ESEM Quanta 600 was used to observe surface modifications on samples induced by the consolidation treatments, which may interfere with archaeological studies. Three different areas of each sample were chosen and collected in three magnifications for each specimen (×900, ×1500, and ×2000), at 20 kV and a spot size of about 30 nm. SEM micrographs were taken with an ETD detector and a working distance of approximately 10 mm.

Consolidation Treatment		Penetration (mm)	HDL ($n = 30$)	HDL (%)
AC33	Control	—	187 (± 5.31)	—
	Capillarity	2.64 (± 1.50)	259 (± 14.04)	38.38
	Immersion	0.64 (± 0.90)	264 (± 13.04)	40.98
PB72	Drip	0.00 (± 0.00)	261.30 (± 13.86)	39.55
	Capillarity	5.07 (± 3.33)	224 (± 11.9)	19.62
	Immersion	7.16 (± 5.21)	277.47 (± 22.15)	48.17
NR	Drip	0.44 (± 0.19)	249.3 (± 14.04)	33.14
	Capillarity	4.63 (± 1.14)	338.60 (± 82.7)	80.8
	Immersion	0.64 (± 0.43)	319.90 (± 42.57)	70.83
	Drip	0.59 (± 0.23)	342.60 (± 33.85)	82.95

WA (%) and contact angle measurements have been used to evaluate the changes in the kinetics of water droplet absorption in control and treated samples (Table 2). After consolidation, the samples impregnated by AC33 showed the lowest values, near 0% of absorption. These results show that this resin provides a certain level of hydrophobicity on surfaces, which is also confirmed by the contact angle measurements, as described below. This is also in accordance with the results of the microscopic analysis that suggests that this product accumulates on surfaces creating a coating over the bone surface. Furthermore, even if the application method changes, the WA (%) remains significantly low. Therefore, this acrylic resin presents characteristics such as viscosity and high surface tension which reduce the penetration of the product in-depth.

To observe the depth of penetration of the products, the sections of the cut samples were microscopically analyzed, with the aid of the dye product for the acrylic resins PB72 and

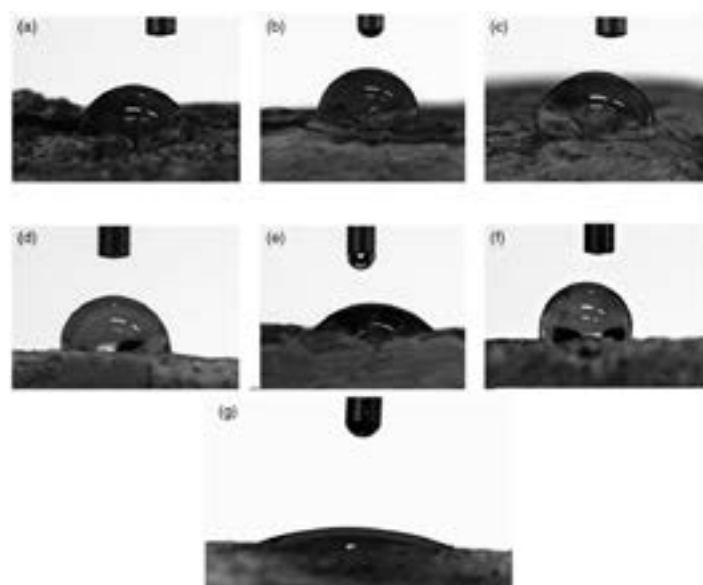


Fig. 4. Contact angle measurement images: AC33 (a) capillarity (b) immersion (c) drip; PB72 (d) capillarity, (e) immersion, (f) drip; (g) NR by capillarity method. Low range: 50x.

AC33, with phenolphthalein for the calcium nanoparticle-based NR (Table 3). We observed that the behavior of the consolidation products varied depending on the characteristics of the product and method of application and visualized in a schematic representation in Figure 5. AC33 was the consolidation product that presented the lowest penetration depth. We observed by the microscope that this acrylic resin acts like a coating over the bone surface, which was noticeable in all samples treated by the three application methods (Fig. 4), where, in some cases, this coating is not completely adhered to the surface. This has been attributed to its high viscosity which is a disadvantage for its dispersion inside bone porous network (Horie, 1986; Kres & Lovell, 1995). As observed, contact angle measurements are also in line with open porosity and WA (%) (Fig. 6), showing that AC33 does not provide enough penetration and modifies the surface properties by providing a certain hydrophobic degree (Fig. 4). On the contrary, samples treated with PB72 achieved a significant penetration of almost 2 cm of penetration depth on samples treated by the immersion method, while samples treated with capillarity over 1 cm (Fig. 5). This is attributed to the fact that PB72 in acetone solvent has a lower viscosity than AC33 which favors the penetration through the pore network (Figs. 7, 8). However, the only study available to compare is by Rossi et al. (2004) who suggest that the penetration of PB72 by immersion was between 0.5 and 3.0 mm. However, they used bone samples that were burned, and although there is no characterization of the final porosity in the study, it must be presumably different from the samples used in this experiment (Thompson et al., 2009).

In addition, it is also remarkable the variability of all application methods which have reached a wide range of penetration depths. This is especially noticeable in the case of drip

samples that caused a significantly low penetration (<1 mm) presenting a similar behavior to AC33 samples (Fig. 8c). Conversely, PB72 yielded different penetration depths depending on the application method yielding the highest depth results and lower % open porosity by the immersion method. But the very low penetration depth with the drip procedure was related to the small quantity applied by this method. In the case of NR samples, they present similar results to PB72 and AC33 presenting the lowest penetration on samples treated by the drip method (Fig. 9). Immersion and capillarity methods reached up to a depth of approximately 0.5 mm. Conversely, the drip method achieved slightly more penetration than PB72, but this difference is minimal. Among all research carried out on nanolime products, the penetration of the product is related to the particle size, solvent, and pore network (Otero et al., 2019), among other factors such as environmental relative humidity conditions, additives or store conditions of the product (Otero et al., 2017; Rodríguez-Navarro & Ruiz-Agudo, 2018). NR presents a particle size of 100–300 nm (Baglioni et al., 2014) which could be related to the limited penetration, and also due to its well-known migration of the particles to the surface during the evaporation of the solvent, as clearly described by Borsoi et al. (2016b). Other nanolime-base products with lower nanoparticle size, as in the case of CaloSil® (Rodríguez-Navarro & Ruiz-Agudo, 2018) could provide different consolidation effectiveness compared to NR. However, research on the effectiveness of nanolime products on archaeological bones is not very common, and further works are still needed to achieve a more compatible product for this material (Arizzi et al., 2015; Rodríguez-Navarro & Ruiz-Agudo, 2018; Gherardi et al., 2020). These results agree with the common knowledge and with the fact that in the dripping method the quantity of

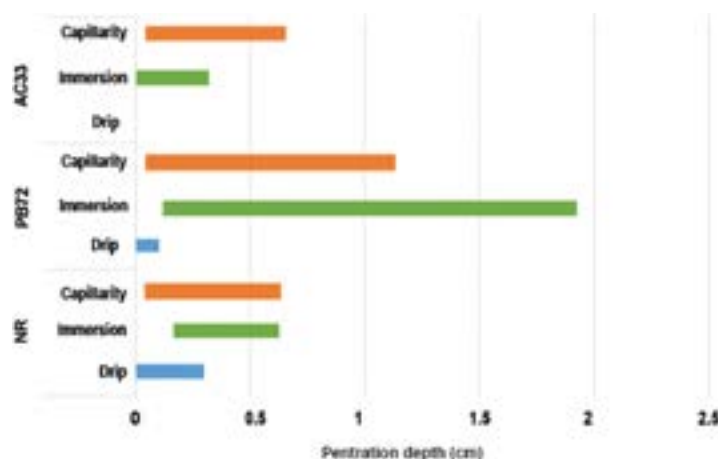


Fig. 5. Schematic representation of the penetration depth graph of AC33, PB72, and NR consolidation products by the three methods of application: capillarity, immersion, and drip based on the observation.

consolidation product is significantly less than in the other application methods, although the application effectiveness is improved (by increasing the number of applications) it still presents important drawbacks such as the low penetration depth (Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues, 2008, 2012; Franzoni et al., 2015a).

The superficial hardness of treated samples was measured to assess the increase in mechanical properties. Results show that all treatments present a slight increase in the overall surface hardness. In general, NR samples induced the highest increase in hardness regardless of the application method (70–82% increase), similar to previously reported values in other materials by the same product (Otero et al., 2017). Both drip and capillarity application methods showed the highest increase in HLD values, which can be related to the higher accumulation of nanoparticles on the surface as observed by microscopic analysis that suggests a lesser penetration degree (Fig. 9). This effect is especially visible in samples treated by the drip method, where the lower penetration is in line with the higher accumulation of nanoparticles $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the surface. However, the capillarity method achieved slightly more penetration but there is an accumulation of the nanoparticles in the base of samples, as observed by cross-section examination (Fig. 9a). This suggests that for a significant increase in the hardness in HLD, the number of nanoparticles should be significant. AC33 resin yielded a homogenous hardness among the three application methods on values between 38 and 40% increase in HLD values. This is in line with the very little penetration depth observed by the microscope and the elevated accumulation of the product over the surface, which is noticeable regardless of the application method. PB72 consolidation product treated by immersion produced the highest values, although this also presented a significantly high standard deviation which can be attributed to the heterogeneous accumulation of the consolidation product over the surface, and it is clearly noticeable by microscopic analysis. PB72 samples treated by the capillarity method yielded the low penetration

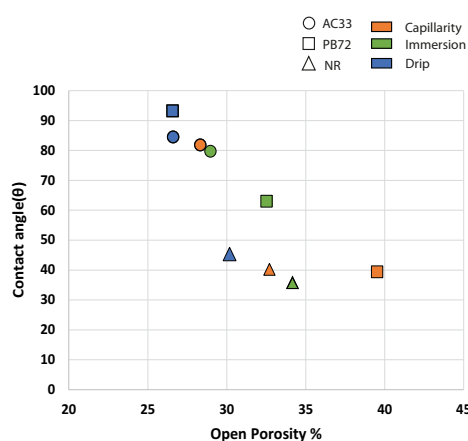


Fig. 6. Scatter plot of open porosity (%) and contact angle (θ) comparing AC33, PB72, and NR according to the method of application: capillarity, immersion, and drip.

depth. By microscopic analysis, it is clearly noticeable that the consolidation product is mostly accumulated on the base of the sample and the top remains unaffected by the consolidation (Fig. 8a), which could be the responsibility for the lower hardness values in those areas. All these results show that the dyeing methods (i.e., Crystal Violet and phenolphthalein) were effective to obtain an estimation of the depth of penetration of different products applied by different methods. Furthermore, this method allows measuring 30 points of the profile for one sample and observing the distribution of the consolidation product. Since we observed significant differences between depths of penetration, future research should

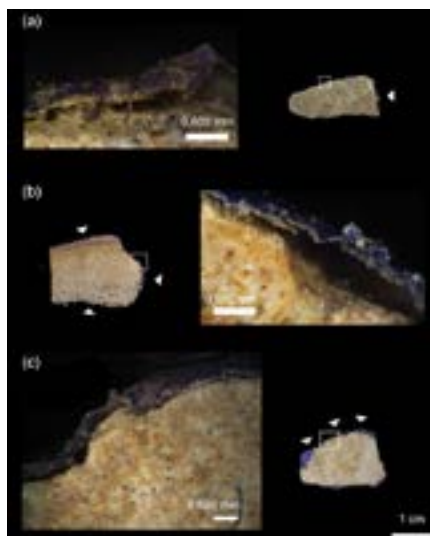


Fig. 7. Microscopic images of AC 33 samples treated by (a) capillarity, (b) immersion and (c) drip method. Arrows indicate the application direction of the consolidation treatment. Coloured areas indicate dye penetration.

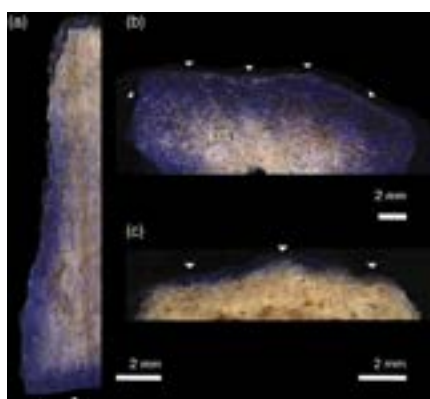


Fig. 8. Microscopic images of PB 72 samples treated by (a) capillarity, (b) immersion and (c) drip method. Arrows indicate the application direction of the consolidation treatment. Coloured areas indicate dye penetration.

stress the significance of observing this penetration and its relation to the effectiveness of the consolidation products. NR products are still being evaluated and there is not any publication reporting its penetration in bone samples by quantitative data. Nevertheless, in the conservation of archaeological bones, recent studies reported that PB72 penetrated through all the porosity systems of a bone sample by the capillarity method (Turner-Walker et al., 2020). However, in this study,

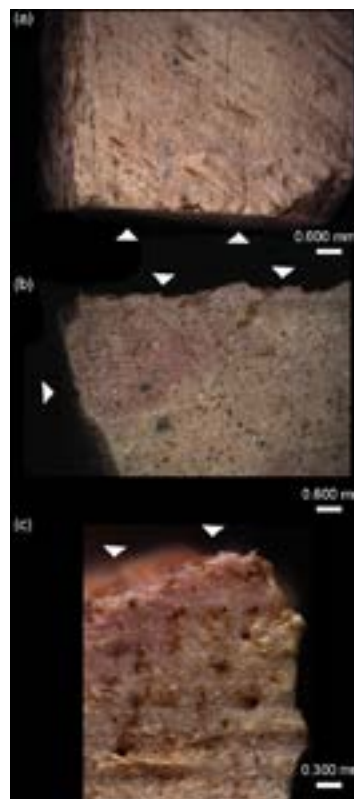


Fig. 9. Microscopic images of NR samples treated by (a) capillarity, (b) immersion and (c) drip method. Arrows indicate the application direction of the consolidation treatment. Coloured areas indicate NR penetration by phenolphthalein indicator.

PB72 penetrates at a maximum of 2 cm, which might not correspond to the total porosity of the bone samples, as we also observed in this experiment. Further studies should be developed with the clear aim to understand first the penetration of altered area, because this might be related to a higher porosity and induced poorer mechanical properties, and also the penetration of a consolidation product.

Treated surfaces were observed by ESEM to observe any possible surface modification that could interfere with the palaeontological analysis of bones. Figure 10 clearly shows that sample surfaces consolidated by AC33 present a visible layer of the acrylic resin, independently of the application methods. This is in the line with previous results on Open Porosity (%), ESEM, and contacts angle data that show this product provides a high hydrophobicity of the surface (Table 2), with a minimum penetration depth (Fig. 5). However, surfaces on samples treated by PB72 present different appearances depending on the application method. Samples treated by PB72 by the drip method clearly present a coating over the surface while by immersion and capillarity there is no layer which closes completely the pores of the

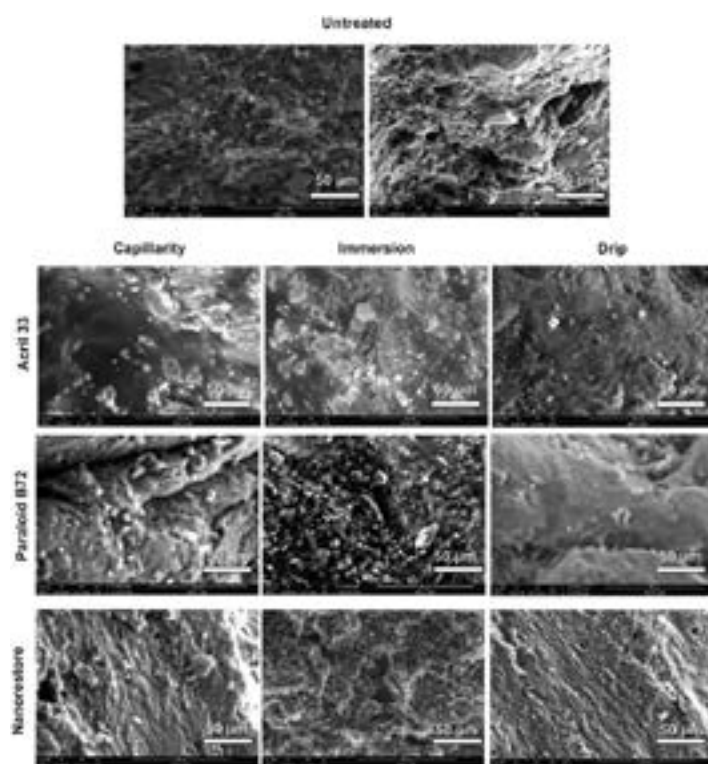


Fig. 10. ESEM images of the surfaces untreated and treated with AC33, PB72, and NR by capillarity, immersion, and drip methods.

surface. This is also completely in line with previous results that suggest that both WA (%) and contact angle results applied by immersion or capillarity showed higher values than applied by drip. Surfaces on samples treated by NR present a completely different appearance from acrylic resins showing no layer covering the surface, which is also completely in line with the high WA (%) and lower angle contact values that suggest this treatment caused no major changes in the surface after treatment. These results highlight the clear inappropriateness of using AC33 resin for adequate visual observation of bone surface modifications for taphonomic studies. Conversely, PB72 by capillarity and immersion method presented lower alteration of bone surfaces, although samples treated by the drip method yielded a similar coating effect to AC33. However, if it is true that the consolidation treatment should ideally not interfere with taphonomic studies, these resins can be applied for critical reinforcement but should always guarantee optimal reversibility (Turner-Walker et al., 2020). Reversibility of both products can be achieved since PB72 and AC33 can also be removed by acetone (López-Polín, 2012).

Conclusions

In general, suitable consolidants must meet the following criteria: (i) be physically, mechanically, and chemically

compatible with the substrate; (ii) have good adhesion to the substrate; (iii) increase the substrate's mechanical properties; (iv) not induce color or aesthetic changes which can interfere with archaeological and paleontological studies; and (v) be able to penetrate to provide a good consolidation of all of the decayed area, also at the inner structure of the bone. Based on these criteria, when applied to archaeological bones, AC33 still presents several significant limitations. In our experiment, all samples treated with AC33 clearly created a rigid coating over the surface after treatment, which significantly prevent from carrying out of the microscopic analysis of some traits on the bone surfaces which may be relevant for some taphonomic studies. Thus, our first conclusion of this study is that AC33 presents inadequate consolidation for archaeological bones.

However, both PB72 and NR presented different effectiveness depending on the application method. In both products, samples treated by the dip method yielded the lowest water absorption decrease (WA%), depth of penetration, and higher increase in the contact angle measurements, but conversely, presented higher surface hardness. Both products achieved higher penetration depth in the samples treated by immersion, although PB72 yielded remarkably low values of hardness, which should be studied in detail in further investigations. This could suggest that the higher dispersion of the product

is clearly linked to a lower mechanical resistance of the surface compared to samples treated with PB72 applied by the drip method. However, this should also be analyzed in further studies since the drip method is the most commonly used method for consolidating archaeological bone either *in situ* or in the conservation laboratory. The penetration of a consolidation product applied by the drip method can be improved by delivering more applications, as suggested in other studies (Franzoni, Graziani, et al., 2015a; Otero et al., 2021). The nanolime-based product yielded the highest surface hardness increase, although it also presented lower penetration depths compared to PB72. This is a very common side-effect of nanolimes, also observed in historic stones (Rodríguez-Navarro & Ruiz-Agudo, 2018), but never in archaeological bones (Natali et al. 2014). Further studies should be also carried out to assess this product and to optimize the method of application.

Considering our results and also the current scientific literature on the topic, we can also conclude that it can be imprecise to establish a comparison among research outputs since (i) some previous experiments in the literature were carried out on artificially aged bones, or even ivory material, which both chemical and physical properties are not comparable to our archaeological bones (Rossi et al., 2004; Chaumat et al., 2011; Palazzo et al., 2014; North et al., 2016; Yang et al., 2016; Turner-Walker et al., 2020); (ii) there is surprisingly little research published on consolidation treatments with AC33 and PB72, even though these kinds of acrylic resins are extremely used in archaeological and paleontological excavations when dealing with bone consolidation treatments; moreover, most previous studies with AC33 and PB72 were applied by using different solvents and concentrations (5%, common in the field, or even less), which is a serious limitation when establishing an accurate comparison among our research outputs and similar findings in the academia (Rossi et al., 2004; Chadeaux et al., 2008); therefore, results should be evaluated taking into account the premise that the higher concentration the higher viscosity, and thus the lower penetration depth; and (iii) research on nanolime products in archaeological bones is still ongoing and scarce (Natali et al., 2014). Thus, due to the lack of data, we understand it is very complex to reach accurate conclusions when comparing the results and the behavior of the consolidation product in our experiment and the current reported published data.

One final conclusion of this study is that the study of the consolidation effectiveness in archaeological bone is a very challenging topic, especially due to the lack of a systematic approach to the evaluation of their consolidation effectiveness, both *in situ* and in laboratory environments. The results presented here add some data, as well as some preliminary methods to explore the topic. Nevertheless, more experimental studies are clearly needed and should be carried out to achieve a more comprehensive evaluation of this specific topic.

Supplementary material

To view supplementary material for this article, please visit <https://doi.org/10.1093/micmic/ozac013>.

Acknowledgments

The authors are grateful to Palmira Saladié and Antonio Pineda who provided the archaeological samples for this

work. A.D. is funded by an FPU grant (FPU17-05506) from *Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades*. This work was developed within the frame of the projects PGC2018-093925-B-C32 (Spanish MICINN/FEDER), SGR 2017-1040 (AGAUR, Generalitat de Catalunya), *Evolució paleoambiental i poblament prehistòric a les conques dels rius Francolí, Gaià, Siurana i rieres del Camp de Tarragona (2018–2021)* CLT009/18/00053 (DGABMP, Generalitat de Catalunya), and 2018PFR-URV-B2-91 (Univ. Rovira i Virgili). The Institut Català de Paleoecologia Humana i Evolució Social (IPHES-CERCA) has received financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation through the “María de Maeztu” program for Units of Excellence (CEX2019-000945-M). This research was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the “María de Maeztu” excellence accreditation (CEX2019-000945-M). Research at IPHES is framed within the CERCA program. The authors want to thank “TESELA, Materiales, Innovación y Patrimonio” associated with the University of Granada (ESP) for the use of some of their equipment.

Author contributions statement

Conceptualization: A.D.C., J.O., and L.L.P.; methodology: A.D.C., J.O., and L.L.P.; software: A.D.C. and J.O.; validation: A.D.C., J.O., and L.L.P.; formal analysis: A.D.C. and J.O.; investigation: A.D.C., J.O., and L.L.P.; resources: A.D.C., J.O., and L.L.P.; data curation: A.D.C. and J.O.; writing—original draft preparation: A.D.C., J.O., and L.L.P.; writing—review and editing: A.D.C., J.O., and L.L.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest and take a neutral position to offer an objective evaluation of the consolidation process.

References

- Arizzi A, Gomez-Villalba LS, Lopez-Arce P, Cultrone G & Fort R (2015). Lime mortar consolidation with nanostructured calcium hydroxide dispersions: The efficacy of different consolidating products for heritage conservation. *Eur J Mineral* 27(3), 311–323.
- Baglioni P, Chelazzi D, Giorgi R, Carretti E, Toccafondi N & Jaidar Y (2014). Commercial Ca(OH)₂ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art. *Appl Phys A* 114(3), 723–732.
- Barreda-Usó G & Zalbidea-Muñoz MA (2020). Luminiscent staining with Rhodamine B to study the penetration of calcium hydroxide-based Ca(OH)₂ nanoparticulated consolidants to preserve rock art. In *UV-Vis Luminescence Imaging Techniques*, Picollo M, Stols-Witlox M & Fuster López L (Eds.), pp. 261–277.
- Barrón-Ortiz CI, Sawchuk MR, Li C & Jass CN (2018). Conservation of subfossil bones from a lacustrine setting: Uncontrolled and controlled drying of late quaternary vertebrate remains from cold lake, Western Canada. *Collection Forum* 32(1–2), 1–13.
- Bisulca C, Elkin LK, Davidson A & Kronthal Elkin L (2009). Consolidation of fragile fossil bone from Ukhaa Tolgod, Mongolia (Late cretaceous) with conservare OH100. *J Am Inst Conserv* 48(1), 37–50.
- Bolter DR, Elliott MC, Hawks J & Berger LR (2020). Immature remains and the first partial skeleton of a juvenile *Homo naledi*, a

- late Middle Pleistocene hominin from South Africa. *PLoS One* 15(4), 1–23.
- Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, Veiga R & Silva AS (2016a). Optimization of nanolime solvent for the consolidation of coarse porous limestone. *Appl Phys A* 122(9):846.
- Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, Veiga R, Silva AS, Colla L, Fedele L & Tomasin P (2016b). Effect of solvent on nanolime transport within limestone: How to improve in-depth deposition. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 497, 171–181.
- Campbell AS (2013). *Consolidant particle transport in limestone, concrete and bone*. PhD Thesis, University of Edinburgh.
- Chadefaux C, Vignaud C, Menu M & Reiche I (2008). Effects and efficiency of consolidation treatments on Palaeolithic reindeer antler. Multi-analytical study by means of XRD, FT-IR microscopy, SEM, TEM and μ -PIXE/PIGE analyses. *Appl Phys A* 92(1), 171–177.
- Chaumot G, Müller K & Reiche I (2011). Preliminary experiments on model artificially altered samples to consolidate degraded and wet archaeological bone with Azelaic acid. *Archéosciences* 35, 213–222.
- Clarke RJ (1991). Excavation, reconstruction and taphonomy of the StW 573 Australopithecus prometheus skeleton from Sterkfontein Caves, South Africa. *J Hum Evol* 127, 41–53.
- Collins MJ, Nielsen-Marsh CM, Hiller J, Smith CI, Roberts JP, Prigodich RV, Wess TJ, Csapó J, Millard AR & Turner-Walker G (2002). The survival of organic matter in bone: A review. *Archaeometry* 44(3), 383–394.
- Currey J (2002). The structure of bone tissue. In *Bones: Structure and Mechanics*, pp. 224–225.
- Davidson A & Alderson S (2009). An introduction to solution and reaction adhesives for fossil preparation. In *Methods in Fossil Preparation: Proceedings of the First Annual Fossil Preparation and Collections Symposium*, Brown MA, Kane JF & Parker WG (Eds.), pp. 53–62.
- Davidson A & Brown GW (2012). Paraloid B-72: Practical tips for the vertebrate fossil preparator. *Collection Forum* 26, 99–119.
- Delgado Rodrigues J, Ferreira Pinto AP, Nogueira R & Gomes A (2017). Consolidation of lime mortars with ethyl silicate, nanolime and barium hydroxide. Effectiveness assessment with microdrilling data. *J Cult Heritage* 29, 43–53.
- Delgado Rodrigues J, Ferreira Pinto AP, Nogueira R & Gomes A (2018). Consolidation of lime mortars with ethyl silicate, nanolime and barium hydroxide. Effectiveness assessment with microdrilling data. *J Cult Heritage* 29, 43–53.
- Desarnaud J, Kiriya K, Bicer Simsir B, Wilhelm K & Viles H (2019). A laboratory study of Equotip surface hardness measurements on a range of sandstones: What influences the values and what do they mean? *Earth Surf Processes Landforms* 44(7), 1419–1429.
- Doehne E & Price CA (2010). *Stone Conservation an Overview of Current Research*, 2nd ed. Getty Publications.
- Down JL & Kaminska E (2006). A preliminary study of the degradation of cyanoacrylate adhesives in the presence and absence of fossil material. *J Vertebr Paleontol* 26(3), 519–525.
- Eklund JA & Thomas MG (2010). Assessing the effects of conservation treatments on short sequences of DNA in vitro. *J Archaeol Sci* 37(11), 2831–2841.
- Fernandez-Lopez S (2006). Taphonomic alteration and evolutionary taphonomy. *J Taphonomy* 4, 111–142.
- Fernández López S (1986). La Tafonomía: un subsistema conceptual de la Paleontología. COL-PA. *Publicaciones de departamento de paleontología*, 9–34.
- Ferreira Pinto AP & Delgado Rodrigues J (2008). Stone consolidation: The role of treatment procedures. *J Cult Heritage* 9, 38–53.
- Ferreira Pinto AP & Delgado Rodrigues J (2012). Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *J Cult Heritage* 13(2), 154–166.
- France CAM, Giaccari JA & Doney CR (2015). The effects of Paraloid B-72 and butvar B-98 treatment and organic solvent removal on
- 8(13)C, δ^{15} N, and δ^{18} O values of collagen and hydroxyapatite in a modern bone. *Am J Phys Anthropol* 157(2), 330–338.
- France CAM, Sugiyama N & Aguayo E (2020). Establishing a preservation index for bone, dentin, and enamel bioapatite mineral using ATR-FTIR. *J Archaeol Sci Rep* 33, 102551.
- Franzoni E, Graziani G, Sassoni E, Bacilieri G, Griffa M, Lura P, Franzoni E, Graziani G, Sassoni AE, Bacilieri AG, Griffa M & Lura AP (2015a). Solvent-based ethyl silicate for stone consolidation: Influence of the application technique on penetration depth, efficacy and pore occlusion. *Mater Struct* 48(11), 3503–3515.
- Franzoni E, Sassoni E & Graziani G (2015b). Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J Cult Heritage* 16(2), 173–184.
- Gherardi F, Otero J, Blakeley R & Colston B (2020). Application of nanolimes for the consolidation of limestone from the Medieval Bishop's Palace, Lincoln, UK. *Stud Conserv* 65, 90–97.
- Gong W, Yang S, Zheng L, Xiao H, Zheng J, Wu B & Zhou Z (2018). Consolidating effect of hydroxyapatite on the ancient ivories from Jinsha ruins site: Surface morphology and mechanical properties study. *J Cult Heritage* 35, 116–122.
- Hedges REM (2002). Bone diagenesis: An overview of processes. *Archaeometry* 44(3), 319–328.
- Hedges REM, ... Millard AR (1995). Bones and groundwater: Towards the modelling of diagenetic processes. *J Archaeol Sci* 22(2), 155–164.
- Horie V. (1986). *Materials for Conservation. Organic Consolidant and Coating*. Elsevier.
- Howie FMP. (1984). Materials used for conserving fossil specimens since 1930: A review. In *Adhesives and Consolidants: Preprints of the Contributions to the Paris Congress*, September 2–8, 1984, pp. 92–97.
- Jackes M (2016). Destruction of microstructure in archaeological bone: A case study from Portugal. *Int J Osteoarchaeol* 11(6), 415–432.
- Jans MME, Nielsen-Marsh CM, Smith CI, Collins MJ & Kars H (2004). Characterisation of microbial attack on archaeological bone. *J Archaeol Sci* 31(1), 87–95.
- Johnson JS (1994). Consolidation of archaeological bone: A conservation perspective. *J Field Archaeol* 21, 221.
- Kendall C, Eriksen AMH, Kontopoulos I, Collins MJ & Turner-Walker G (2018). Diagenesis of archaeological bone and tooth. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 491, 21–37.
- Koob SP (1982). The instability of cellulose nitrate adhesives. *The Conservator* 6(1), 31–34.
- Koob SP (1984). The consolidation of archaeological bone. In *Adhesives and Consolidants: Preprints of the Contributions to the Paris Congress*, 3630, September 2–8, 1984, pp. 98–102.
- Koob SP (2009). Paraloid-25 years of use as a consolidant. In *Holding it All Together*, Ambers J, Higgitt C, Harrison L & Saunders D (Eds.), pp. 113–119. London.
- Kres LA & Lovell NC (1995). A comparison of consolidants for archaeological bone. *J Field Archaeol* 22(4), 508–515.
- Law K-Y (2014). Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right. *J Phys Chem Lett* 5(4), 686–688.
- Lebon M, Reiche I, Gallet X, Bellot-Gurlet L & Zazzo A (2016). Rapid quantification of bone collagen content by ATR-FTIR spectroscopy. *Radiocarbon* 58(1), 131–145.
- Leroux L, Tiano P, Snelthage R, Singer B, Massey S & De Witte E (2000). Measuring the penetration depth of consolidating products: Comparison of six methods. In *Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, pp. 361–369.
- Li D & Xu F (2022). Conservation of tortoise shell using hydroxyapatite/collagen as a consolidation material. *Stud Conserv*, 1–8.
- López-Polín L (2012). Possible interferences of some conservation treatments with subsequent studies on fossil bones: A conservator's overview. *Quat Int* 275, 120–127.

- López-Polín L (2015). Interventive conservation treatments (or preparation) of Pleistocene bones: Criteria for covering information from the archaeopalaeontological record. *Quat Int* 388, 199–205.
- López-Polín L, Bertral A, Font B & Ollé A (2009). Preparation and Conservation treatments of the Pleistocene fossil vertebrate remains from the cave site of Tossal de la Font (Vilafamés, Castelló, Spain). *Lucia. Paleontologia i Evolució* 4, 225–231.
- López-Polín L, de Castro JMB & Carbonell E (2015). The preparation and conservation treatments of the human fossils from Lower Pleistocene unit (TD6) (Gran Dolina site, Atapuerca)—The 2003–2009 record. *Quat Int* 6.
- Marín-Monfort MD, Suñer M & Fernández-Jalvo Y (2018). Characterization of recent marks produced on fossil bone surface during sullegic and trephic processes and their influence on taphonomic studies. *Quat Int* 481, 3–13.
- Martín E, Canales P, Mart E, Canales P & Culturales B (2016). Consolidación de material óseo fósil: estudio de penetración de consolidantes. *Ph Investigació* 7, 25–51.
- Moore KM, Murray ML & Schoeninger MJ (1989). Dietary reconstruction from bones treated with preservatives. *J Archaeol Sci* 16(4), 437–446.
- Mosquera M, Saladié P, Ollé A, Cáceres I, Huguet R, Villalain JJ, Carrancho A, Bourlès D, Braucher R & Vallverdú J (2015). Barranc de la Boella (Catalonia, Spain): An Acheulean elephant butchering site from the European late early Pleistocene. *J Quat Sci* 30(7), 651–666.
- Natali I, Tempesti P, Carretti E, Potenza M, Sansoni S, Baglioni P & Dei L (2014). Aragonite crystals grown on bones by reaction of CO₂ with nanostructured Ca(OH)₂ in the presence of collagen. Implications in archaeology and paleontology. *Langmuir* 30, 660–668.
- Nesseri E, Boyatzis SC, Boukos N & Panagiaris G (2020). Optimizing the biomimetic synthesis of hydroxyapatite for the consolidation of bone using diammonium phosphate, simulated body fluid, and gelatin. *SN Appl Sci* 2(11), 1892.
- Nielsen-Marsh CM & Hedges REM (2000). Patterns of diagenesis in bone I: The effects of site environments. *J Archaeol Sci* 27(12), 1139–1150.
- Nielsen-Marsh CM, Smith CI, Jans MME, Nord A, Kars H & Collins MJ (2007). Bone diagenesis in the European Holocene II: Taphonomic and environmental considerations. *J Archaeol Sci* 34(9), 1523–1531.
- North A, Balonis M & Kakoulli I (2016). Biomimetic hydroxyapatite as a new consolidating agent for archaeological bone. *Stud Conserv* 61(3), 146–161.
- Öhman C, Baleani M, Pani C, Taddei F, Alberghini M, Viceconti M & Manfrini M (2011). Compressive behaviour of child and adult cortical bone. *Bone* 49(4), 769–776.
- Öhman C, Zwierzak I, Baleani M & Viceconti M (2013). Human bone hardness seems to depend on tissue type but not on anatomical site in the long bones of an old subject. *Proc Inst Mech Eng H* 227(2), 200–206.
- Otero J, Charola AE, Grissom CA & Starinieri V (2017). An overview of nanolime as a consolidation method for calcareous substrates. *Ge-Conservacion* 1, 71–78.
- Otero J, Pozo-Antonio JS & Montojo C (2021). Influence of application method and number of applications of nanolime on the effectiveness of the Doulting limestone treatments. *Mater Struct* 54(1), 1–19.
- Otero J, Starinieri V & Charola AE (2018). Nanolime for the consolidation of lime mortars: A comparison of three available products. *Constr Build Mater* 181, 394–407.
- Otero J, Starinieri V & Charola AE (2019). Influence of substrate pore structure and nanolime particle size on the effectiveness of nanolime treatments. *Constr Build Mater* 209, 701–708.
- Otero J, Starinieri V, Charola AE & Taglieri G (2020). Influence of different types of solvent on the effectiveness of nanolime treatments on highly porous mortar substrates. *Constr Build Mater* 230, 117112.
- Palazzo A, Megna B, Reiche I & Levy J (2015). Comparative study between four consolidation systems suitable for archaeological bone artefacts. In *Archäometrie, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft*, Reiche I (Ed.), pp. 103–108. Staatliche Museen zu Berlin.
- Peng X, Wang Y, Ma XF, Bao H, Huang X, Zhou H, Luo H & Wang X (2020). Sol–Gel derived hybrid materials for conservation of fossils. *J Sol–Gel Sci Technol* 94, 347–355.
- Peters RF (2017). Bridge over Olduvai Gorge : Capacity building and conservation of lithics and fossils. In *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints*, Copenhagen, 4–8 September 2017, Bridgland (Ed.). Paris: International Council of Museums.
- Pineda A, Cáceres I, Saladié P, Huguet R, Morales JI, Rosas A & Vallverdú J (2019). Tumbling effects on bone surface modifications (BSM): An experimental application on archaeological deposits from the Barranc de la Boella site (Tarragona, Spain). *J Archaeol Sci* 102, 35–47.
- Pineda A & Saladié P (2022). Beyond the problem of bone surface preservation in taphonomic studies of early and middle Pleistocene open-air sites. *J Archaeol Method Theory*.
- Pineda A, Saladié P, Vergès JM, Huguet R, Cáceres I & Vallverdú J (2014). Trampling versus cut marks on chemically altered surfaces: An experimental approach and archaeological application at the Barranc de la Boella site (la Canonja, Tarragona, Spain). *J Archaeol Sci* 50, 84–93.
- Pomeroy E, Bennett P, Hunt CO, Reynolds T, Farr L, Frouin M, Holman J, Lane R, French C & Barker G (2020). New Neanderthal remains associated with the ‘flower burial’ at Shanidar Cave. *Antiquity* 94, 11–26.
- Porpora F, Zaro V, Liccioli L, Modi A, Meoli A, Marradi G, Barone S, Vai S, Dei L, Caramelli D, Lari M & Carretti E (2022). Innovative nanomaterials for bone remains consolidation: Performance evaluation and impact on 14C dating and on palaeogenetic analysis. *Sci Rep*, 1–16.
- Potze S & Thackeray JF (2010). Temporal lines and open sutures revealed on cranial bone adhering to matrix associated with Sts 5 (‘Mrs Ples’), Sterkfontein, South Africa. *J Hum Evol* 58, 533–535.
- Pozo-Antonio JS, Otero J, Alonso P & Mas i Barberà X (2019). Nanolime- and nanosilica-based consolidants applied on heated granite and limestone: Effectiveness and durability. *Constr Build Mater* 201, 852–870.
- Reiche I, Vignaud C & Menu M (2002). The crystallinity of ancient bone and dentine: New insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry* 44(3), 447–459.
- Rodríguez-Navarro C & Ruiz-Agudo E (2018). Nanolimes: From synthesis to application. *Pure Appl Chem* 90(3), 523–550.
- Rodríguez-Navarro C, Suzuki A & Ruiz-Agudo E (2013). Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation. *Langmuir* 29(36), 11457–11470.
- Rossi D, de Gruchy S & Lovell NC (2004). A comparative experiment in the consolidation of cremated bone. *Int J Osteoarchaeol* 14(2), 104–111.
- Roubach S (2015). *Tests et analyses (microscopiques et spectroscopiques) du comportement des produits consolidant sur l’os archéologique, et application sur le matériel osseux des gisements Plio-pleistocènes de Camp dels Ninots, d’Atapuerca et de Barranc de la Boella (Péni)*. Departament d’Història i Història de l’Art.
- Salvatore A, Vai S, Caporali S, Caramelli D, Lari M & Carretti E (2019). Evaluation of Diammonium hydrogen phosphate and Ca(OH)₂ nanoparticles for consolidation of ancient bones. *J Cult Heritage*.
- Sassoni E, Graziani G & Franzoni E (2016a). An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate. *Constr Build Mater* 102, 918–930. (Accessed October 24, 2018).
- Sassoni E, Graziani G & Franzoni E (2016b). An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 2: Durability in comparison with ethyl silicate. *Constr Build Mater* 102, 931–942.
- Shukla SK & Rao TS (2017). *An Improved Crystal Violet Assay for Biofilm Quantification in 96-Well Microtitre Plate*. bioRxiv 100214.
- Siebert CC, Hamilton MD, Erhart EM & Devlin JB (2020). A comparative assessment of consolidation materials applied to burned bone. *Forensic Sci Int* 310, 110224.

- Smith CI, Nielsen-Marsh CM, Jans MME & Collins MJ (2007). Bone diagenesis in the European Holocene I: Patterns and mechanisms. *J Archaeol Sci* 34(9), 1485–1493.
- Snow CE & Weisser TD (1984). The examination and treatment of ivory and related materials. *Stud Conser* 29, 141–145.
- Teutonico JM (1988). *A laboratory manual for architectural conservation*. ICCROM.
- Thompson TJU, Gauthier M & Islam M (2009). The application of a new method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of burned bone. *J Archaeol Sci* 36(3), 910–914.
- Turner-Walker G. (2007). Degradation pathways and conservation strategies for ancient bone from wet anoxic sites. In *Proceedings of the 10th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference: Amsterdam 2007*, pp. 659–675. International Council of Museums.
- Turner-Walker G, Hung Y & Yang Y (2020). How reversible are consolidants used on fragile archaeological bones? A practical evaluation of B-72 impregnation. *J Innovative Technol* 2, 19–26.
- Vallverdú J, Saladié P, Rosas A, Huguet R, Cáceres I, Mosquera M, García-Tabernero A, Estalrich A, Lozano-Fernández I, Pineda-Alcalá A, Carrancho Á, Villalain JJ, Bourlès D, Braucher R, Lebatard A, Vilalta J, Esteban-Nadal M, Bennàsar ML, Bastir M, López-Polín L, Ollé A, Vergés JM, Ros-Montoya S, Martínez-Navarro B, García A, Martinell J, Expósito I, Burjachs F, Agustí J & Carbonell E (2014). Age and date for early arrival of the Acheulian in Europe (Barranc de la Boella, la Canonja, Spain). *PLoS One* 9, e103634.
- Von Endt DW & Ortner DJ (1984). Experimental effects of bone size and temperature on bone diagenesis. *J Archaeol Sci* 11(3), 247–253.
- Walker PL, Johnson JR & Lambert PM (1988). Age and sex biases in the preservation of human skeletal remains. *Am J Phys Anthropol* 76(2), 183–188.
- White TD, Asfaw B, Beyene Y, Haile-selassie Y, Lovejoy CO, Suwa G & Woldegabriel G (2009). *Ardipithecus ramidus* and the paleobiology of Early Hominids. *Science* 326(5949), 64–86.
- Whybrow PJ (1985). A history of fossil collecting and preparation techniques. *Curator* 28(1), 5–26.
- Xu Z, Liang Y, Lin S, Chen D, Li B, Li L & Deng Y (2016). Crystal violet and XTT assays on *staphylococcus aureus* biofilm quantification. *Curr Microbiol* 73(4), 474–482.
- Yang F, He D, Liu Y, Li N, Wang Z, Ma Q & Dong G (2016). Conservation of bone relics using hydroxyapatite as protective material. *Appl Phys A* 122(1), 1–5.

8. Evaluación de la síntesis de hidroxipatita como consolidante en hueso

8.1. Evaluación de hidrogenofosfato de diamonio (DAP)

A continuación, expondremos el último artículo perteneciente a la presente tesis, en el que se realiza la evaluación del hidrógeno fosfato de diamonio como consolidante en huesos de la Cala 1 del Barranc de la Boella, según el proceso de síntesis publicado por Sassoni et al 2011.

La muestra consolidada con CaLoSil E25® muestra una reducción de la porosidad del 10%. La muestra consolidada con diamonio de hidrógeno fosfato también reduce la porosidad en aproximadamente un 12%. La muestra consolidada con nanocales y diamonio presenta una reducción de porosidad ligeramente inferior al 10%. Por último, la muestra tratada con Paraloid® muestra una reducción de porosidad similar a los otros consolidantes, con una disminución de alrededor del 10%.



Article

Conservation of Archaeological Bones: Assessment of Innovative Phosphate Consolidants in Comparison with Paraloid B72

Andrea Díaz-Cortés ^{1,2}, Gabriela Graziani ^{3,*} , Marco Boi ³, Lucia López-Polín ⁴ and Enrico Sassoni ^{5,*}

- ¹ Catalan Institute of Human Paleocology and Social Evolution (IPHES), Zona Educacional 4, Campus Sescelades URV (Edifici W3), 43007 Tarragona, Spain
 - ² Departament d'Història i Història de l'Art, Universitat Rovira i Virgili, Avinguda de Catalunya 35, 43002 Tarragona, Spain
 - ³ Biomedical Science and Technology and NanoBiotechnology Lab, IRCSS Istituto Ortopedico Rizzoli, Via di Barbiano 1/10, 40136 Bologna, Italy
 - ⁴ McDonald Institute for Archaeological Research, University of Cambridge, Downing Street, Cambridge CB2 3ER, UK
 - ⁵ Department of Civil, Chemical, Environmental and Materials Engineering (DICAM), University of Bologna, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy
- * Correspondence: gabriela.graziani@ior.it (G.G.); enrico.sassoni2@unibo.it (E.S.)

Abstract: Aqueous solutions of diammonium hydrogen phosphate (DAP) have been recently proposed for consolidation of archeological bones, as an alternative to traditional products. Here, we investigated several routes to improve the performance of the DAP-based treatment, namely increasing the DAP concentration, adding calcium ions and adding ethanol to the DAP solution. Archaeological bones dated to about 1–0.8 million years ago were used for the tests. After preliminary screening by FTIR microscopy and FEG-SEM among different formulations, confirming the formation of new hydroxyapatite phases, the most promising formulation was selected, namely a 3 M DAP solution. The strengthening ability of this formulation was systematically compared to that of the most widely used commercial consolidant, namely Paraloid B72. The performance of the two treatments was evaluated in terms of Knoop and Vickers microhardness, resistance to scratch and resistance to material loss by peeling off. The results of the study show that the DAP treatment was able to improve the bone surface properties and also the resistance to material loss by peeling off, which is more dependent on in-depth consolidation. Paraloid B72 led to the formation of a layer of acrylic resin on the bone surface, which influenced the mechanical tests. Nonetheless, Paraloid B72 was able to penetrate in depth and substantially decrease the material loss by peeling off, even more effectively than DAP. The results of this study indicate that the potential of the DAP treatment for bone consolidation is confirmed.

Keywords: hydroxyapatite; ammonium phosphate; microhardness; scratch test; scotch tape test



Citation: Díaz-Cortés, A.; Graziani, G.; Boi, M.; López-Polín, L.; Sassoni, E. Conservation of Archaeological Bones: Assessment of Innovative Phosphate Consolidants in Comparison with Paraloid B72. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3163. <https://doi.org/10.3390/nano12183163>

Academic Editor: Giuseppe Lazzara

Received: 5 August 2022

Accepted: 9 September 2022

Published: 13 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Archaeological bones are important remains that archaeologists and palaeontologists use to reveal information not only about hominins and their behaviour, but also about evolution of the species, paleo-environment, chronology, and genetic data.

Bone is divided, chemically and hierarchically, into an inorganic component (biological apatite) and an organic matrix (collagen Type I) embedding the apatite crystals [1–3]. While buried in the soil, bones experience severe deterioration processes. Soil pH and hydrology, redox values, and the action of microbes can damage one or both the organic and the inorganic fractions, which leads to an increase in porosity and redistribution of the mineral matrix [4–6]. Due to these modifications, bones lose their internal cohesion and undergo material loss and pulverisation, so that consolidation treatments become essential

to guarantee the bone conservation and the possibility to carry out scientific research. In fact, archaeological bones are destined to be continuously handled, beginning with post excavation processes, typically including washing, labelling, documenting, and cataloging. Afterwards, archaeologists and palaeontologists study the remains of bones, which also requires intense manipulation [7,8].

Among bone consolidants, Paraloid B72 (PB72) is the most widely used product. For instance, it has been applied on hominin skeletons, such as the *Australopithecus africanus*, known as “Little foot”, or the lower Pleistocene hominin *Homo antecessor* [7], as well as to faunal remains [9,10]. PB72 is an ethyl-methacrylate copolymer, which is dissolved in a suitable solvent (typically acetone, with a 5 w/v concentration) and then applied onto the bones by brushing, dripping or immersion. PB72 exhibits several advantages, such as rapid curing and, in principle, re-treatability, since PB72 could be theoretically removed by application of a solvent (e.g., acetone) [11–15]. However, PB72 also has some limitations, such as its incompatibility with a humid environment and wet substrates [16,17] and a glass transition temperature of 40 °C [18], which could be an issue when consolidation treatments need to be applied in situ. Additional drawbacks that have been reported when PB72 is used for consolidation of heritage stones exposed outdoors (e.g., color change, sensitivity to UV radiation, alteration of the transport properties of the substrate, poor outdoor durability) may not be as important in the case of archaeological bones, since they are usually stored indoors in collections, where environmental parameters are controlled. Moreover, even though some studies have shown that radiocarbon dating of bones treated with PB72 is feasible after cleaning the samples [19], another possible limitation of PB72 is that it may interfere with radiocarbon dating of the bone remains, as it is a source of exogenous carbon [20]. In any case, bone remains older than 40–50 thousand years can hardly be dated reliably by this technique [21].

To overcome the limitations exhibited by PB72, in the last two decades research has focused on alternative inorganic consolidants, initially developed for heritage stones, plasters or wall paintings and later tested also for archaeological and palaeontological bones and fossils. Inorganic consolidants tested on bone remains include TEOS-based products [22], nano-dispersions of calcium hydroxide [23] and ammonium phosphate solutions [24–26]. In spite of the search for innovative consolidants, PB72 still remains the product most widely used by practitioners for consolidation of archaeological, palaeontological and fossil bones [15,27–31], hence, evaluating the performance of new consolidants against that of PB72 is very important.

Among the innovative consolidants proposed in the last few years, aqueous solutions of diammonium hydrogen phosphate (DAP, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) show a high potential [24,26,32], especially considering the similarity and, hence, the compatibility between the hardened consolidant and the inorganic component of bone. Indeed, the hardened consolidant is ideally hydroxyapatite (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), although deviation from the stoichiometric formula may occur because of the incorporation of foreign ions, such as CO_3^{2-} , which is, indeed, the most frequent ionic substitution in bone. The inorganic component of bone is, in fact, biological apatite, having general formula $\text{Ca}_{9.3}\text{X}_{0.7}(\text{PO}_4)_{4.3}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1.7}(\text{OH}, \text{CO}_3)_{0.3}\text{Y}_{1.7}$, where Y may indicate hydroxyl, fluorine or chlorine ions, while X indicates additional substitution by magnesium, strontium, manganese, silicon or zinc ions [33–35].

Several formulations of the DAP-treatment have been tested on several types of bone remains. A few studies have investigated the use of DAP solutions alone, considering a range of different concentrations (0.5, 1 and 2 M DAP in [24], 1 M in [26]). To increase the consolidating efficacy and possibly favour formation of HAP, the pre-treatment of the bone remains with a suspension of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles before application of the DAP solution has also been explored [26,32]. As an alternative route [36], or as an additional preliminary step before application of the nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersion and the DAP solution [20], impregnation with already-formed HAP nanoparticles has also been investigated. In all cases, the DAP-based treatment has provided very encouraging results, in terms of consolidating efficacy and compatibility with the substrate [20,24,26,32]. Importantly,

recent findings have pointed out that the DAP-treatment does not substantially affect the ability to recover endogenous DNA molecules from the treated bones [26] and to perform paleogenetic analysis and radiocarbon dating [20], thus overcoming some of the limitations of Paraloid B72.

In light of the studies briefly summarized above, the aim of the present paper is to extend the literature on the use of DAP-based treatments for conservation of bone remains, by addressing three aspects that have not yet been fully explored in the literature:

- **Formulation of the DAP treatment.** To increase the strengthening efficacy, studies reported in the literature have focused on pre-treatment with suspensions of nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [26,32] and/or nano-HAP [20]. However, several alternative strategies to improve the consolidating efficacy of the DAP treatment, when applied onto heritage stones and mortars, have been proposed in the literature (e.g., increasing the DAP concentration [37], adding Ca^{2+} ions [38] or adding alcohol to the DAP solution [39,40]), but they have not yet been tested in the case of bone conservation.
- **Systematic comparison with Paraloid B72.** Even though a comparison between DAP and PB72 has been reported in one of the first studies on the topic [24] and, recently, PB72 has been compared to the DAP-based treatment in terms of impact on radiocarbon dating [20], still, to our best knowledge, no systematic comparison between increases in bone mechanical properties brought about by DAP and PB72 has been reported in the literature.
- **Choice of the archeological samples.** The majority of the studies reported in the literature has been carried out on fresh bone and/or bone powders, while studies on archeological bones have been mostly limited to specimens up to 3000 years old. Here, we applied the treatments on archaeological bones dating to 1–0.8 million years ago, which corresponds to a very challenging state of conservation.

Therefore, in the present study we first compared several formulations of the DAP treatment, differing in terms of DAP concentration, addition of CaCl_2 as a calcium source and addition of ethanol, the effects of which have never been tested for bone conservation. Then, based on the composition of the new consolidating phases and the apparent increase in cohesion, the most promising formulation of the DAP treatment was selected and its ability to increase bone surface hardness, resistance to scratch and resistance to material loss by peeling off were evaluated and systematically compared to Paraloid B72.

2. Materials and Methods

2.1. Bone Samples

Archaeological bones coming from the Barranc de la Boella site (La Canonja, Tarragona, Spain) were used for the tests. Barranc de la Boella is an open-air archaeological site in a fluvial deltaic context, where water played an important role in the site formation. The bone samples were fragments found in layer 2 of Unit II of Pit I, dated by biostratigraphy and cosmogenic nucleoid to about 1–0.8 million years ago [41]. Based on the size and characteristics of these fragments, the bone samples are believed to be remains of *Mammuthus meridionalis*. Bones from Barranc de la Boella are poorly preserved due to taphonomic alterations (e.g., fissures and powdering), which are a handicap for their archaeological study [42,43] and usually lead to consolidation by Paraloid B72.

2.2. Consolidating Treatments

2.2.1. DAP

Diammonium hydrogen phosphate (DAP, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), kindly supplied by CTS s.r.l. (Italy), calcium chloride ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and ethanol (EtOH), both purchased from Sigma-Aldrich (Italy, assay > 99%), were used. All water was double deionized.

Based on previous studies on stone consolidation [37], four formulations of the DAP-treatment were initially considered, differing in terms of:

- **DAP concentration:** previous studies have shown that the higher the DAP concentration, the more abundant the formation of the new consolidating phases and the strengthening efficacy [37], but also the higher the tendency of the new phases to crack during drying [40] and the higher the risk that unreacted DAP remains in the substrate, if not properly removed [44].
- **Addition of CaCl_2 .** The addition of a calcium source promotes and accelerates formation of the new consolidating phases [38], also having a positive effect on the consolidating ability [45]. Besides formation of HAP, the addition of CaCl_2 has been found to promote formation of another calcium phosphate mineral, octacalcium phosphate (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [38].
- **Addition of alcohol.** The addition of ethanol [39,40] and isopropanol [40] to the DAP solution has been found to be beneficial, as it increases the reactivity of the phosphate ions in solution, thus promoting formation of denser phases (HAP and OCP).

Therefore, the following formulations were considered: (i) 0.1 M DAP + 0.1 mM CaCl_2 in 10 vol% EtOH; (ii) 1 M DAP + 1 mM CaCl_2 ; (iii) 1 M DAP + 1 mM CaCl_2 in 10 vol% EtOH; (iv) 3 M DAP.

Bone samples were immersed in the various solutions for 24 h (evaporation being prevented by sealing with Parafilm), then extracted and left to dry at room temperature until constant weight. In the case of samples treated with 3 M DAP, following a procedure previously developed for stone [46], the samples were then subjected to a further step, aimed at supplying additional calcium ions to form additional HAP and at removing unreacted DAP that may otherwise remain in the substrate. After immersion for 24 h in the DAP solution and drying, the bone samples were covered with a poultice prepared with cellulose pulp and a saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1:4 weight ratio), inserting a sheet of Japanese paper between the bone surface and the poultice to prevent residues on the samples. During the first 24 h, the samples were wrapped in a plastic film to prevent evaporation of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, then the samples were unwrapped and the poultice was left to dry over the samples. Finally, the poultice was removed and the samples rinsed with deionized water.

Based on preliminary screening tests (cf. Section 3.1), the 3 M DAP formulation was selected as the most promising one and used for the systematic comparison with Paraloid B72, as described in the following. Therefore, in the comparison with PB72, the 3 M DAP solution was labelled as “DAP” (i.e., when no DAP concentration is specified, it is intended to be 3 M DAP).

2.2.2. Paraloid B72

ParaloidB72®, kindly supplied by CTS s.r.l. (Italy), and acetone purchased from Sigma-Aldrich (Italy, assay > 99%), were used to prepare a 5% *w/v* solution.

The bone samples were immersed in the solution for 24 h (evaporation being prevented by sealing with Parafilm), then the samples were extracted and left to dry at room temperature until constant weight. This condition was labelled as “PB72”.

2.3. Characterization Tests

As described in detail in the following, to identify the most promising formulation of the DAP-based treatment, samples were analysed by FTIR microscopy and FEG-SEM. Then, the consolidating effectiveness of 3 M DAP was compared to that of Paraloid B72, taking untreated bone (labelled “UT”) as reference.

2.3.1. FT-IR Microscopy

The composition of the new phases formed after treatment was analysed by FT-IR, using a Perkin Elmer Spotlight instrument (Italy), coupled to a Spectrum 2 instrument and equipped with a germanium crystal. The following acquisition parameters were used: resolution 4 cm^{-1} , 16 scans, scan speed 0.2. Spectra were acquired on $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}^2$ areas.

2.3.2. FEG-SEM Observation

The morphology of untreated and treated samples was observed with a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM, Tescan Mira3 (Czech Republic), WD = 10 mm, Voltage = 4 kV). Before observation, the samples were made conductive by sputter coating with aluminium.

2.3.3. Knoop Microhardness

A first indication of the strengthening ability of the two consolidants was obtained by measuring the Knoop microhardness, which has been used in the literature to assess the mechanical properties of a late cretaceous fossil [28]. The test consists in applying a constant load, using a diamond-tipped pyramidal indenter, measuring the size of the print left by the indenter and then calculating the Knoop hardness (HK) according to the formula $HK = 14.228 F/D^2$, where F is the load (in kilogram force) and D (in mm) is the long diagonal of the print left by the indenter.

For each condition, the test was performed by repeating the measurement in 20 spots using a Knoop indenter (Leitz, Italy) with angles of 130° and 172.5°. Taking advantage of the non-destructive nature of the test, the measurements were performed on the same sample before and after consolidation. Two types of tests were carried out:

- to compare the consolidating ability of DAP and PB72, microhardness was determined before and after treatment with the two consolidants (3 replicates per condition), applying a load of 1 N for 30 s.
- to evaluate the effect of rinsing the DAP-treated sample at the end of the treatment and to check that the hardened consolidant was not soluble in water, microhardness was determined before treatment, after the DAP-treatment (before rinsing with water) and then again after rinsing with water, applying a load of 2 N for 30 s.

2.3.4. Vickers Microhardness

To assess the consolidating effectiveness more in depth in the samples, the Vickers microhardness was also determined, as this parameter is often used to assess the strengthening ability of bone consolidants [20,26]. The test was carried out with a Micro Combi Tester (MCT2, Italy) on the same samples used for the Knoop microhardness. In this case, a diamond pyramidal Vickers-type indenter was used in the so-called “trapezoidal loading profile”, applying a load of 1 N and maintaining it for 120 s, with a loading and unloading time of 10 s. The sample hardness, stiffness and elastic modulus were then calculated from the unloading curve using the Oliver-Pahr method [47].

2.3.5. Scratch Resistance

Following an example reported in the literature about ivory consolidation [36], the resistance to scratch was also determined [48]. Unidirectional scratching was produced by using a diamond Rockwell C, applied onto the sample surface with a constant load of 0.5 or 1 N with a constant speed of 10 mm/min and a scratch length of 10 mm. For each condition, 4 scratches were made on each sample, two applying a constant load of 0.5 N and two applying a 1N load. The worn tracks were examined to analyse the failure modes of the coated samples. The scratching prints were then observed by SEM (Tescan Mira3) and by a 3D digital microscope (HIROX 8700), which was also used to reconstruct a cross section of the scratch profiles. In the case of the PB72 sample, the digital microscope could not reconstruct the scratch profile, because of the brightness of the sample surface.

2.3.6. Scotch Tape Test

To evaluate the ability of the consolidants to penetrate into the bone samples and provide in-depth consolidation, the resistance to material loss by peeling off was determined through the so-called “scotch tape test” (STT), following a procedure proposed for heritage stones [49]. From a single bone piece, four samples with approximate size $40 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ were sawn. The STT was initially performed on each sample, as refer-

ence untreated condition, then 2 samples were consolidated with DAP and 2 with PB72, then the measurement was finally repeated to assess the consolidating efficacy. Each test was carried out by applying a piece of adhesive tape ($25 \times 8 \text{ mm}^2$) onto one $40 \times 10 \text{ mm}^2$ face, taking care of always testing the samples in the same direction, to account for the bone anisotropy. The scotch tape was then manually removed, always adopting the same angle of removal and the same speed. The amount of material removed was then assessed by weighing the sample before and after the test. The STT was repeated 10 times in the same position, to evaluate the permanence of the consolidating efficacy at increasing depth from the surface, as more material was removed after each test.

3. Results and Discussion

3.1. Identification of the Most Promising DAP Formulation

FT-IR spectra of untreated and treated bone samples are reported in Figure 1. In all the samples, the spectra show bands characteristic of carbonated, calcium deficient hydroxyapatite (CHA), as indicated by the presence of the bands characteristic of phosphates in the $1100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ area, at 1091 cm^{-1} ($\nu_3 \text{ PO}_4$ antisymmetric stretch) and at 960 cm^{-1} (ν_1 stretching vibration) [50,51], and bands of carbonates at $1454, 1423 \text{ cm}^{-1}$ (asymmetrical and symmetrical stretching modes of $\text{CO}_3 \nu_3$ [52,53]), and at 870 cm^{-1} ($\nu_2 \text{ CO}_3$, characteristic of carbonates and calcium-deficient and/or non-stoichiometric HAP [54]).

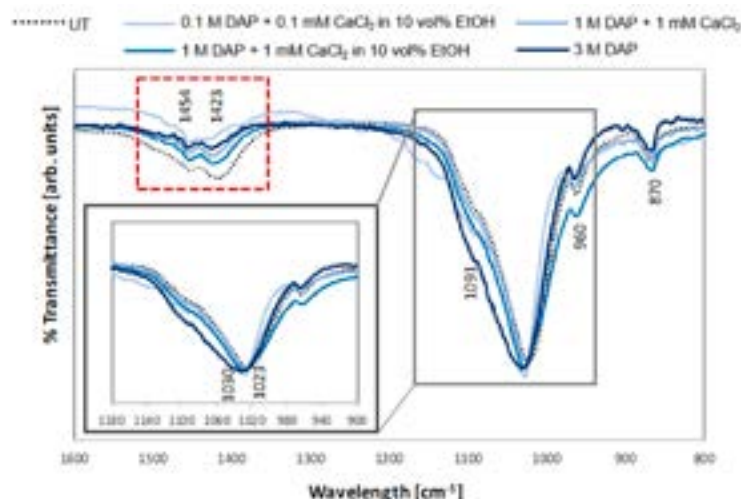


Figure 1. FT-IR spectra of untreated and treated samples.

Upon treatment, an increase was observed in the area underlying the phosphates stretching band, which indicated formation of additional phosphates phases. The increase was maximum in the case of the 3 M DAP sample. At the same time, a shift was observed in the position of the band from 1020 to 1030 cm^{-1} , which indicated the contemporary presence of carbonated hydroxyapatite (deriving from the bone substrate) and newly formed hydroxyapatite, showing lower/no carbonate substitution. Finally, the intensity of the bands of carbonates in the 1400 cm^{-1} area progressively decreased, moving from untreated samples towards treatments at higher concentration, the bands being minimum for the 3 M DAP sample, consistent with a progressive decrease in CHA and increase in HAP.

All these data together suggested the formation of HAP that was much less substituted than biological apatite as a result of the treatment, especially for the 3 M DAP sample.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

A comparison between the surface of untreated and treated samples is shown in Figure 2.

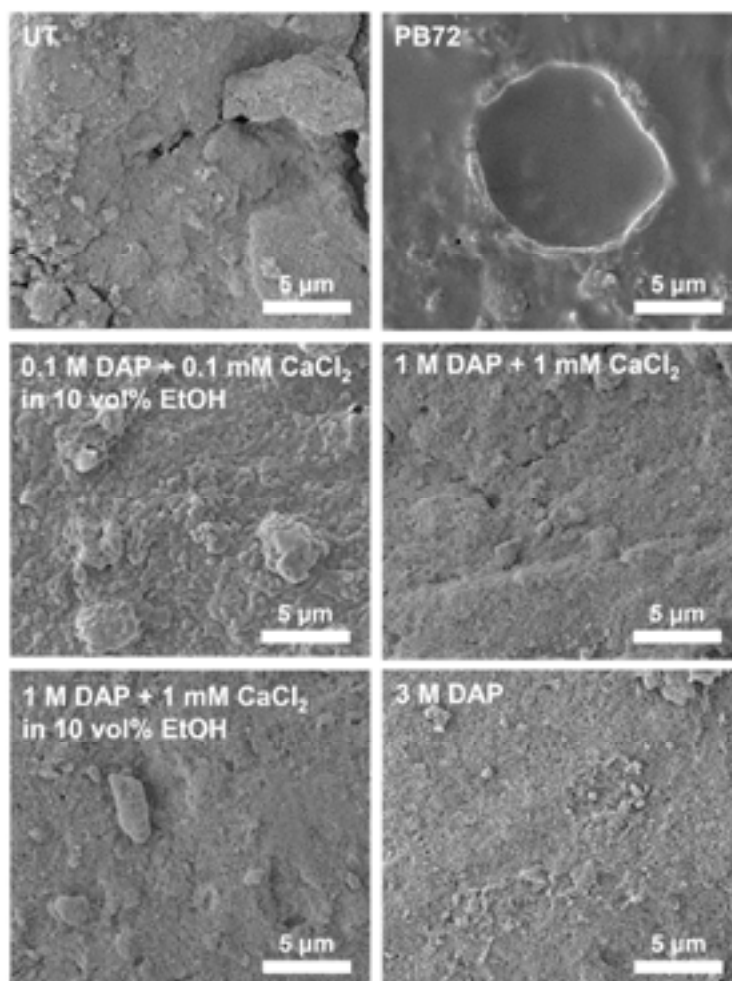


Figure 2. FEG-SEM images of the surface of untreated and treated bones.

In the untreated reference (UT), severe fissuring and powdering were clearly visible, consistent with the poor state of conservation of bone remains in the Barranc de la Boella site. After treatment with the four different formulations of the DAP-based treatment, a reduction in pulverization was noticed, although the situation sensibly depended on the analysed area. No clear difference in the morphology of the new phases was visible, but in no case was the bone substrate completely covered with a continuous coating formed of the new consolidating phases. On the contrary, in the case of bone treated with PB72, a continuous crust of acrylic resin was clearly visible over the bone surface, thus masking the underlying bone. In terms of apparent increase in cohesion, the 3 M DAP treatment seemed

to provide the best improvement, although the difference with the other DAP formulations was not dramatic.

Based on FT-IR spectra and SEM images, the 3 M DAP formulation was selected as the most promising one, as it caused an apparent increase in bone cohesion thanks to the formation of new HAP.

3.2. Comparison between DAP and PB72

3.2.1. Knoop Microhardness

The values of Knoop microhardness of untreated and treated samples are shown in Figure 3.

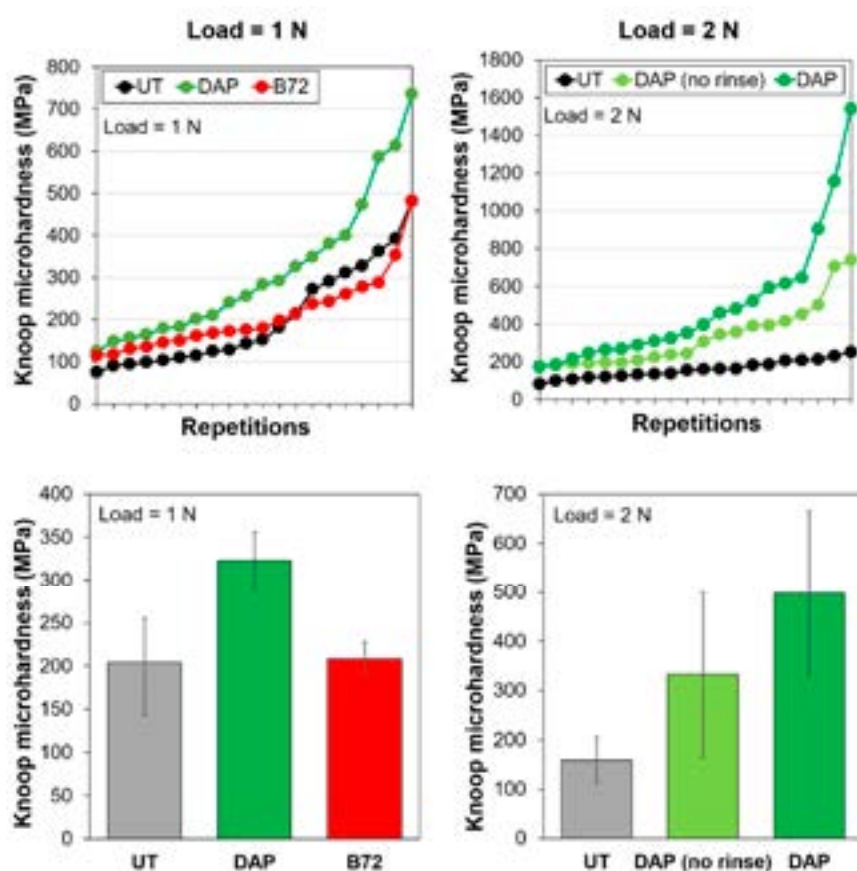


Figure 3. Knoop microhardness of untreated and treated samples. In the case of DAP, microhardness was tested before (pale green) and after (dark green) rinsing with water.

In the case of the untreated reference (UT), microhardness values exhibited quite high dispersion, in spite of being collected on the same bone fragment, likely as a result of the poor conservation state of the bone samples.

Comparing the performance of the two consolidants (tests with 1 N load), after consolidation with DAP a significant increase in Knoop microhardness was achieved,

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

passing from 204 ± 64 MPa to 322 ± 24 MPa. This increase was due to the formation of the new consolidating phases, which bonded the bone parts more effectively. In the case of PB72, a much lower improvement in Knoop microhardness was achieved (from 204 ± 64 MPa to 209 ± 39 MPa). This could be explained by considering the fact that PB72-treated samples were covered with a layer of acrylic resin (Figure 2). As a result, a modest value of Knoop microhardness was registered, because the indenter had to penetrate through the resin layer, so the microhardness value was highly influenced by the intrinsic low hardness of the resin. A similar effect was also registered in the case of the scratch test (cf. Section 3.2.3).

The test of the durability of the DAP treatment (2 N load) showed that, after rinsing with water, the Knoop microhardness of the DAP-treated sample actually increased (Figure 3), likely because soluble phases, poorly bonded to the substrate (e.g., unreacted DAP), were removed. This confirmed that, at the end of the DAP treatment, rinsing with water is recommended to maximize the treatment outcome.

3.2.2. Vickers Microhardness

For each treatment condition, a representative loading-unloading curve is illustrated in Figure 4, where the average values of Vickers microhardness and elastic modulus are also reported.

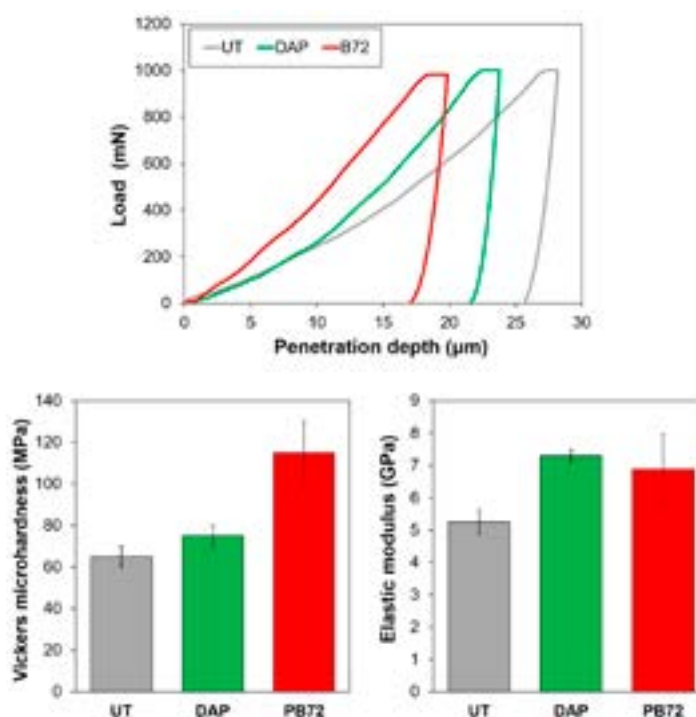


Figure 4. Indentation curves, Vickers microhardness and elastic modulus of untreated and treated samples.

In the case of the untreated reference (UT), modest values of mechanical properties were registered, in agreement with SEM observations and Knoop microhardness. In particular, the elastic modulus of the UT sample, amounting to about 5 GPa, was sensibly lower than values reported in the literature (e.g., 25–50 GPa in bones from a 10,000 years

old site [55]). This was a further indication of the poor preservation state of the bones analysed in this study, as a result of the degradation of the collagen with consequent loss in cohesion and strength [56].

Compared to UT, the DAP treatment caused an increase in elastic modulus, although the Vickers microhardness was almost unchanged. On the contrary, PB72 caused an increase in hardness (following a reduction in the depth of the print left by the indenter) and an increase in elastic modulus substantially comparable to that of DAP (Figure 4).

The fact that PB72 produced basically no improvement in Knoop microhardness (Figure 3) but still an increase Vickers microhardness (Figure 4) could be explained by considering the different depth of penetration of the two indenters. As illustrated in Figure 5, the Vickers indenter was able to penetrate significantly more in depth in the sample, compared to the Knoop one. As a result, in the case of bone treated with Paraloid B72, where a surface coating of acrylic resin was present after treatment (Figure 2), the Knoop measurement was essentially limited to the acrylic coating, which led to a scarce surface hardness.

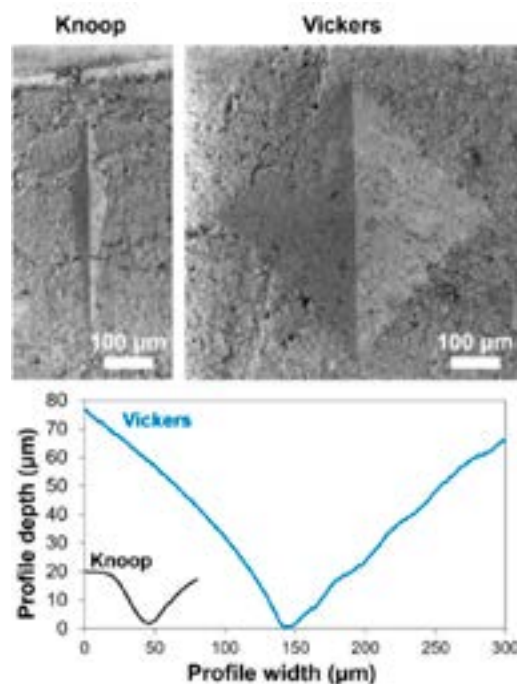


Figure 5. Top views and reconstructed profiles of Vickers and Knoop indenters in untreated bone.

In addition, the difference in the Knoop and Vickers hardness measurements might also be influenced by the properties of the two assays. For Knoop measurements, which exploit a small angle indenter, the mechanical properties mainly reflect the hardness of the measured material, while for Vickers tests, which exploit a large angle indenter, the mechanical properties mainly reflect the deformability of the material. Since PB72 has scarce hardness but relevant elasticity, the results from Knoop and Vickers may differ.

Even though PB72 was able to increase the Vickers microhardness more than DAP, still a slightly lower improvement in elastic modulus than DAP was found (Figure 4). This could be ascribed to the mechanical properties of the two hardened consolidants: while the

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

newly formed HAP had high stiffness (like ceramic materials in general), acrylic resin had low stiffness (like polymeric materials in general), so that a scarce increase in stiffness of the consolidated bones could be expected.

3.2.3. Scratching Test

SEM images of the scratches produced on untreated and treated samples are illustrated in Figure 6, while a reconstruction of the cross section of the profiles is reported in Figure 7.

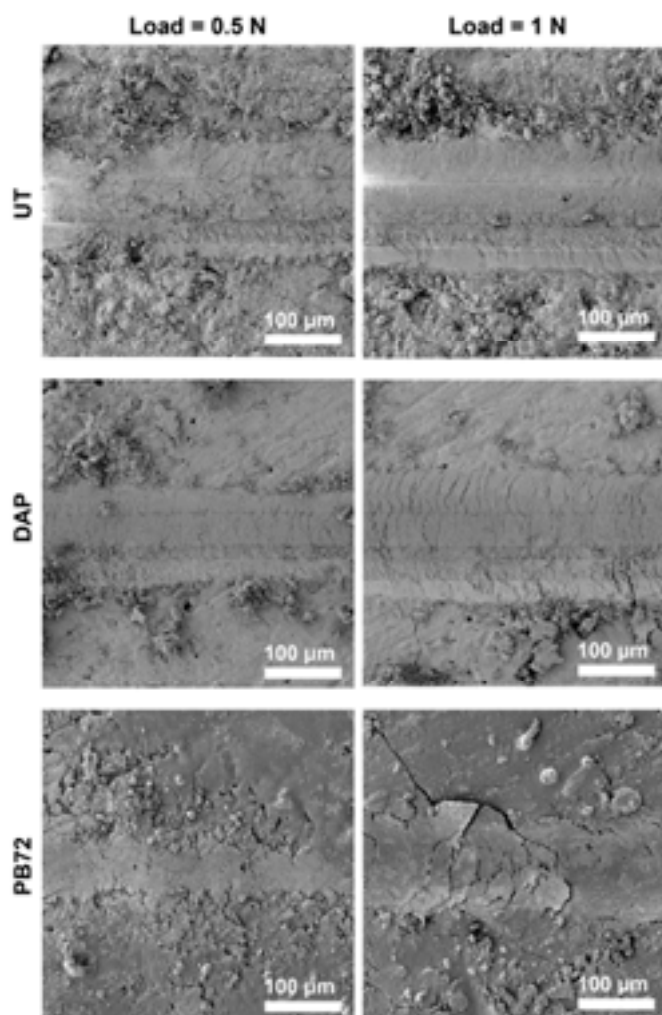


Figure 6. SEM images of scratches on untreated and treated samples.

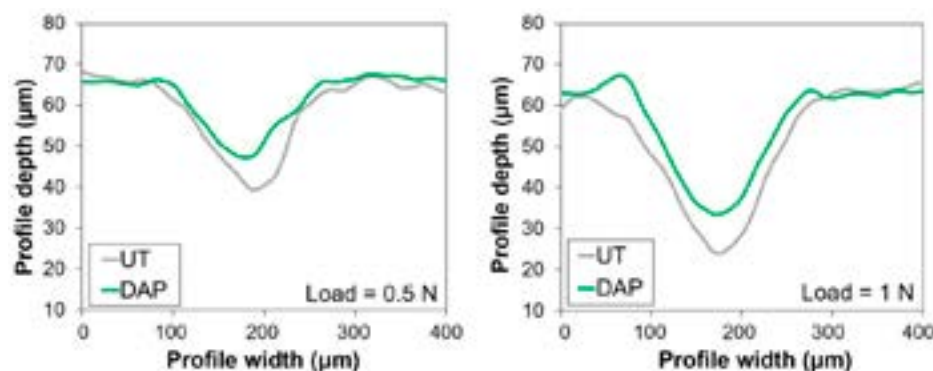


Figure 7. Reconstructed scratch profiles in untreated and treated samples.

In the untreated reference (UT), an increase in the width of the scratch, passing from 0.5 to 1 N, was registered with both microscopes, as expected. After consolidation by DAP, some reduction in the width and in the depth of the scratch was obtained (Figures 6 and 7), although the difference was not dramatic. The DAP samples showed some residues on the edges of the scratch, which might correspond to HAP formed after treatment. In contrast, in the case of the PB72 samples, the scratch was almost imperceptible with load of 0.5 N, while with 1 N load a scratch was visible, with cracks ascribable to the plastic behaviour of the acrylic coating formed over the surface (Figure 2).

The profiles of the scratches reconstructed using the digital microscope (Figure 7) confirmed that the width and the depth of the scratch were slightly reduced after the DAP treatment. In the case of PB72, the measurement could not be performed, as the high brightness of the surface interfered with the measurement.

3.2.4. Scotch Tape Test

The material loss assessed by scotch tape test, performed before and after consolidation, is reported in Figure 8. Compared to the untreated reference, showing a progressive material loss for increasing repetitions of the test, both consolidants provided substantial strengthening, with some significant difference between the two products. DAP was able to basically halve the material loss (passing from $29.6 \pm 1.5 \text{ mg/cm}^2$ to $14.8 \pm 3.2 \text{ mg/cm}^2$), thus indicating that the consolidating ability was not limited to the surface but was also in depth in the sample. The PB72 showed a remarkable ability to prevent material loss by STT, reducing the amount of material removed from $29.6 \pm 1.5 \text{ mg/cm}^2$ to $2.3 \pm 0.8 \text{ mg/cm}^2$. Notwithstanding the formation of a layer of acrylic resin over the sample surface (Figure 2), the consolidant was still able to penetrate in depth in the bone and significantly strengthen the loose parts. However, it is worth mentioning two aspects that might have influenced the bonding between the tape and the substrate, thus affecting the STT results: (i) the different surface roughness of the specimens (rougher for the UT and DAP conditions, smoother for PB72); (ii) the different levels of adhesion between the scotch tape (having polar functional groups) and the substrate, resulting in lower binding force in the case of PB72 (having hydrophobic functional groups).

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

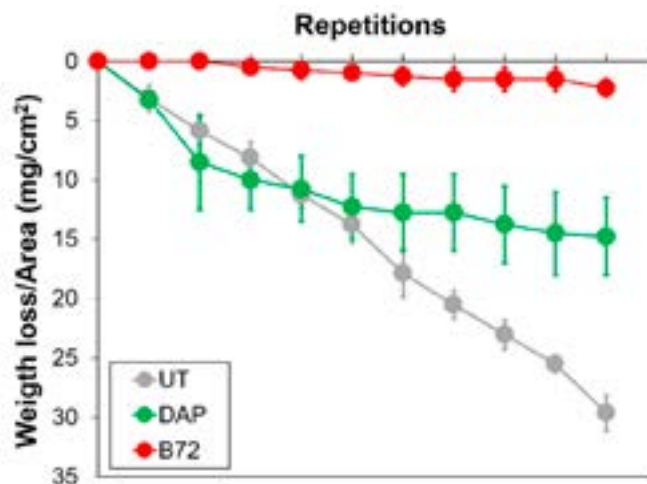


Figure 8. Material loss per unit area after the scotch tape test.

4. Conclusions

The present study was aimed at comparing several different formulations of an innovative consolidating treatment for archaeological bones, based on the application of a solution of diammonium hydrogen phosphate (DAP) to form hydroxyapatite (HAP) after hardening. The DAP-based treatment was also systematically compared to Paraloid B72, which is nowadays the most widely used product in the practice of bone consolidation. Based on the obtained results, the following conclusions can be derived:

- (1) Among the investigated parameters (DAP concentration, addition of a calcium source or addition of ethanol to the DAP solution), the DAP concentration apparently had the highest impact. In fact, application of a 3 M DAP solution allowed the achievement of a good increase in cohesion, thanks to newly formed HAP, as assessed by micro-FTIR and FEG-SEM. Consequently, the 3 M DAP formulation was systematically compared to Paraloid B72.
- (2) In terms of effectiveness, both consolidants exhibited significant consolidating ability. In particular, the DAP treatment increased the bone surface properties (microhardness and resistance to scratch) and also the resistance to material loss by peeling off, which is more dependent on in-depth consolidation. The performance of Paraloid B72 was highly influenced by the formation of a layer of acrylic resin on the bone surface: the measurements of microhardness (especially with the Knoop indenter) and resistance to scratch essentially regarded only the surface coating, with limited influence of the bone substrate. Nonetheless, Paraloid B72 was able to substantially decrease the material loss by peeling off (even more effectively than DAP), thus indicating that the consolidant was able to penetrate in depth in the bone samples.

The present study has shown that both consolidants are able to provide significant strengthening of weathered archaeological bones. The DAP-based treatment may have some advantages, such as compatibility with the bone substrate and the lack of interference with radiocarbon dating of the bone remains, unlike Paraloid B72 [20]. Compared to other alternative inorganic treatments proposed in the literature for bone consolidation (e.g., TEOS-based products [22] or nano-dispersions of calcium hydroxide [23]), the DAP treatment has the advantage of a much shorter curing time (hours instead of days). All things considered, the potential of DAP solutions for bone consolidation was confirmed by the present study. Although our tests did not highlight specific weaknesses of the treatment,

further studies are in progress to fully characterize the behaviour of the newly developed DAP-based consolidants when applied to bones. More in detail studies are in progress aimed at: (i) assessing the durability of the treatment in different aggressive environments to simulate exposure in unsheltered and semi-sheltered conditions (i.e., exposure to wet/dry conditions, freezing/thawing and thermal cycles); (ii) quantifying the possible interference with post-consolidation analyses (e.g., radiocarbon dating and proteomics); (iii) exploring the feasibility of applying the treatment on site, for consolidation of bones before removal from the soil.

Author Contributions: Conceptualization, A.D.-C., G.G. and E.S.; Funding acquisition, L.L.-P.; Investigation, A.D.-C., G.G. and M.B.; Methodology, A.D.-C., G.G., M.B. and E.S.; Resources, G.G., L.L.-P. and E.S.; Supervision, G.G. and E.S.; Visualization, G.G. and E.S.; Writing—original draft, A.D.-C. and E.S.; Writing—review & editing, G.G., M.B., L.L.-P. and E.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: A.D.C. was funded by a FPU grant (FPU17-05506) from the Spanish “Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades”. G.G. was funded by the Starting Grant project “A new strategy to address tumor relapses by nanostructured implantable devices” (SG-2018-12367059), funded by The Italian Ministry of Health (BANDO RICERCA FINALIZZATA 2018 esercizio finanziario anni 2016–2017). Fieldwork was developed within the frame of the projects Evolució paleoambiental i poblament prehistòric a les conques dels rius Francolí, Gaià, Siurana i rieres del Camp de Tarragona (2018–2021) CLT009/18/00053 and AGAUR agency 2017SGR1040 Research Group (Generalitat de Catalunya), and 2018PFR-URV-B2-91 (Univ. Rovira i Virgili). The Institut Català de Paleoecologia Humana i Evolució Social (IPHES-CERCA) has received financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation through the “María de Maeztu” program for Units of Excellence (CEX2019-000945-M).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request submitted to the corresponding authors.

Acknowledgments: The authors are grateful to Palmira Saladié and Antonio Pineda who provided the archaeological samples for this work. Nicola Baldini (IRCCS Istituto Ortopedico Rizzoli, Bologna, Italy) is gratefully acknowledged for access to FT-IR microscopy, microhardness and scratch facilities.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Collins, M.; Nielsen-Marsh, C.M.; Hiller, J.; Smith, C.; Roberts, J.P.; Prigodich, R.V.; Wess, T.J.; Csapo, J.; Millard, A.; Turner-Walker, G. The survival of organic matter in bone: A review. *Archaeometry* **2002**, *44*, 383–394. [\[CrossRef\]](#)
2. Currey, J. The structure of bone tissue. In *Bones: Structure and Mechanics*; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, 2002; pp. 224–225. [\[CrossRef\]](#)
3. Reiche, I.; Vignaud, C.; Menu, M. The crystallinity of ancient bone and dentine: New insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry* **2002**, *44*, 447–459. [\[CrossRef\]](#)
4. Nielsen-Marsh, C.; Smith, C.; Jans, M.; Nord, A.; Kars, H.; Collins, M. Bone diagenesis in the European Holocene II: Taphonomic and environmental considerations. *J. Archaeol. Sci.* **2007**, *34*, 1523–1531. [\[CrossRef\]](#)
5. Smith, C.; Nielsen-Marsh, C.; Jans, M.; Collins, M. Bone diagenesis in the European Holocene I: Patterns and mechanisms. *J. Archaeol. Sci.* **2007**, *34*, 1485–1493. [\[CrossRef\]](#)
6. Turner-Walker, G.; Nielsen-Marsh, C.M.; Syversen, U.; Kars, H.; Collins, M.J. Sub-micron spongiform porosity is the major ultra-structural alteration occurring in archaeological bone. *Int. J. Osteoarchaeol.* **2002**, *12*, 407–414. [\[CrossRef\]](#)
7. López-Polín, L. Interventive conservation treatments (or preparation) of Pleistocene bones: Criteria for covering information from the archaeopaleontological record. *Quat. Int.* **2015**, *388*, 199–205. [\[CrossRef\]](#)
8. López-Polín, L.; Bertral, A.; Font, B.; Ollé, A. Preparation and Conservation treatments of the Pleistocene fossil vertebrate remains from the cave site of Tossal de la Font (Vilafamés, Castelló, Spain). *Paleontol. Evol.* **2009**, *4*, 225–231.
9. Beiner, G.G.; Rabinovich, R. An elephant task—Conservation of elephant remains from Revadim Quarry, Israel. *J. Inst. Conserv.* **2013**, *36*, 56–64. [\[CrossRef\]](#)
10. Larkin, N.R. Literally a ‘mammoth task’: The conservation, preparation and curation of the West Runton Mammoth skeleton. *Quat. Int.* **2010**, *228*, 233–240. [\[CrossRef\]](#)
11. Eklund, J.A. *The Effects of Preparation and Conservation Treatments on DNA*; University College of London: London, UK, 2007.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

12. France, C.A.; Giaccari, J.A.; Doney, C.R. The effects of Paraloid B-72 and Butvar B-98 treatment and organic solvent removal on $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values of collagen and hydroxyapatite in a modern bone. *Am. J. Phys. Anthropol.* **2015**, *157*, 330–338. [\[CrossRef\]](#)
13. López-Polín, L. Possible interferences of some conservation treatments with subsequent studies on fossil bones: A conservator's overview. *Quat. Int.* **2012**, *275*, 120–127. [\[CrossRef\]](#)
14. Moore, K.M.; Murray, M.L.; Schoeninger, M.J. Dietary reconstruction from bones treated with preservatives. *J. Archaeol. Sci.* **1989**, *16*, 437–446. [\[CrossRef\]](#)
15. Turner-Walker, G.; Hung, Y.; Yang, Y. How reversible are consolidants used on fragile archaeological bones? A practical evaluation of B-72 impregnation. *J. Innov. Technol.* **2020**, *2*, 19–26. [\[CrossRef\]](#)
16. Beaubien, H.F. Field Conservation of Skeletal Remains: Stabilization Treatment Techniques and Implications for Future Analysis. *Adv. Archaeol. Pract.* **2019**, *7*, 23–29. [\[CrossRef\]](#)
17. Koob, S.P. Paraloid-25 years of use as a consolidant. In *Holding It All Together*; Ambers, J., Higgitt, C., Harrison, L., Saunders, D., Eds.; Archetype Publications: London, UK, 2009; pp. 113–119.
18. Peters, R.F. Bridge over Olduvai Gorge: Capacity building and conservation of lithics and fossils. In Proceedings of the ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, Denmark, 4–8 September 2017; Bridgland, J., Ed.; International Council of Museums ICOM: Copenhagen, Denmark, 2017.
19. Brock, F.; Dee, M.; Hughes, A.; Snoeck, C.; Staff, R.; Ramsey, C.B. Testing the Effectiveness of Protocols for Removal of Common Conservation Treatments for Radiocarbon Dating. *Radiocarbon* **2018**, *60*, 35–50. [\[CrossRef\]](#)
20. Porpora, F.; Zaro, V.; Liccioli, L.; Modi, A.; Meoli, A.; Marradi, G.; Barone, S.; Vai, S.; Dei, L.; Caramelli, D.; et al. Performance of innovative nanomaterials for bone remains consolidation and effect on ^{14}C dating and on palaeogenetic analysis. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 6975. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
21. Higham, T. Carbon-14 dating. In *Encyclopedia of Archaeology*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008; pp. 955–957.
22. Peng, X.; Wang, Y.; Ma, X.-F.; Bao, H.; Huang, X.; Zhou, H.; Luo, H.; Wang, X. Sol-Gel derived hybrid materials for conservation of fossils. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2020**, *94*, 347–355. [\[CrossRef\]](#)
23. Natali, I.; Tempesti, P.; Carretti, E.; Potenza, M.; Sansoni, S.; Baglioni, P.; Dei, L. Aragonite Crystals Grown on Bones by Reaction of CO_2 with Nanostructured $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the Presence of Collagen. Implications in Archaeology and Paleontology. *Langmuir* **2014**, *30*, 660–668. [\[CrossRef\]](#)
24. North, A.; Balonis, M.; Kakoulli, I. Biomimetic hydroxyapatite as a new consolidating agent for archaeological bone. *Stud. Conserv.* **2016**, *61*, 146–161. [\[CrossRef\]](#)
25. Nessler, E.; Boyatzis, S.C.; Boukos, N.; Panagiaris, G. Optimizing the biomimetic synthesis of hydroxyapatite for the consolidation of bone using diammonium phosphate, simulated body fluid, and gelatin. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 1892. [\[CrossRef\]](#)
26. Salvatore, A.; Vai, S.; Caporali, S.; Caramelli, D.; Lari, M.; Carretti, E. Evaluation of Diammonium hydrogen phosphate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for consolidation of ancient bones. *J. Cult. Herit.* **2020**, *41*, 1–12. [\[CrossRef\]](#)
27. Alderson, S.; Down, J.L.; Maines, C.A.; Williams, R.S.; Young, G.S. Potential substitutes for discontinued poly(vinyl acetate) resins used in conservation. *J. Am. Inst. Conserv.* **2019**, *58*, 158–179. [\[CrossRef\]](#)
28. Bisulca, C.; Elkin, L.K.; Davidson, A.; Kronthal Elkin, L. Consolidation of fragile fossil bone from Ukhaa Tolgod, Mongolia (Late cretaceous) with Conservare OH100. *Source J. Am. Inst. Conserv.* **2009**, *48*, 37–50. [\[CrossRef\]](#)
29. Davidson, A.; Brown, G.W. Paraloid B-72: Practical Tips for the vertebrate fossil preparator. *Collect. Forum* **2012**, *26*, 99–119.
30. López-Polín, L.; de Castro, J.B.; Carbonell, E. The preparation and conservation treatments of the human fossils from Lower Pleistocene unit TD6 (Gran Dolina site, Atapuerca)—The 2003–2009 record. *Quat. Int.* **2017**, *433*, 251–262. [\[CrossRef\]](#)
31. Russell, R.; Strilisky, B. Keep it together: An evaluation of the tensile strengths of three select adhesives used in fossil preparation. *Collect. Forum* **2016**, *30*, 85–95. [\[CrossRef\]](#)
32. Yang, F.; He, D.; Liu, Y.; Li, N.; Wang, Z.; Ma, Q.; Dong, G. Conservation of bone relics using hydroxyapatite as protective material. *Appl. Phys. A* **2016**, *122*, 479. [\[CrossRef\]](#)
33. Vallet-Regi, M.; Arcos Navarrete, D. Biological Apatites in Bone and Teeth. In *Nanoceramics in Clinical Use: From Materials to Applications*, 2nd ed.; Royal Society for Chemistry: London, UK, 2015; pp. 1–29. [\[CrossRef\]](#)
34. Bigi, A.; Boanini, E.; Gazzano, M. Ion substitution in biological and synthetic apatites. In *Biomimeticization and Biomaterials: Fundamentals and Applications*; Aparicio, C., Ginebra, M.P., Eds.; Woodhead Publishing (Elsevier): Sawston, UK, 2016; pp. 235–266. [\[CrossRef\]](#)
35. Graziani, G.; Bianchi, M.; Sassoni, E.; Russo, A.; Maracci, M. Ion-substituted calcium phosphate coatings deposited by plasma-assisted techniques: A review. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *74*, 219–229. [\[CrossRef\]](#)
36. Gong, W.; Yang, S.; Zheng, L.; Xiao, H.; Zheng, J.; Wu, B.; Zhou, Z. Consolidating effect of hydroxyapatite on the ancient ivories from Jinsha ruins site: Surface morphology and mechanical properties study. *J. Cult. Herit.* **2018**, *35*, 116–122. [\[CrossRef\]](#)
37. Sassoni, E. Hydroxyapatite and Other Calcium Phosphates for the Conservation of Cultural Heritage: A Review. *Materials* **2018**, *11*, 557. [\[CrossRef\]](#)
38. Naidu, S.; Scherer, G.W. Nucleation, growth and evolution of calcium phosphate films on calcite. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *435*, 128–137. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Graziani, G.; Sassoni, E.; Franzoni, E.; Scherer, G.W. Hydroxyapatite coatings for marble protection: Optimization of calcite covering and acid resistance. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *368*, 241–257. [\[CrossRef\]](#)

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

40. Sassoni, E.; Graziani, G.; Franzoni, E.; Scherer, G.W. Calcium phosphate coatings for marble conservation: Influence of ethanol and isopropanol addition to the precipitation medium on the coating microstructure and performance. *Corros. Sci.* **2018**, *136*, 255–267. [\[CrossRef\]](#)
41. Vallverdú, J.; Saladié, P.; Rosas, A.; Huguet, R.; Cáceres, I.; Mosquera, M.; Garcia-Tabernero, A.; Estalrich, A.; Lozano-Fernández, I.; Pineda-Alcalá, A.; et al. Age and Date for Early Arrival of the Acheulian in Europe (Barranc de la Boella, la Canonja, Spain). *PLoS ONE* **2014**, *9*, e103634. [\[CrossRef\]](#)
42. Pineda, A.; Saladié, P.; Vergès, J.M.; Huguet, R.; Cáceres, I.; Vallverdú, J. Trampling versus cut marks on chemically altered surfaces: An experimental approach and archaeological application at the Barranc de la Boella site (la Canonja, Tarragona, Spain). *J. Archaeol. Sci.* **2014**, *50*, 84–93. [\[CrossRef\]](#)
43. Pineda, A.; Saladié, P. *Beyond the Problem of Bone Surface Preservation in Taphonomic Studies of Early and Middle Pleistocene Open-Air Sites*; Springer: New York, NY, USA, 2022. [\[CrossRef\]](#)
44. Graziani, G.; Sassoni, E.; Scherer, G.W.; Franzoni, E. Penetration depth and redistribution of an aqueous ammonium phosphate solution used for porous limestone consolidation by brushing and immersion. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *148*, 571–578. [\[CrossRef\]](#)
45. Naidu, S.; Liu, C.; Scherer, G.W. Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants. *J. Cult. Herit.* **2015**, *16*, 94–101. [\[CrossRef\]](#)
46. Franzoni, E.; Sassoni, E.; Graziani, G. Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J. Cult. Herit.* **2015**, *16*, 173–184. [\[CrossRef\]](#)
47. Oliver, W.C.; Pharr, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3–20. [\[CrossRef\]](#)
48. ISO 20502; Fine ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics)—Determination of Adhesion of Ceramic Coatings by Scratch Testing. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016.
49. Drdácý, M.; Lesák, J.; Rescic, S.; Sližková, Z.; Tiano, P.; Valach, J. Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Mater. Struct.* **2012**, *45*, 505–520. [\[CrossRef\]](#)
50. Tao, J. FTIR and Raman Studies of Structure and Bonding in Mineral and Organic–Mineral Composites. *Methods Enzymol.* **2013**, *532*, 533–556. [\[PubMed\]](#)
51. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *62*, 600–612. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
52. Rehman, I.; Bonfield, W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1997**, *8*, 1–4. [\[CrossRef\]](#)
53. Antonakos, A.; Liarokapis, E.; Leventouri, T. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials* **2007**, *28*, 3043–3054. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
54. Berzina-Cimdina, L.; Borodajenko, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Infrared Spectroscopy—Materials Science, Engineering and Technology*; Theophile, T., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; Chapter 6; pp. 123–148.
55. Turner-Walker, G. The mechanical properties of artificially aged bone: Probing the nature of the collagen-mineral bond. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **2011**, *310*, 17–22. [\[CrossRef\]](#)
56. Turner-Walker, G.; Parry, T. The Tensile Strength of Archaeological Bone. *J. Archaeol. Sci.* **1995**, *22*, 185–191. [\[CrossRef\]](#)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

CONSOLIDANDO HUESOS: EVALUACIÓN DE LA EFICACIA EN HUESOS ARQUEOLÓGICOS PLEISTOCENOS

Andrea Díaz Cortés

8.2. Consolidación con nanocales y diamonio de hidrógeno fosfato

8.2.1. Porosidad

a. Porosidad abierta

La porosidad abierta calculada a través de los ensayos de absorción de agua forzada a bajo vacío se realizaron a una muestra por cada consolidante. La Tabla 8.1 muestra el dato de peso inicial, peso saturado y el cálculo de la porosidad (%). En todas ellas vemos una reducción de la porosidad con respecto a la muestra control.

La muestra consolidada con CaLoSil E25® muestra una reducción de la porosidad del 10%. La muestra consolidada con diamonio de hidrógeno fosfato también reduce la porosidad en aproximadamente un 12%. La muestra consolidada con nanocales y diamonio presenta una reducción de porosidad ligeramente inferior al 10%. Por último, la muestra tratada con Paraloid® muestra una reducción de porosidad similar a los otros consolidantes, con una disminución de alrededor del 10%.

	Peso inicial	Peso saturado	Porosidad abierta (%)
Control	2.11	3.21	34.27
CAL	0.96	1.25	23.20
DAP	0.57	0.74	22.97
CAL DAP	0.9	1.21	25.62
PB72	3.42	4.46	23.62

Tabla 8.1. Datos de los índices extraídos a través de FTIR-ATR de la fracción orgánica e inorgánica.

b. Porosidad de intrusión de mercurio

Los datos extraídos de la técnica de MIP se resumen en la Tabla 8.2 y se muestra el gráfico de distribución de poros por tamaño comparando la muestra control y consolidada en la Figura 8.1.

		CO	CAL	DAP	CAL + DAP	PB72
Volumen de intrusión total (mg/l)		0,32 (±0,049)	0,34 (±0,03)	0,37 (±0,003)	0,25 (±0,002)	0,33 (±0,003)
Área total de poro (m²/g)		15,15 (±11,01)	36,56 (±13,65)	44,90 (±7,78)	13,57 (±6,14)	46,29 (±1,4)
Diámetro de poro medio (µm)		0,11 (±0,07)	0,04 (±0,03)	0,034 (0,02)	0,034(±0,02)	0,03(±0,003)
Densidad real (g/ml)		1,15 (±0,03)	0.96 (±0.04)	0.93 (±0.06)	1.04 (±0.03)	1.33(±0.003)
Densidad aparente (g/ml)		1,85 (±0,24)	1,44 (±0,04)	1,42 (±0,13)	1,40(±0,07)	2,37 (±0,003)
Porosidad abierta (%)		42,68 (±0,35)	33,24 (±0,72)	33,68(±0,28)	25,89 (±0,76)	44,04 (±3,1)
Reducción de porosidad(%)			9.44	9	16.79	1.32
Cantidad de poro por tamaño (%)	>10 µm	18,25 (±0.15)	17,35 (±4.43)	10,41 (±7.34)	17,40 (±2.87)	8,41 (±3,7)
	10-1 µm	29,07 (±9.22)	15,86 (±5,00)	23,86 (±1.39)	22,95 (±5.53)	18,33 (±1,4)
	1-0.1 µm	24,47 (±0.44)	17,01 (±1.62)	22,03 (±1.71)	29,78 (±1.71)	21,44 (±1,8)
	<0.1 µm	24,69 (±9.55)	46,98 (±13.58)	41,46 (±8.72)	31,50 (±13.46)	48,98 (±1,7)

Tabla 8.2. Resultados de MIP de CO, CAL, DAP, CAL+DAP and PB72 de la porosidad, área específica, diámetro de poro medio, Densidad real, Densidad aparente, y distribución de poros por tamaños.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

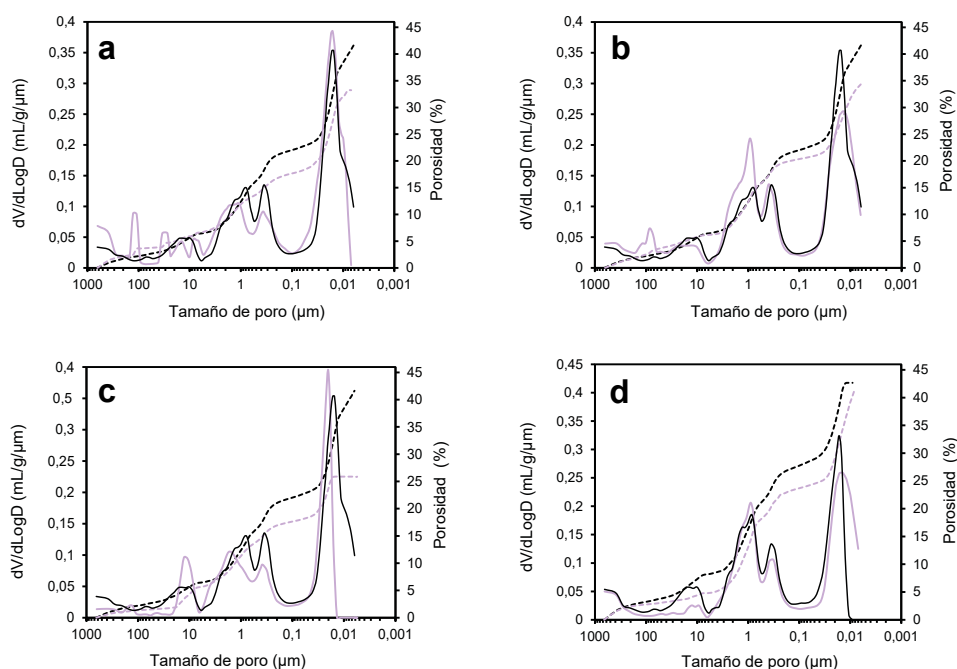


Figura 8.1. Resultados de los análisis de MIP. a) Comparación de los datos de porosidad de las muestras no tratadas (negro) y muestras consolidadas con CaLoSil®, b) Comparación de los datos de porosidad de la muestra no consolidada (negro) y la muestra consolidada con DAP, c) Comparación de los datos de porosidad de la muestra no consolidada (negro) y la muestra consolidada con CAL+ DAP, d) Comparación de los datos de porosidad de la muestra no consolidada (negro) y la muestra consolidada con Paraloid®B72

En el caso de las muestras consolidadas con CaLoSil®, se observan algunas diferencias en comparación con la muestra control. Aunque el volumen de intrusión total se mantiene similar al de la muestra control, el área total de poros aumenta aproximadamente el doble. El diámetro medio de los poros disminuye de $0,11\ \mu\text{m}$ a una media de $0,04\ \mu\text{m}$. Tanto la densidad real como la densidad aparente disminuyen en comparación con la muestra control. La porosidad total se reduce en un 9,44%.

Al analizar las distribuciones de tamaño de poro, se observa que los poros en el rango de $10\text{-}0,1\ \mu\text{m}$ son los que más disminuyen después de la consolidación. Por otro lado, los poros más pequeños, con diámetros menores de $0,1\ \mu\text{m}$, son los que experimentan un aumento significativo.

En el caso de la consolidación con DAP, se observa un aumento significativo del área total de poros y una disminución en el tamaño medio de poros, similar al tratamiento con nanocales. También se produce una reducción en los poros de tamaño medio y un aumento en los poros más pequeños. Sin embargo, los poros de mayor tamaño (mayores de $10\ \mu\text{m}$) se ven reducidos.

Cuando se combina la consolidación con nanocales y DAP (CAL + DAP), se logra una disminución del volumen de intrusión y un área total de poro similar pero ligeramente reducida en comparación con la muestra control. El tamaño medio de poros disminuye al igual que en el tratamiento con DAP solo. La densidad también disminuye, aunque la densidad real no disminuye tanto como en los tratamientos anteriores. La porosidad se reduce en un 16%, y la distribución de tamaños de poro muestra una disminución de los poros medios y un aumento de los poros más pequeños.

Por otro lado, el tratamiento con Paraloid® B72 (PB72) muestra resultados diferentes. Aunque el

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

volumen de intrusión total se mantiene igual que en la muestra control, el área total de poros aumenta significativamente. El tamaño medio de poros disminuye en valores similares a los tratamientos con DAP y CAL + DAP. Las densidades aumentan, tanto la densidad real como la densidad aparente. Sin embargo, no se observa una reducción de la porosidad como en los otros tratamientos. La distribución de poros muestra una reducción tanto en los poros más grandes como en los poros medios, pero se produce un aumento considerable en los poros más pequeños.

En resumen, los tratamientos inorgánicos producen una disminución en las densidades y un aumento en el área total de poros. Los tratamientos con nanocales y DAP tienen la capacidad de rellenar poros de tamaños entre 10 y 0,1 μm , mientras que DAP también puede rellenar poros de tamaño mayor a 10 μm . El tratamiento con Paraloid® B72 produce una reducción en los poros más grandes y medios, y un aumento significativo en los poros más pequeños.

c. Microtomografía CT

La muestra analizada en micro CT se escaneo antes de consolidarse y después de la consolidación de nanopartículas CaLoSil®, tras 3 meses de carbonatación. Gracias al software Dragon Fly se pudo calcular una ponderación de la porosidad media de estas muestras antes y después de la consolidación.

El volumen de la muestra total se extrae en micrómetros cúbicos y a través de la selección de los poros y crear el volumen del sistema poroso se puede calcular un porcentaje de la porosidad. En la Tabla 8.3 se resume los datos numéricos extraídos de la muestra control y la muestra consolidada con CaLoSil®, observando que hay una clara reducción de la porosidad.

En el apartado siguiente se mostrarán los datos de aumentos de densidades para valorar la penetración del tratamiento.

	Cubo (voxels)	Sistema de poros (voxels)	% Sistema poroso
CONTROL	330,929,071,258.11	45993381547.76	13.90
CAL	279214150816.43	13858120873.07	4.96

Tabla 8.3. Cálculo de la porosidad antes y después de la consolidación con CaloSil.

8.2.2. Penetración

a. Microtomografía de rayos x

Gracias al tratamiento de imágenes mediante Dragon Fly™ se pudieron tratar las imágenes y modificar a falso color según la densidad mineral que tenía la muestra. De esta manera podemos observar si hay un aumento de densidad tras la consolidación y su alcance en el interior de la muestra.

A través del modelo general se pueden observar cambios de la densidad mineral después del tratamiento de nanocales. En toda la muestra se observa la subida de densidad, aunque sobre todo en la zona donde se ha introducido el producto y el área que se quedaba más cerca del suelo, por la acumulación del producto en la base (Figura 8.2).

Cuando analizamos las *slides* de que te proporcionan información del interior de la muestra se observa el incremento de la densidad en las zonas más periféricas de la muestra. Aunque sean en

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

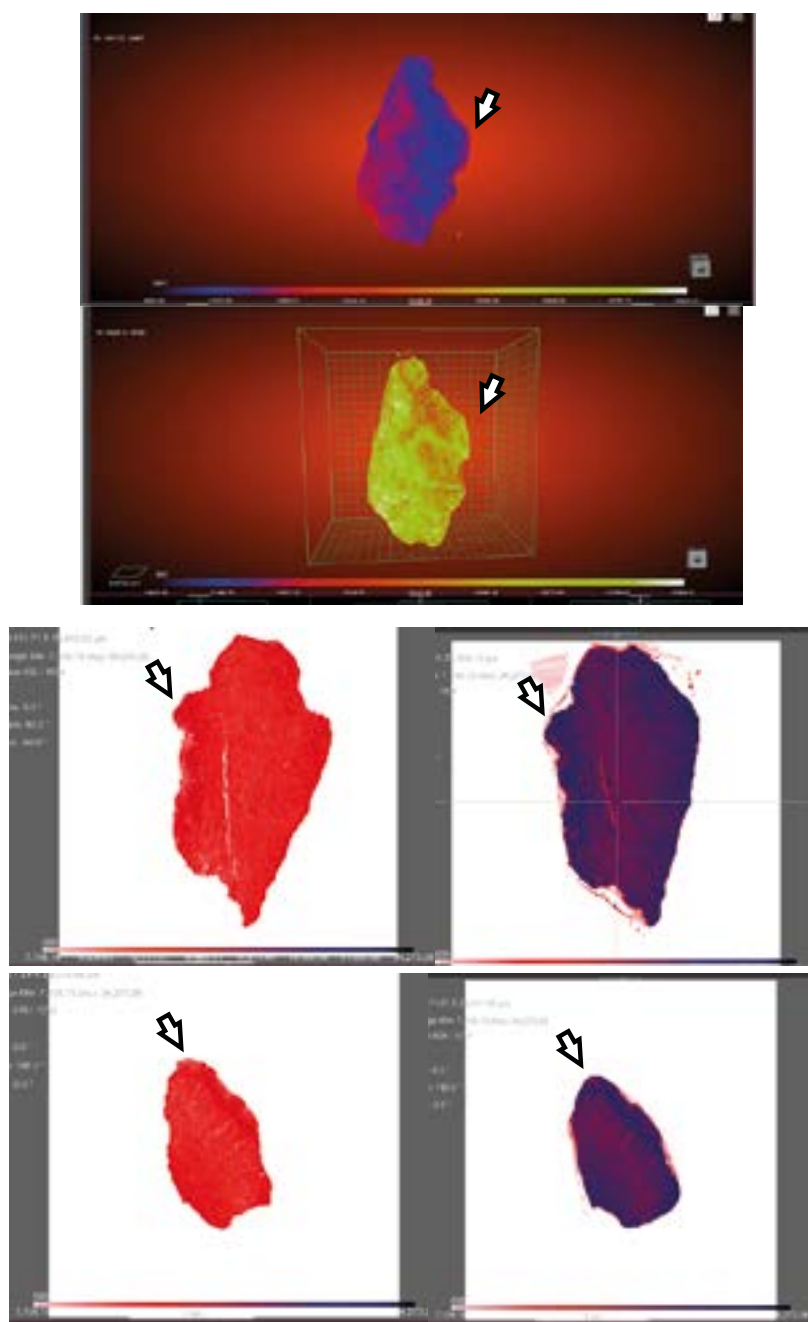


Figura 8. 2. Resultados de los análisis de MIP. a) Comparación de los datos de porosidad de las muestras no tratadas (negro) y muestras consolidadas con CaLoSil®, b) Comparación de los datos de porosidad de la muestra no consolidada (negro) y la muestra consolidada con DAP, c) Comparación de los datos de porosidad de la muestra no consolidada (negro) y la muestra consolidada con CAL+ DAP, d) Comparación de los datos de porosidad de la muestra no consolidada (negro) y la muestra consolidada con Paraloid®B72

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

las zonas periféricas sí que se observa una penetración, entre 1mm y 3mm (Figura 8.2 y Figura 8.3).

b. Microscopia 3D digital (Hirox 8700) y Microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM)

El análisis de las muestras mediante Hirox y ESEM permitió observar la penetración de los consolidantes y la distribución de productos de consolidación en el interior de las muestras.

En el caso de las muestras consolidadas con nanocales, se pudo observar una penetración de aproximadamente 1 a 2 mm de profundidad. Esto se evidenció en las imágenes obtenidas mediante microscopía 3D (Figura 8.4). Además, mediante el uso de ESEM y mapas elementales, se identificó la presencia de carbonato cálcico (CaCO_3) como el producto predominante en las zonas donde se observaron topografías diferentes a las del hueso (Figura 8.5). Los elementos principales detectados en los mapas elementales fueron calcio (Ca), fósforo (P), carbono (C) y oxígeno (O). Se puede inferir que el carbonato cálcico corresponde al producto de las nanocales utilizadas como consolidante.

En el caso de las muestras consolidadas con DAP, no se observaron diferencias claras en las zonas donde se hubiese formado hidroxiapatita (Figura 8.6). Tampoco se detectaron cambios aparentes en los mapas elementales, lo cual puede deberse a que el DAP tiene una composición química similar a la del hueso y, por lo tanto, resulta difícil de distinguir.

En el caso de la muestra consolidada con CaLoSil y DAP, se observó cierta penetración, especialmente en los poros más grandes. También se pudo observar una capa en la superficie de la muestra donde parte del consolidante quedó depositado (Figura 8.7 a y b).

Las muestras de CAL +DAP mostraron unos resultados elementales en el que se veía un aumento de C (Figura 8.8), en la parte superficial de la muestra y cierta distribución concentrada en algunas zonas más profundas.

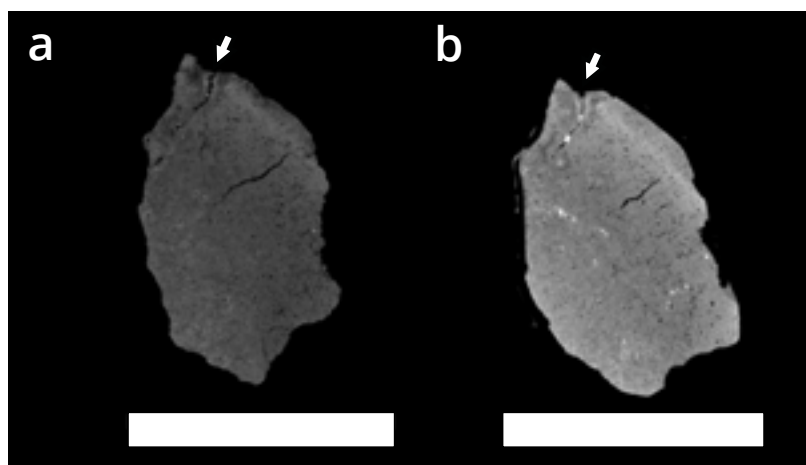


Figura 8. 3. Comparación de una slide de la muestra con un corte transversal. La flecha indica una grieta que se ha rellenado tras la consolidación con CaLoSil ®

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

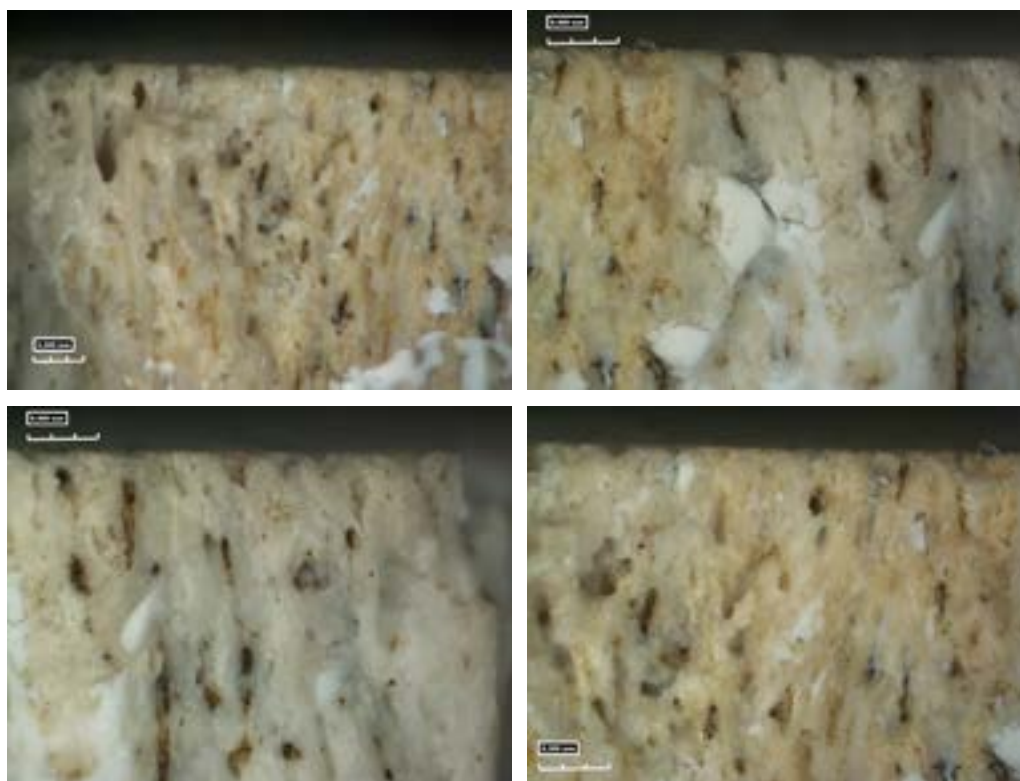


Figura 8. 4. Corte de las muestras tras la consolidación con CaLoSil® donde se pueden ver algunas zonas blancas que corresponde con el carbonato cálcico formado en el interior de la muestra.

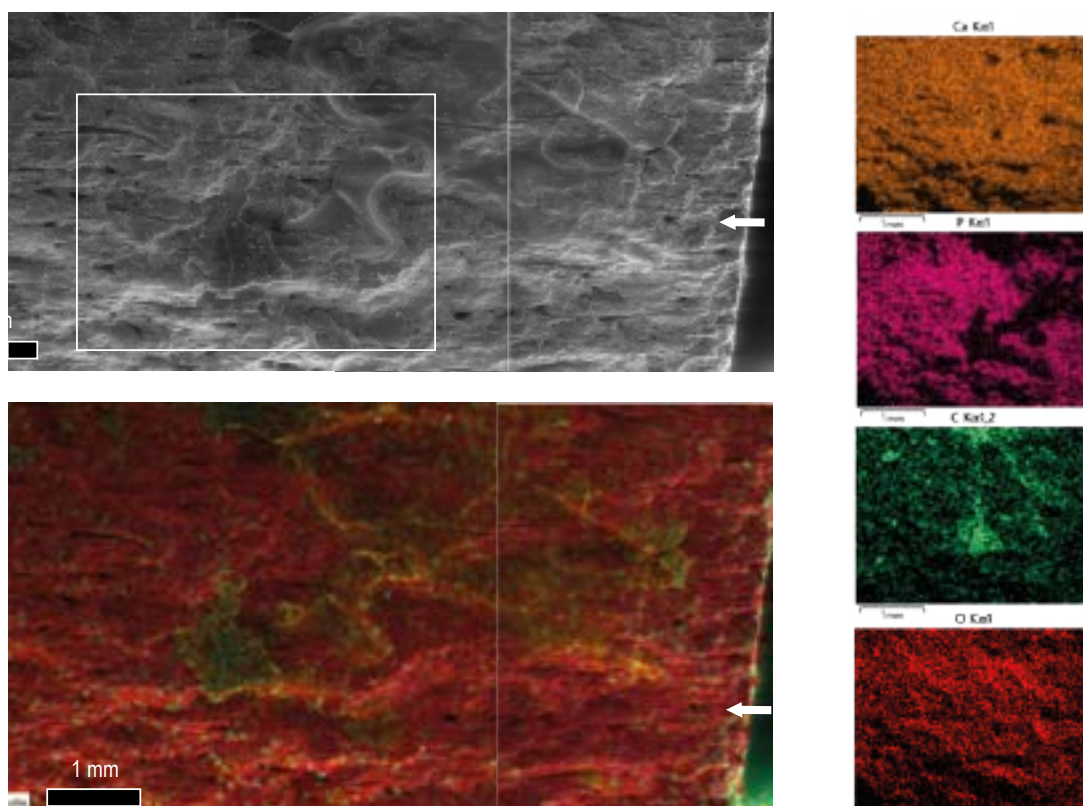


Figura 8. 5. Imágenes de la sección transversal de las muestras consolidadas con CaLoSil® con ESEM-EDX. La zona que se diferencia topográficamente con el resto del hueso corresponde con un mayor aumento de C relacionado con el aporte de carbonatos.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos



Figura 8. 6.Sección de las muestras tras la consolidación con DAP

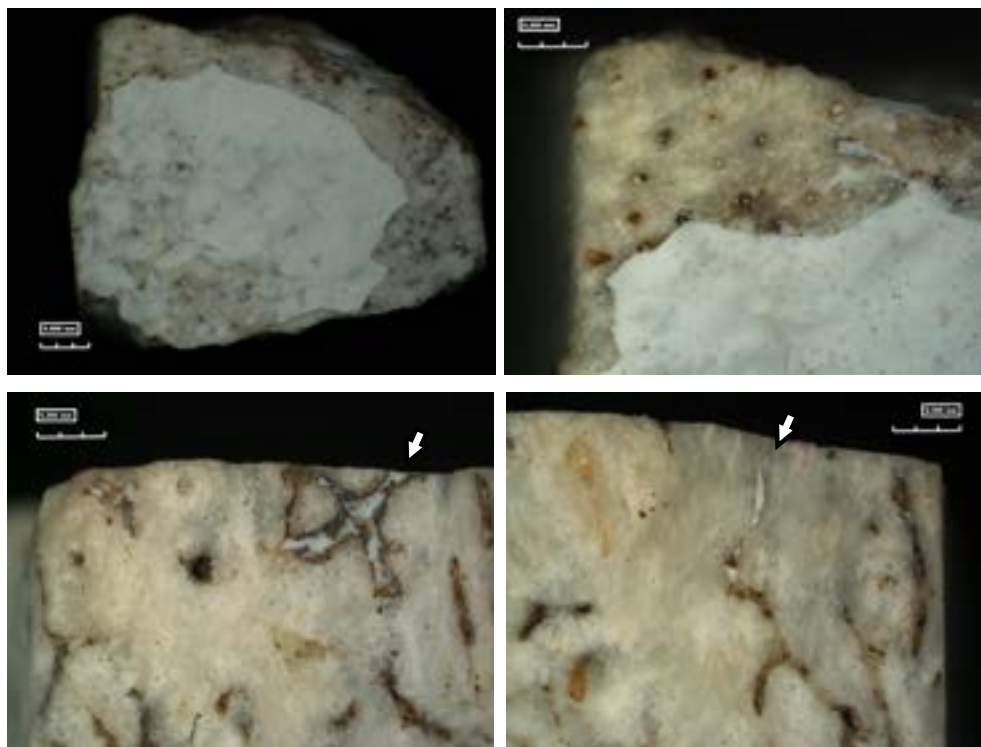


Figura 8. 6. Muestras consolidadas con CaLoSil® y DAP. Las dos imágenes superiores corresponden con la superficie desde donde se ha aplicado el tratamiento, observándose una capa correspondiente a los productos formados tras la consolidación. Las imágenes inferiores corresponden con la sección cortada en la misma muestra, observándose una penetración en grietas y cavidades propias del hueso.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

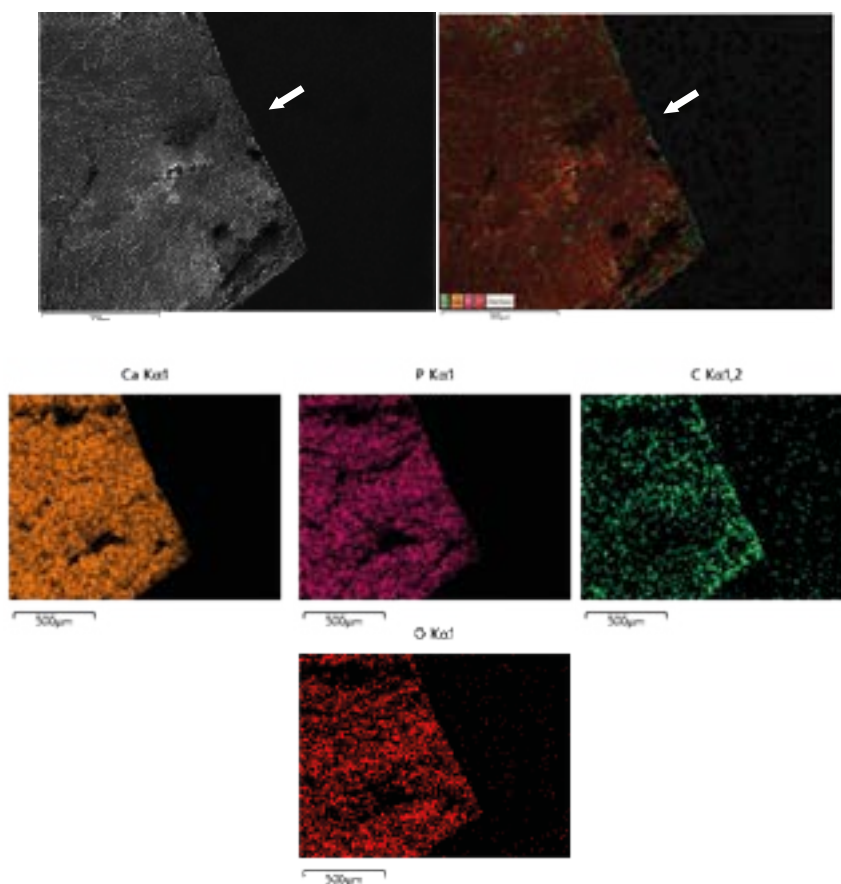


Figura 8. 7. Imágenes de la sección transversal de las muestras consolidadas con CaLoSil® y DAP con ESEM-EDX. La zona más superficial corresponde con un mayor aumento de C relacionado con el aporte de carbonatos.

8.2.3. Caracterización química

a. Espectroscopia infraroja (FTIR-ATR)

Los espectros FTIR-ATR, a simple vista dan unas curvas iguales a las de las muestras sin tratar. Aparecen las mismas curvas descritas en el Capítulo 6. Aparentemente no existen nuevas bandas que informen sobre nuevos compuestos tras las consolidaciones.

En la Figura 8.8 vemos los espectros correspondientes con los diferentes tratamientos. Observamos que tanto en las bandas de carbonatos entre 1500 y 1600 cm^{-1} no se observa un cambio significativo (Figura 8.8 b). Si que parece que el tratamiento CAL presenta más área de carbonatos. Entre el rango de 900 y 700 cm^{-1} tampoco observamos una banda clara (sobre todo en 712 cm^{-1} que sería el pico de la calcita) Figura 8.8c. Ahora bien, si que aparece una curva extra en el pico 860 cm^{-1} (855 cm^{-1}) con el tratamiento de las nanocales. Esto puede corresponder con algún polimorfo de carbonato cálcico.

Para profundizar en la información que nos dan los espectros vamos a describir a continuación los

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

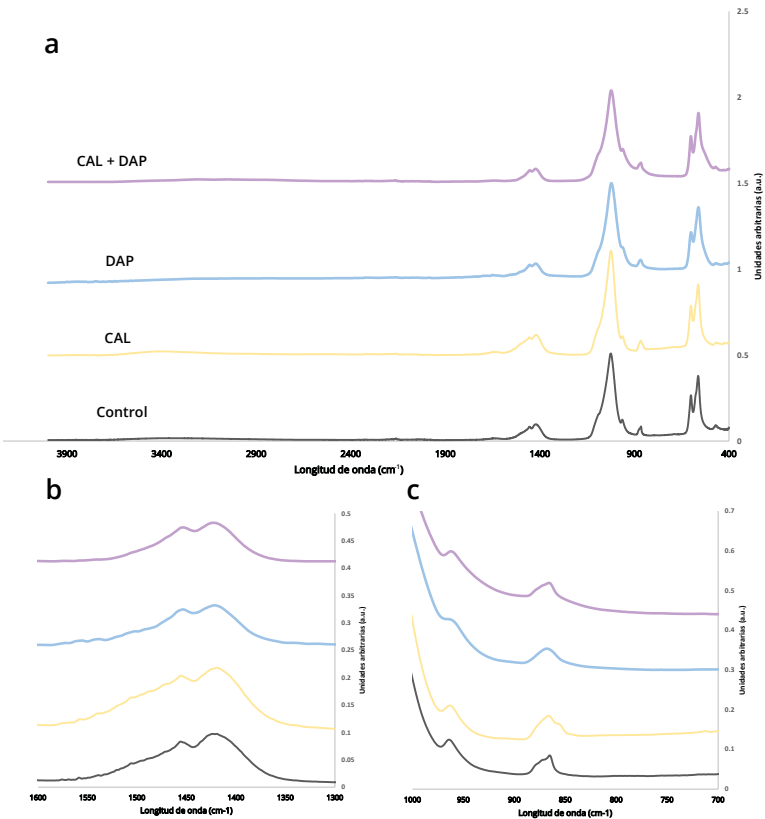


Figura 8. 8 .Espectros FTIR-ATR de los tratamientos a) rango de 4000-400 cm⁻¹ b) rango de 1600-1300 cm-1 c) rango de 1000 a 700 cm⁻¹

índices diagenético empleados en el capítulo 8 que se han trabajado para cada tratamiento. Están resumidos en la Tabla 8.4 y los *box plot* de cada índice se muestran en la Figura 8.9.

En la fracción orgánica, se ha observado una cantidad mínima de colágeno. Sin embargo, se observan diferencias entre algunos tratamientos, especialmente en las muestras de CAL. Tanto el índice de Amida I / PO₄ como el porcentaje de colágeno (wt%) presentan valores más altos que la muestra control. Todos los demás tratamientos muestran una tendencia similar, aunque no muy significativa. Esto no debe confundirse con un aumento de la materia orgánica, sino que la señal de los carbonatos está modificando esta región.

En cuanto a la fracción inorgánica, se observan diferencias según el producto utilizado en la consolidación. La relaciónCO₃²⁻/PO₄³⁻ varía dependiendo de si se están formando carbonatos cálcicos o productos de fosfato. Con las muestras de CAL, este índice aumenta, al igual que en el tratamiento de CAL+DAP. Sin embargo, con las muestras de DAP, donde la cantidad de fosfato aumenta, este índice se reduce en comparación con la muestra control.

	Fracción orgánica				Fracción Inorgánica					
	Amida I/PO ₄	N (wt%)	Collageno (wt%)	CO ₃ /PO ₄	CAL/PO ₄	CAL (wt%)	IRSF	FWHM	BPI (1415/605)	API (1540/605)
CO	0.007	0.46	2.52	0.22	0.00	1.61	4.68	61.75	0.58	0.13
CAL	0.012	0.55	3.00	0.29	0.01	6.99	4.14	72.06	0.49	0.20
DAP	0.006	0.42	2.32	0.18	0.00	2.82	5.16	66.94	0.53	0.14
CAL+DAP	0.007	0.46	2.51	0.26	0.01	7.77	4.09	76.19	0.50	0.04

Tabla 8.4. Datos del análisis de los espectros FTIR-ATR relacionados con la fracción orgánica e inorgánica de los diferentes tratamientos: CaLoSil (CAL), Diamonio de hidrogeno fosfato (DAP) y el conjunto de ambos productos (CAL+DAP)

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

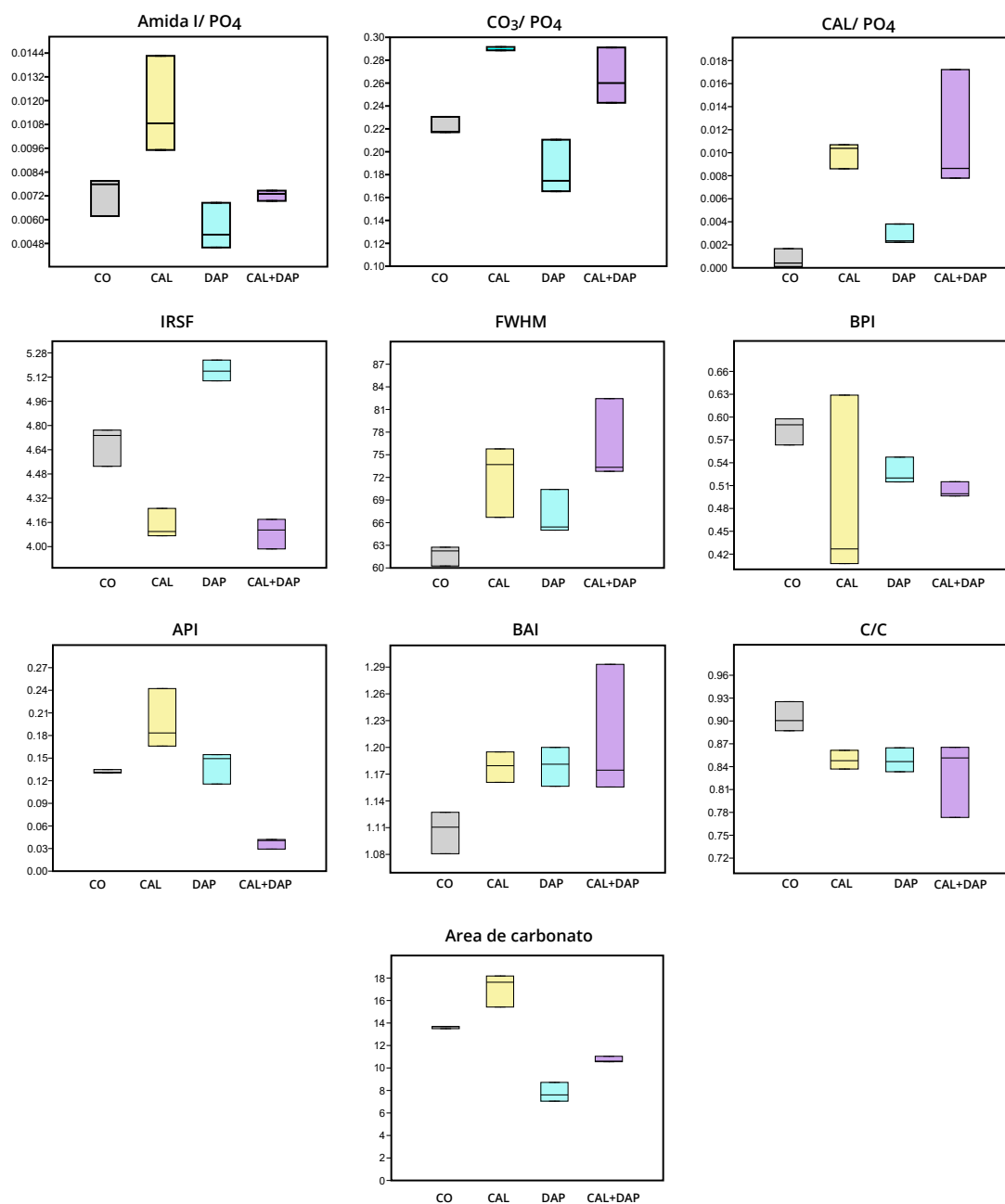


Figura 8.9 .Representación de los índices diagenéticos de las muestras sin tratar y con cada tratamiento: CAL, DAP y CAL+DAP.

El porcentaje de calcita se ha calculado a partir de la relación entre el pico a 712 cm⁻¹ y el de PO₄, y presenta la misma tendencia que el índice anterior. Tanto las muestras de CAL como las de CAL+DAP muestran un aumento en la cantidad de calcita, llegando a un 1,61% y casi un 7,77% respectivamente (en peso). Si el límite de detección es del 2,5%, se puede decir que estas muestras superan ampliamente ese límite, mientras que el porcentaje de la muestra control está por debajo del mismo. En el caso del DAP, como no se aporta ninguna cantidad de fosfatos, el porcentaje no se incrementa significativamente en comparación con los tratamientos anteriores.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Por otro lado, al analizar las bandas de los fosfatos mediante el IRSF, se observa que las muestras de DAP tienen un valor superior a 5. Sin embargo, en los dos tratamientos realizados con CaLoSil®, el valor de IRSF es inferior al de la muestra control. Podemos decir que el aumento de este índice está relacionado con la formación de fosfatos como sucede con el tratamiento DAP.

El FWHM (ancho a media altura) de la banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ aparece como un índice que se relaciona indirectamente con el IRSF anterior. Cuanto menor sea el valor de IRSF, mayor será el valor de FWHM. De esta manera, se observa que las muestras de CAL y CAL+DAP presentan un FWHM superior a 70, mientras que la muestra de DAP no alcanza los 67.

También se han calculado índices relacionados con los tipos de carbonatos para estos tratamientos. Tanto el BPI como el API muestran cambios en todos los tratamientos. El BPI disminuye en todos los tratamientos, lo cual está relacionado con un cambio en los carbonatos de tipo B. Los tratamientos con las nanocales presentan una disminución más pronunciada en este índice, mientras que en el tratamiento con DAP esta disminución no es tan marcada.

Por otro lado, el índice API sí experimenta cambios en comparación con el índice anterior. La muestra de CAL muestra el mayor aumento en el índice API, lo que indica que este tratamiento aporta un mayor porcentaje de carbonatos de tipo A. En cambio, las muestras de DAP no experimentan cambios significativos en comparación con la muestra control. En el caso de la muestra CAL+DAP, este índice disminuye a pesar de que se utilizan las nanocales en el tratamiento. Esto puede deberse a que el carbonato cálcico reacciona con el DAP, lo que disminuye el contenido de carbonato en la muestra.

Si observamos los índices extraídos a través del ajuste de áreas y de las bandas de los espectros derivados, en líneas generales, se ven resultados que se relacionaría con los anteriores. Se puede resumir en la Tabla 8.5 y Figura 8.10.

El índice que revisaría el grado de mineralización ($\text{PO}_4/\text{Amida I}$) de un hueso actual o cualquier otro material óseo muestra diferencias visibles entre los tratamientos. La muestra CAL presenta unos valores mucho menores con respecto a la muestra sin tratamiento, mientras que el tratamiento DAP presenta un aumento de este índice indicando esta introducción de fosfato. Y el tratamiento de CAL+DAP tiene una tendencia de aumento, aunque los valores son cercanos a los de la muestra control.

En cuanto a los datos de carbonatos (Min CO_3_{870} , Min CO_3_{1415}), todos los índices presentan un ligero aumento con el tratamiento de nanocales, una disminución en la muestra con DAP y unos datos similares al control en las muestras de CAL+DAP.

El índice de cristalinidad, en este caso de las frecuencias 1030 con respecto a la 1020 sigue unos patrones similares al IRSF, ya que se produce una disminución con la muestra de CAL, un aumento con DAP y un ligero aumento con el tratamiento CAL+DAP.

	Amida I (Suma)	$\text{PO}_4/\text{Amida I}$	MinCO_3_{870}	MinCO_3_{1415}	$\text{CO}_3_{1415}/\text{Amida I}$	$\text{CO}_3_{1450}/\text{CO}_3_{1415}$	$\text{CO}_3_{870}/\text{CO}_3_{1415}$	$\text{CI } 1020/1030$
CO	0.83	63.76	0.05	0.14	8.66	1.08	0.35	1.23
CAL	1.07	46.09	0.06	0.15	7.06	0.93	0.41	1.09
DAP	0.71	102.03	0.02	0.09	8.81	1.13	0.22	1.71
CAL+DAP	0.61	67.63	0.03	0.11	7.50	1.14	0.31	1.32
CAL+DAP+Ac	0.73	48.78	0.05	0.12	5.76	1.20	0.38	1.49

Tabla 8.5. Índices calculado de los espectros del FTIR teniendo en cuenta las áreas de las bandas.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

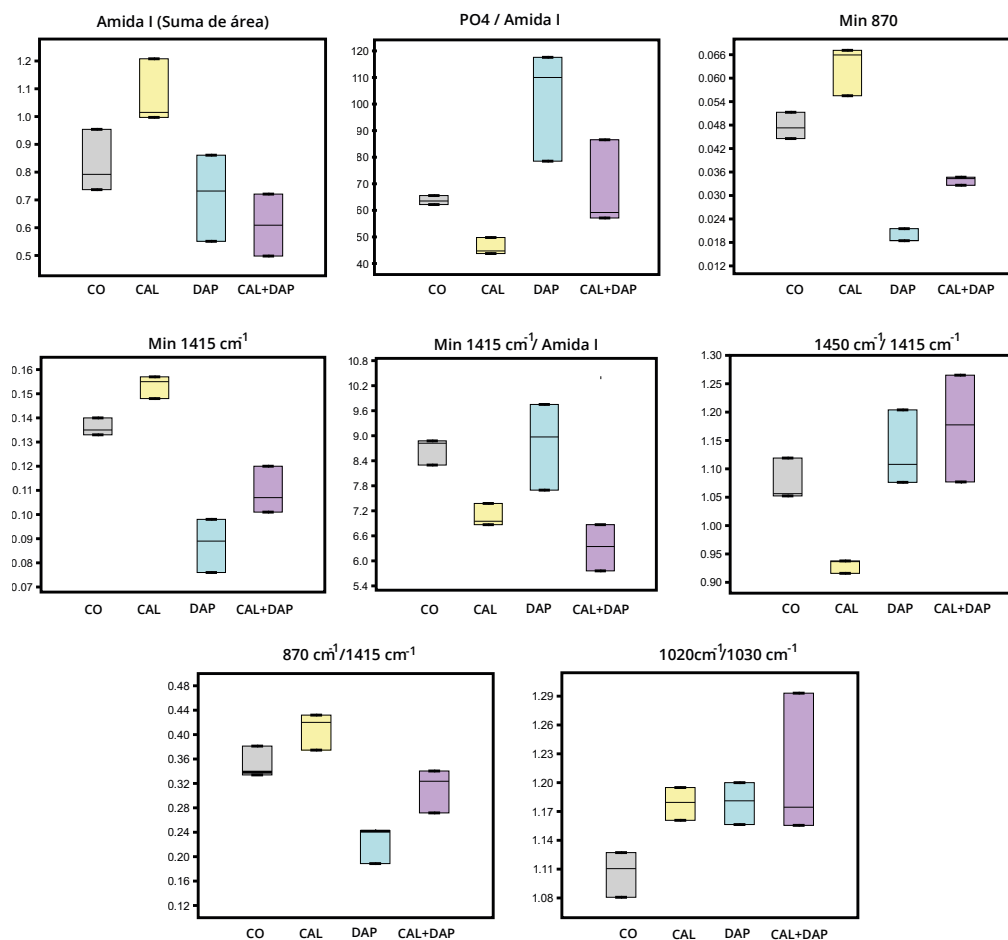


Figura 8. 10. Representación de los índices diagenético de las muestras sin tratar y con cada tratamiento: CAL, DAP y CAL+DAP.

b. Difracción de rayos x (DRX)

Los análisis de DRX en las muestras consolidadas con los diferentes productos están resumidas en varias tablas (Tabla 8.6 y Tabla 8.7).

En el capítulo 6, se pudo determinar a través de los datos de la unidad de celda de las muestras de la Boella que estas se correspondían más con la fluorapatita como mineral inorgánico principal del hueso. Por lo tanto, se realizó la cuantificación de este componente utilizando una muestra de referencia de fluorapatita.

En cuanto a la fase de carbonato cálcico, se realizó una cuantificación utilizando la calcita, ya que se observó un incremento en el índice de calcita a través del FTIR-ATR. Sin embargo, no se observó un aumento en este polimorfo en particular. Por esta razón, se realizó un segundo análisis utilizando otro polimorfo, la vaterita, ya que parecía ajustarse mejor al patrón observado.

En general en todas las muestras el componente principal es la fluorapatita, aunque es en las muestras no tratadas cuyo porcentaje es el más alto (por encima del 80%). En el resto de las muestras

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

	% Fases mienralógicas				R expected	R profile	Agreement Index		Weighted D-statistics	Goodness of Fit
	Fluorapatita	Calcita	Alumina	Amorfa			Weighted R profile	D-statistics		
CO	83,4	0,2	10	6,3	4,90	6,67	8,93	0,77	1783,23	3,33
CO	84,4	0,3	10	5,3	4,92	6,43	8,71	0,77	1731,03	3,13
CO	83,6	0,2	10	6,2	4,90	6,69	8,93	0,77	1775,51	3,32
CAL	64,2	0,2	10	25,7	4,86	6,57	8,95	0,74	1495,26	3,38
CAL	63,4	0,2	10	26,4	4,86	6,68	9,03	0,76	1588,78	3,45
CAL	55,1	0,2	10	34,7	4,87	6,73	9,25	0,74	1467,29	3,62
DAP	66,4	0,3	10	23,3	4,73	6,50	8,94	0,73	1656,78	3,58
DAP	72	0,3	10	17,8	4,76	6,89	9,59	0,60	1239,03	4,06
DAP	66,7	0,3	10	23	4,76	7,02	9,77	0,56	1175,18	4,20
CAL+DAP	68,4	0,3	10	21,3	4,83	6,73	8,76	0,74	1616,90	3,28
CAL+DAP	67,9	0,2	10	21,9	4,82	6,39	8,40	0,81	1860,68	3,04
CAL+DAP	67,1	0,2	10	22,7	4,83	6,73	8,76	0,73	1612,38	3,28

Tabla 8.6. Datos de la cuantificación Rietveld, con a Calcita como polimorfo de carbonato cálcico

	% Fases mienralógicas				R expected	R profile	Agreement Index		Weighted D-statistics	Goodness of Fit
	Fluorapatita	Vaterita	Alumina	Amorfa			Weighted R profile	D-statistics		
CO	82.8	0.1	10	7.2	4.87273	6.9649	9.06569	0.6862	1607.822	3.46143
CO	82.2	8	10	0.2	4.896	6.71652	8.9486	0.76586	1749.973	3.34063
CO	83.5	0.4	10	6.2	4.9195	6.51107	8.71121	0.76271	1709.554	3.13556
CAL	54.4	5.7	10	29.9	4.86533	6.78471	9.23512	0.71421	1424.098	3.60296
CAL	63	3	10	23	4.72903	6.44937	8.79064	0.69856	1649.958	3.4554
CAL	61.9	13.8	10	14.3	4.86236	6.53003	8.74854	0.76492	1528.885	3.23726
DAP	65.9	8.7	10	15.4	4.72903	6.44937	8.79064	0.69856	1649.958	3.4554
DAP	66.4	1	10	22.6	4.72903	6.44937	8.79064	0.69856	1649.958	3.4554
DAP	66.2	1	10	22.7	4.76126	7.05585	9.62185	0.60319	1228.689	4.08389
CAL+DAP	68.6	0.3	10	21.3	4.83666	6.61903	8.55207	0.80688	1839.306	3.12645
CAL+DAP	67.8	0.2	10	22.1	4.82225	6.38976	8.41433	0.81839	1859.654	3.04467
CAL+DAP	66.7	10.5	10	12.9	4.83347	6.80101	8.76003	0.6835	1558.23	3.28468

Tabla 8.7 Datos de la cuantificación Rietveld, con a Vaterita como polimorfo de carbonato cálcico

ya tratadas este porcentaje descende.

En el caso de las muestras de CAL, se observa una disminución en el porcentaje de fluorapatita en comparación con el componente amorfo, que parece aumentar. En cuanto a la cuantificación con vaterita, parece haber un aumento en esta fase.

Las muestras de DAP también presentan una disminución en el porcentaje de fluorapatita en comparación con la composición amorfa. Si que en una de las muestras se observa un mayor aumento de Vaterita.

Y las muestras de CAL+DAP en algún caso hay también un aumento de la fase de carbonato cálcico, aunque en las demás no hay un aumento de estas fases. Esto se puede relacionar con los datos de FTIR-ATR, en el que los índices de carbonato tampoco aumentan con este tratamiento. Y como en las anteriores la composición amorfa aumenta.

c. Termogravimetría (TG-DSC)

Esta técnica analítica ha revelado diferencias entre las muestras, como se puede observar en la Figura 10.11. En primer lugar, las muestras control muestran dos curvas distintas. La primera curva se encuentra en el rango de temperatura de 0-200°C y corresponde a la deshidratación del agua presente en la muestra. La segunda curva se encuentra por encima de los 600°C y corresponde a la parte mineral del hueso, especialmente a la zona de apatita carbonatada.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

La muestra de CAL presenta la primera curva de deshidratación en el rango de 0-200°C, pero la curva principal se encuentra en los 600°C, lo cual corresponde a la calcinación del carbonato cálcico que se ha formado después de la consolidación con nanocales. Se observa un descenso del 4,8% y 5,4% en este carbonato cálcico, que no está presente en la muestra control.

En la muestra DAP, se observa una curva inicial en 200°C que no es tan pronunciada en las demás muestras. Esto puede ser atribuido a residuos del propio producto de fosfato, del cual se ha calculado una pérdida de masa del 2,8%. Después de esta curva, se observa una línea principal de pérdida de peso sin una curva drástica en la zona de 600°C.

En la muestra que combina la consolidación con nanocales y el producto de fosfato, no se observan curvas tan marcadas como en las otras muestras. Sin embargo, se pueden distinguir ligeras curvas en la temperatura de 200°C y en la zona de 600°C, las cuales corresponden tanto a la consolidación de CAL como a DAP. Sin embargo, al combinarse, estas curvas se suavizan.

8.2.4. Propiedades mecánicas

a. Dureza (Leeb)

Los resultados de los ensayos de dureza se recogen en la Tabla 8. 8. Hay un gran incremento con la muestra de nanocales, como ya se ha visto en (Díaz-Cortés et al. 2022b). Ahora bien, con el tratamiento de DAP se consigue un incremento no tan marcado como la consolidación de las nanocales. Y la consolidación con CaLoSil ® y DAP se consigue una dureza mayor que con el DAP por sí solo pero menor que el de las muestras CAL.

A esas mismas muestras se les hizo un tratamiento con Paraloid B72 y los datos de dureza dieron un resultado que llegaba a superar 300 de dureza (HL).

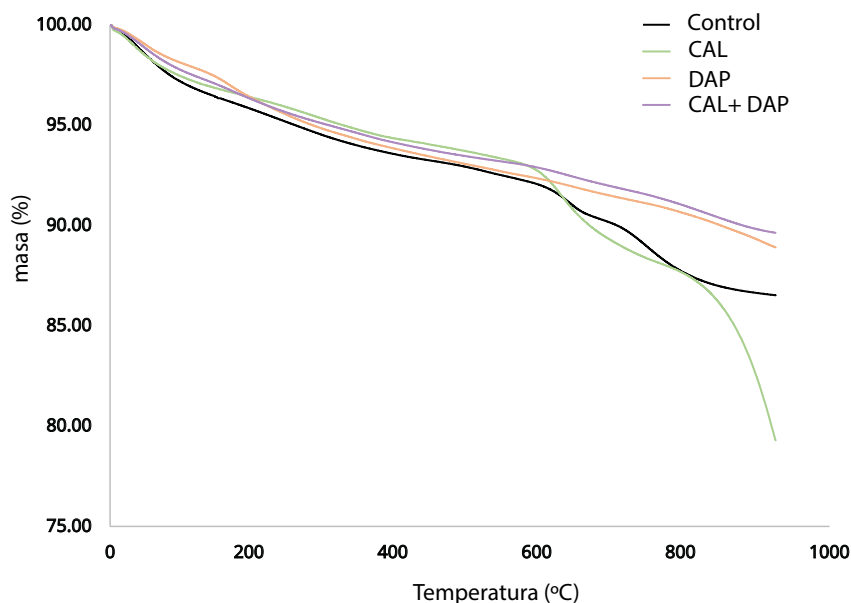


Figura 8. 11. Gráfico TG con cada tratamiento: CAL, DAP y CAL+DAP.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

	Dureza (HLD)*	Incremento de dureza (%)
CO	253 (±27)	
CAL	331.8 (±23.78)	78.8
DAP	273.3 (±20.88)	20.3
CAL + DAP	290.2 (±15.80)	37.2
PB72	312.7 (±14.50)	59.7

*Media= 5

Tabla 8.8. Datos de dureza Leeb de la muestra control (CO), CAL, DAP , CAL+DAP y PB72

b. Flexión y compresión

Lo resultados de la resistencia a la flexión se resumen en la Tabla 8.9 y en la Figura 8.21, se muestran los gráficos que comparan las muestras no tratadas con las consolidadas.

En el caso de la resistencia máxima a la flexión (σ), tanto en los datos calculados por la máquina como los obtenidos según la norma UNE EN 1015-11, por lo general, las muestras tratadas presentan valores mayores que las no tratadas. Sin embargo, los datos obtenidos según la norma española tienen una desviación estándar más baja, lo que los hace más precisos. En este sentido, el valor más alto se encuentra en las muestras de DAP, seguido de las de CAL y luego las de CAL+DAP.

En cuanto al módulo elástico (Ef), ocurre lo mismo que con el dato anterior, todas las muestras consolidadas presentan valores más altos. En el caso de los datos calculados según las normas, estos muestran desviaciones más bajas, y en este caso son las muestras de CAL las que tienen los valores más altos de resistencia a la deformación, seguidas de las muestras de DAP y CAL+DAP.

El límite de esfuerzo y deformación también aumenta con las consolidaciones de tal manera que después del tratamiento las muestras aguantan más la deformación hacia el comportamiento plástico. De nuevo se observa una desviación estándar muy alta en los datos sacados por la propia maquina y menos en los datos calculados por la norma (Anexo II). Así que, teniendo en cuenta estos últimos se observa que las muestras de CAL tienen valores más altos con respecto a la muestra control, seguidos de DAP y del CAL+DAP.

En el caso de los datos de compresión, estos están resumidos en la Tabla 8.10. En este caso, ocurre lo contrario que con los datos de flexión, ya que los datos obtenidos de la máquina presentan una desviación estándar menor que los datos calculados (Ver Anexo II).

Las Figuras 8.13 corresponden a los datos extraídos del ensayo de compresión. La resistencia a la compresión también es más alta en las muestras consolidadas. En primer lugar, las muestras de CAL

		CO	CAL	DAP	CAL+DAP
Resistencia a la flexión (σ)	Media	0.83	4.22	4.55	1.31
	D.E.	0.38	2.28	3.19	0.80
	COV(%)	46.40	53.88	70.02	61.30
Módulo elástico (Ef)	Media	7.39	50.75	38.31	32.21
	D.E.	1.72	24.38	8.64	14.06
	COV(%)	23.20	48.04	22.54	43.66
Límite de tensión (cambio de región)	Media	0.02	1.08	0.83	0.64
	D.E.	0.00	0.29	0.04	0.22
	COV(%)	25.51	27.42	5.25	34.80
Límite de deformación (cambio de región)	Media	0.03	0.06	0.07	0.05
	D.E.	0.01	0.02	0.05	0.01
	COV(%)	42.04	33.33	66.24	15.79

Tabla 8.9. Datos del ensayo de flexión extraídos a través de la norma UNE EN 1015-11 de cada tratamiento, exponiendo la media y la variación que presentan los resultados.

Evaluación de la síntesis de hidroxiapatita como consolidante en hueso

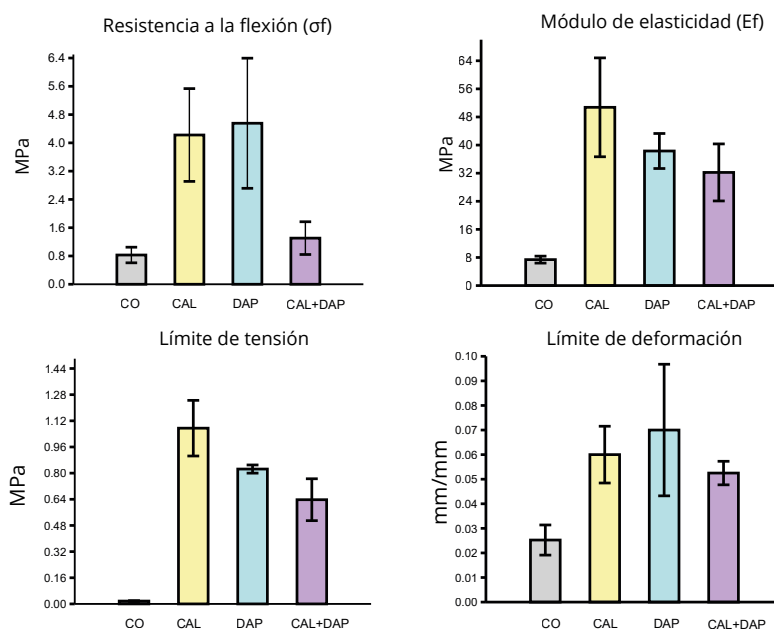


Figura 8. 12. Gráficos de barra de los ensayos de flexión en tres puntos: Resistencia a la flexión, Módulo elástico, límite de tensión y límite de deformación. Calculados de acuerdo con la norma UNE- UNE EN 1015-11.

presentan el valor más alto, mientras que las muestras de DAP tienen valores más bajos, seguidas de las muestras de CAL+DAP.

El valor máximo de compresión (σ_c), que también se ha calculado, indica un aumento después de los tratamientos de consolidación. En este caso, se repite que las muestras de CAL logran casi el doble de resistencia que las muestras no tratadas. Además, las muestras de CAL+DAP muestran una mayor resistencia a la compresión que las muestras consolidadas solo con DAP.

		CO	CAL	DAP	CAL+DAP
Resistencia a la compresión (σ)	Media	1.86	4.22	3.01	2.17
	D.E.	0.75	2.28	0.66	1.22
	COV(%)	40.14	53.88	21.85	55.96
Módulo de elasticidad (E_c)	Media	131.31	102.35	34.41	158.59
	D.E.	147.10	78.68	15.53	106.54
	COV(%)	112.03	76.87	45.13	67.18
Límite de tensión (cambio de región)	Media	1.20	1.08	0.65	0.70
	D.E.	0.35	0.29	0.21	0.25
	COV(%)	29.31	27.42	31.72	36.42
Límite de deformación (cambio de)	Media	0.06	0.06	0.09	0.06
	D.E.	0.10	0.02	0.08	0.10
	COV(%)	150.31	33.33	87.53	156.49
Toughness	Media	0.19	0.14	0.20	0.06
	D.E.	0.12	0.07	0.06	0.05
	COV(%)	62.92	46.83	30.41	80.04

Tabla 8.10. Datos del ensayo de compresión de los diferentes tratamientos de consolidación.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

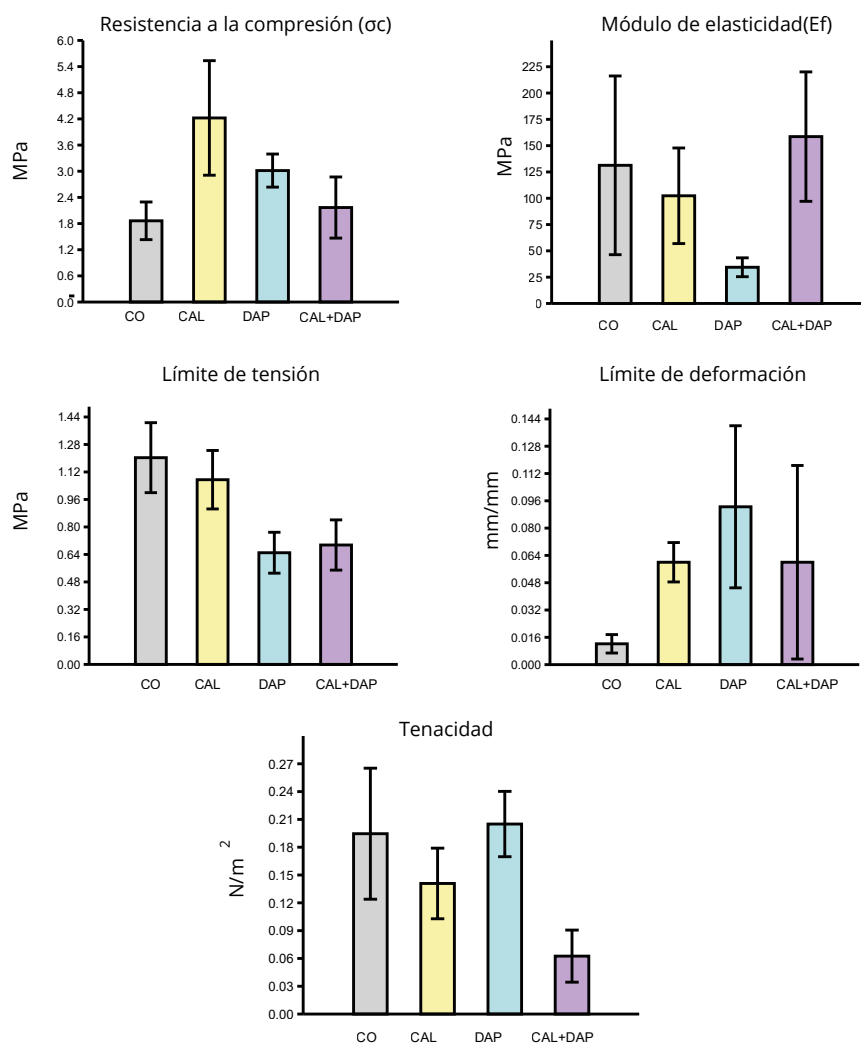


Figura 8. 13. Gráficos de barra de los valores del ensayo de compresión. Comparación con los diferentes tratamientos.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

CONSOLIDANDO HUESOS: EVALUACIÓN DE LA EFICACIA EN HUESOS ARQUEOLÓGICOS PLEISTOCENOS

Andrea Díaz Cortés

9. Discusión

9.1. Diagnóstico del estado de conservación a través del estudio de fosildiagénesis

Hemos presentado los resultados del estudio fosildiagénico de los restos del Barranc de la Boella, los cuales nos han proporcionado información sobre el estado de conservación de este material. En secciones anteriores, hemos destacado la pobre preservación de estos restos y la necesidad de llevar a cabo su consolidación. Sin embargo, no hemos realizado la extrapolación a otros restos arqueológicos y paleontológicos según la preservación. Para iniciar la discusión de los resultados obtenidos, abordaremos la microestructura y las características fisicoquímicas. Posteriormente, analizaremos la relación de todos estos resultados en relación con otros huesos y justificaremos por qué estas muestras son ideales para evaluar los tratamientos de consolidación.

9.1.1. Microestructura

La microestructura ha sido evaluada a través del estudio histológico y la porosimetría de intrusión de mercurio (MIP). Hemos observado que las láminas histológicas del Barranc de la Boella presentan un estado de conservación bastante deficiente. La pérdida de birrefringencia indica que las fibras de colágeno-bioapatita están experimentando modificaciones y que su orientación se está alterando. Esta alteración es mucho más pronunciada en estas láminas en comparación con otros tipos de muestras. A modo de comparación, podemos observar las láminas obtenidas de las muestras de la Cueva Fantasma, donde se aprecia una mayor densidad material y no se observa una pérdida significativa de birrefringencia.

En el Barranc de la Boella, se ha observado la presencia de nebulosas negras que se atribuyen a un ataque microbiano. Estos indicadores son comunes en muestras alteradas, como se ha documentado en estudios previos. Jans (2005) ha mostrado imágenes de láminas histológicas de fémur de caballo y humano que presentan zonas oscuras similares a las que hemos descrito, y las ha relacionado con un ataque microbiano. Estas zonas oscuras se categorizan como túneles “budded”, que se vuelven

negros debido a la retención de aire durante el proceso de encapsulación.

Las observaciones realizadas con ESEM en las láminas histológicas brindan información adicional sobre esta morfología. Al comparar las muestras del Barranc de la Boella con las de Cueva Fantasma, se evidencia una clara diferencia en la alteración microbiana (Figura 9.1). En las láminas de Cueva Fantasma, no se observa una expansión de los tipos de túneles descritos en las muestras del Barranc de la Boella. Estos túneles, con zonas de mineralización más elevada, son indicativos de la alteración microbiana y se mencionan en referencia a la bioerosión. En general, en las muestras de Cueva Fantasma no se observan estas alteraciones de manera generalizada. De hecho, en estas láminas se pueden apreciar claramente las estructuras histológicas, lo que indica procesos diagenéticos diferentes entre los yacimientos. Por lo tanto, mientras que el Barranc de la Boella tiene un índice de alteración microbiana (OHI) de 1, en el caso de la lámina de Cueva Fantasma este índice aumentaría a 4. Esto se justifica por la conservación de las estructuras histológicas como las osteonas.

Las láminas histológicas también permiten observar áreas específicas, como los rellenos que se producen en los canales de Harvers o en los poros dejados por la pérdida de colágeno y los túneles microbianos. En el caso del Barranc de la Boella, hemos observado inclusiones de hierro de manera más generalizada, las cuales luego hemos confirmado mediante análisis elemental ICP-OES. Este

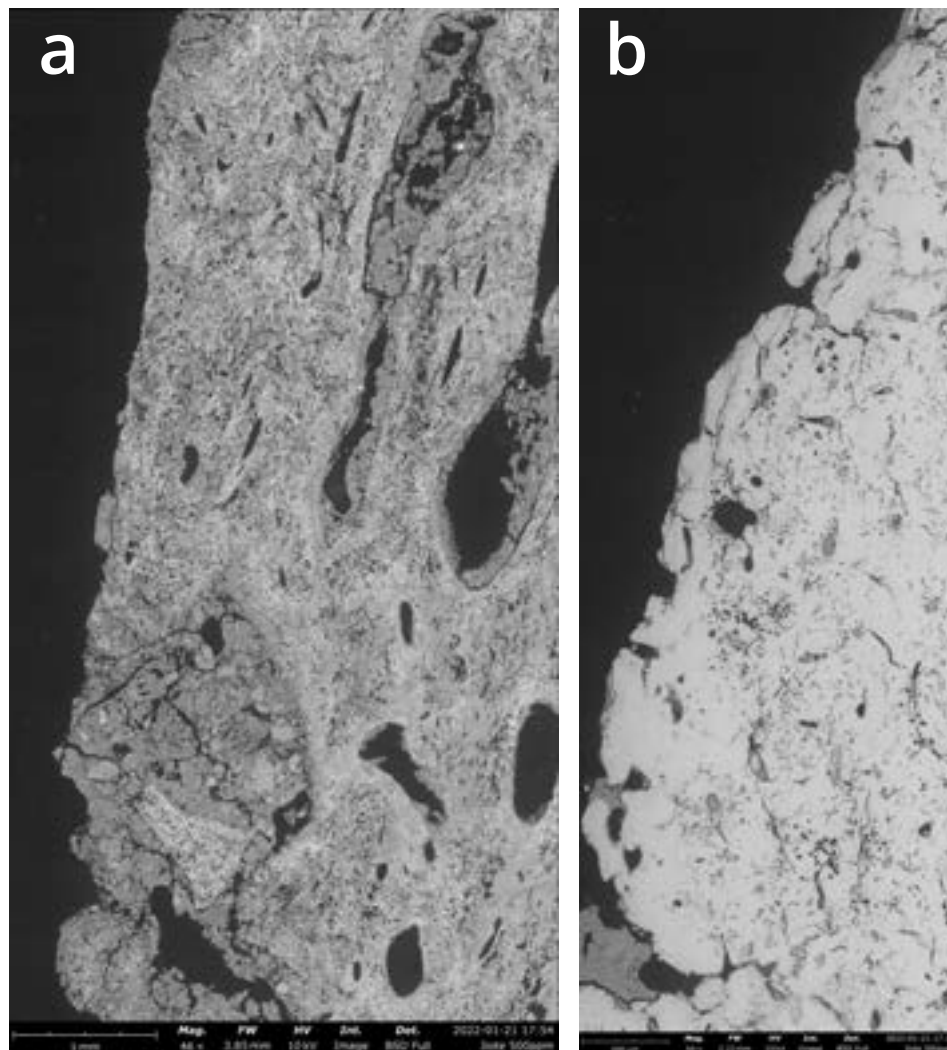


Figura 9. 1. Laminas delgadas observadas mediante ESEM. a) Muestra del Barranc de la Boella b) Muestra de Cueva Fantasma.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

tipo de residuos lo hemos visto en Hollund (2007, p. 134) se observan láminas histológicas con inclusiones de residuos de hierro y manganeso. Estas áreas se describen como nódulos de color naranja, similar al que encontramos en nuestras muestras

Las láminas histológicas se han utilizado en otros estudios sobre la preservación de huesos, tanto en el ámbito médico como en la medicina forense. También se han empleado en trabajos de estudio paleontológico para determinar especies, edades y patrones de crecimiento en muestras fósiles. Sin embargo, su uso en huesos arqueológicos ha sido menos frecuente. Dentro del marco del Proyecto Europeo *Degradation of Bone as an Indicator in the Deterioration of the European Archaeological Property project funded by the EU (ENV4-CT98-0712)*, se llevó a cabo una tesis dedicada exclusivamente al diagnóstico del estado de preservación de huesos arqueológicos de yacimientos en Suecia, Países Bajos, Inglaterra e Italia (Jans et al. 2002, 2004; Jans 2005). Los trabajos de esta tesis y los artículos adjuntos ayudan a comparar nuestras láminas e identificar estos indicadores de destrucción microestructural. Este fue un punto inicial para el desarrollo de otros trabajos, que nos han aportado la suficiente solidez como para saber interpretar nuestras láminas y detectar la presencia de la acción de las bacterias en el interior del hueso. Los túneles formados por bacterias rodeados por zonas hipermineralizadas se pueden ver en (Jackes 2001; Turner-Walker et al. 2002; Turner-Walker y Jans 2008, p. 18; Dal Sasso et al. 2014; Fernández-Jalvo y Andrews 2016; Turner-Walker 2019).

Uno de los principales objetivos de estos estudios es establecer una relación entre las condiciones de enterramiento y la preservación observada en las láminas histológicas. Los autores que han trabajado en este tipo de estudios han intentado vincular este estado de conservación con las condiciones de enterramiento. En un principio, esta información puede parecer más relevante en el ámbito de la tafonomía, y se considera útil para la investigación arqueológica. Sin embargo, hemos demostrado que para la diagnosis del estado de conservación de huesos puede ser una herramienta muy útil.

Las alteraciones por bioerosión se ha relacionado con los estadios más tempranos de la tafonomía, sobre todo con la fase bioestratinómica, cuyo principal objetivo que han tenido los estudios de láminas es identificar el agente que ha provocado esa porosidad es patente en la bibliografía (Brönnimann et al. 2018). Algunos autores han relacionado la presencia de hongos con condiciones de alta humedad o incluso inundación, así como con ambientes anóxicos (Brönnimann et al. 2018; Turner-Walker 2019). Por otro lado, se ha observado que la presencia de bacterias está relacionada con el estado de alteración de los tejidos óseos en las primeras etapas diagenética (Jans et al. 2004; Jans 2005). Estos estudios han observado diferencias en la destrucción microbiana entre huesos animales y humanos, lo que se ha relacionado con la presencia o ausencia de tejidos blandos durante el enterramiento (Piepenbrink 1986; Grupe y Piepenbrink 1989; Nielsen-Marsh y Hedges 2000b; Jans et al. 2004; Jans 2005; Hollund 2007; Hollund et al. 2012, 2018; Pankowská et al. 2022). Por lo tanto, estos autores destacan la utilidad de estos estudios para comprender los estadios iniciales al depósito del hueso y su preservación en condiciones de enterramiento específicas, ya sea debido a la desarticulación de la carne o a la preservación en ambientes cerrados (como tumbas de madera o piedra). El grado de alteración también puede variar según la edad del individuo, la región anatómica y el tipo de tejido histológico, lo que demuestra que la variabilidad a nivel microscópico es mucho mayor que a nivel macroscópico.

Mediante la observación a altos aumentos, es posible detectar la pérdida de las estructuras que componen el hueso, así como evaluar cualitativamente la degradación de la parte orgánica. La utilización de microscopía electrónica de barrido ha permitido identificar con mayor precisión túneles de diámetros realmente pequeños (2-8 μm), los cuales han resultado ser la forma predominante de erosión en las láminas del Barranc de la Boella. Esta tecnología ha mejorado nuestra capacidad para identificar y caracterizar estos túneles de manera más precisa.

Es importante destacar algunos inconvenientes asociados al uso de la técnica de análisis histológico

en huesos arqueológicos. En primer lugar, esta técnica es destructiva, lo que limita el número de láminas que se pueden obtener de una muestra de hueso. Además, el proceso de preparación de las láminas requiere que el hueso tenga cierta resistencia en los cortes, así como la utilización de resinas de encapsulamiento, como las resinas epoxi, que endurecen y generan un aumento de la temperatura. Estos requisitos limitan la selección de muestras, especialmente en el caso de los huesos con un estado de conservación muy bajo, que se caracterizan por una alta descohesión estructural. De hecho, Jans (2005) menciona en su trabajo sobre el yacimiento Lovö, un cementerio ubicado en un bosque de la isla del lago Mälaren, Suecia, que la disponibilidad de muestras adecuadas para el análisis histológico era limitada debido al mal estado de conservación de los huesos. Huisman et al. (2017) también hacen referencia a este aspecto, señalando que los trabajos previos no utilizaron huesos con un nivel de deterioro alto. Este factor debe tenerse en cuenta al realizar el diagnóstico de huesos con un estado de conservación deficiente, como los que requieren consolidación, ya que los análisis histológicos pueden resultar incompatibles debido a la fragilidad de las muestras.

Es cierto que algunos indicadores de deterioro pueden presentar equifinalidad, lo que dificulta su interpretación precisa. Por ejemplo, el índice de craquelados, que consiste en la observación de fisuras y fracturas en los huesos, es útil para determinar su estado de preservación. Sin embargo, cuando el estado de conservación es bajo, existe el riesgo de que se produzcan craquelados durante el proceso de preparación de las muestras, lo que dificulta distinguir si estas fisuras son resultado del enterramiento original. Lo mismo ocurre con la bioerosión, como los túneles Wedl producidos por hongos, que pueden presentar características similares a los túneles generados por bacterias. La identificación precisa de los agentes de biodeterioro ha sido un desafío en las últimas dos décadas, ya que surgen preguntas sobre qué tipos de organismos están presentes, cuál es su origen, cuánto tiempo actúan y por qué afectan a ciertas partes del hueso y no a otras. Estas interrogantes fueron planteadas por Hedges (2002). Se han realizado estudios experimentales con el objetivo de responder a algunas de estas preguntas, pero aún no se ha logrado contrastar de manera concluyente la relación entre la bioerosión y la tafonomía temprana (Turner-Walker et al. 2022). Además, existe cierta subjetividad inherente al proceso de estudio, como la experiencia del investigador, la calidad del equipo utilizado y las características de preparación de las muestras (Huisman et al. 2017).

Los datos de Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP) también indican la alta porosidad presente en las muestras del Barranc de la Boella, así como la presencia de túneles con un tamaño medio que corresponde a ataques microbianos. Sin embargo, también se observa una gran cantidad de túneles con diámetros más pequeños, lo cual se relaciona con la pérdida de colágeno. Esta distribución de porosidad no se ha identificado en otros estudios que han utilizado MIP en muestras arqueológicas. Normalmente, los huesos arqueológicos analizados en estos estudios presentan una alteración caracterizada por un aumento en los poros tipo 'm' (8,5-0,1 μm) y poros tipo 's' (<0,1 μm) (Nielsen-Marsh y Hedges 1999; Smith et al. 2007b). Sin embargo, en las muestras del Barranc de la Boella se observa la contribución de ambos tipos de poros, lo que sugiere la presencia tanto de ataques microbianos como de hidrólisis acelerada del colágeno. Además, las áreas correspondientes a los poros tipo 'm' relacionados con los ataques microbianos presentan un rango de diámetro extendido en las muestras del Barranc de la Boella, llegando incluso hasta los 50 μm , lo cual podría estar relacionado con la disolución catastrófica del mineral. Esta ampliación de las categorías de poros tipo 'm' indica que el grado de porosidad de estos huesos es considerablemente mayor que en las muestras publicadas en estudios como Smith et al. (2007) o Nielsen Marsh et al. (2007). Esto también se refleja en el volumen de intrusión, que es mucho más alto en las muestras del Barranc de la Boella en comparación con las muestras de Azhok del Pleistoceno Medio presentadas en Smith et al. (2016), así como en las muestras de diferentes yacimientos europeos datadas entre 6000 BP y 200 BP presentadas en Smith (2007). Estos datos sugieren que la antigüedad puede contribuir a una mayor porosidad debido a la alteración. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, durante el proceso de fosilización, es común que los materiales pierdan colágeno pero que los poros se llenen con minerales o que se generen minerales secundarios en el interior del hueso (Smith et al. 2002). Un

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

ejemplo de esto se observa en la Unidad Vm de Azhok 1, la cual es la parte más antigua de la cueva. En esta unidad, no se detecta colágeno, pero la porosidad es mínima (promedio del 6%) y presenta altas densidades, lo cual el autor relaciona con huesos fósiles de dinosaurios. Por tanto, cuando se van produciendo las recristalizaciones y depósitos de minerales secundarios, que disminuyen la porosidad del hueso. Este no es el caso de las muestras del Barranc de la Boella, que aún siendo más antiguas que las muestras de Azhok presentan una porosidad muy alta.

Es cierto que en yacimientos más recientes que el Barranc de la Boella o las Cuevas de Azhok también se pueden encontrar porosidades bastante altas en los huesos. El estudio de Nielsen-Marsh y Hedges (1999), presenta datos de porosidad obtenidos a través de MIP en huesos de bóvidos anglosajones (siglos V-VI) encontrados en una llanura aluvial en Yarnton, Oxfordshire, Reino Unido, así como en huesos neolíticos excavados en un banco del Sena (Francia). Ambos gráficos muestran una distribución similar a la del Barranc de la Boella, con la presencia tanto de poros tipo 'm' como de poros tipo 's', y un volumen de intrusión similar. Por lo tanto, es posible encontrar huesos mucho más recientes que el Pleistoceno con porosidades muy altas. Esto indica que la presencia de alta porosidad no está necesariamente limitada a huesos antiguos, sino que puede estar influenciada por otros factores como las condiciones de enterramiento, la composición química del suelo, la exposición a la humedad, entre otros. Es importante considerar estos factores adicionales al interpretar los datos de porosidad en los huesos arqueológicos.

En cuanto a los poros tipo 's', hemos observado que también hay una alta contribución de estos poros en las muestras de la Boella, y están relacionados con la pérdida de colágeno. Sin embargo, notamos una diferencia entre la curva de la primera muestra, que es mucho más estrecha que las curvas de las otras dos muestras. Smith et al. (2016) señala que la presencia de más poros tipo 's' no solo se relaciona con la pérdida de colágeno, sino que también puede corresponder a la infiltración de minerales externos. Cuando los poros quedan expuestos debido a la pérdida de colágeno, es posible que se llenen con los componentes minerales presentes en el entorno de enterramiento. Esta infiltración de minerales se ha observado en las láminas histológicas, donde se han encontrado depósitos minerales dentro del hueso.

La diferencia en la amplitud de la curva de los poros tipo 's' entre las muestras puede deberse a la variabilidad en la forma en que los minerales se infiltran en los poros expuestos. Factores como la composición química del suelo, la disponibilidad de minerales en el entorno y las condiciones de enterramiento pueden influir en la cantidad y en la forma en que los poros se llenan con minerales. Esta variabilidad en la infiltración de minerales podría explicar la diferencia en la distribución de los poros tipo 's' observada en las muestras de la Boella.

Con respecto a la densidad, es común que en las muestras arqueológicas la densidad real disminuya y la densidad aparente aumente (Smith et al. 2016). Sin embargo, para realizar una comparación precisa, es necesario utilizar huesos modernos o bien preservados como referencia, como se menciona en Smith (2007).

Según los datos de muestras de hueso moderno, se ha observado una densidad real promedio de 1.9 g/ml y una densidad aparente de 2.1 g/ml. En el caso de las muestras del Barranc de la Boella, se sigue esta tendencia, con una disminución promedio de la densidad real a 1.2 g/ml y un aumento en la densidad aparente a 2 g/ml. Aunque la tendencia se cumple, al comparar estos resultados con los obtenidos de las cuevas de Azhok, se observa que la densidad aparente de estas últimas muestras aumenta en una proporción mayor. En el nivel de Azhok 1, la densidad aparente puede llegar a alcanzar valores entre 2.20-2.5 g/ml. Estos resultados indican que no se está produciendo un incremento significativo en la densidad de las muestras del Barranc de la Boella.

Después de discutir las dos técnicas anteriores, es importante destacar que las características

microestructurales deben ser analizadas en conjunto (Jans et al. 2002, 2004; Turner-Walker et al. 2002; Nielsen-Marsh et al. 2007; Smith et al. 2007a). La porosidad es una de las propiedades más relevantes en el estudio de la diagénesis. No solo es indicativa de una baja preservación, sino que un material altamente poroso presenta una mayor área de reacción frente a las condiciones ambientales, lo que lo hace más vulnerable a los agentes de degradación. Ambas técnicas (Análisis histológico y MIP) nos indican que ha habido una acción significativa de bacterias que han contribuido a la porosidad, así como la alteración del colágeno evidenciada por la pérdida de birrefringencia y la presencia de poros tipo 's'. Además, estos autores relacionan directamente estas características con las condiciones de enterramiento.

Factores como el pH y las condiciones hidrológicas se vinculan directamente con el aumento de la porosidad. La fluctuación hidrológica ha sido reconocida como uno de los principales factores que influyen en la diagénesis (Hedges y Millard 1995; Nielsen-Marsh y Hedges 2000b). Especialmente, se enfocan en que las condiciones más perjudiciales son aquellas en las que hay una constante renovación de agua que introduce agentes oxidantes y sales al medio (Williams y Oostrom 2000). Esto está completamente relacionado con la preservación que se observa en las muestras del Barranco de la Boella, ya que originalmente era una zona deltaica pero actualmente funciona como un barranco con inundaciones. Por lo tanto, las fluctuaciones del agua han sido constantes y están en consonancia con la relación entre las fluctuaciones hidrológicas y la preservación microscópica observada en otros estudios (Loy et al. 2023).

Por otro lado, la influencia del pH también debe considerarse como un agente de disolución tanto de la fracción orgánica como inorgánica (Piepenbrink 1986; Pate y Hutton 1988; Newsely 1989). La hidroxiapatita de los huesos arqueológicos tiene una ventana de solubilidad que se encuentra en rangos ligeramente básicos, lo que significa que incluso en pH neutros puede disolverse (Berna et al. 2004). Aunque hay otros factores en juego, la introducción de agua siempre reduce el pH y es cierto que los ambientes alcalinos y ricos en cationes de calcio suelen ser más benignos para los huesos, mientras que los ambientes ácidos o con exposición a oxígeno se considerarían corrosivos.

Es cierto que conocer el pH actual de un yacimiento no proporciona toda la información necesaria, ya que es importante considerar la tafonomía completa del yacimiento, incluyendo posibles cambios que hayan ocurrido hasta el momento de la excavación. De hecho, como se menciona en Díaz-Cortés et al. (2021) se ha observado que la actividad de excavación puede influir en el pH, aumentándolo a medida que los sedimentos se oxidan, como se observó en el caso de Ageröd I (Boethius et al. 2020). Por lo tanto, es crucial tener en cuenta todos los procesos y eventos que pueden haber afectado el pH a lo largo del tiempo en el yacimiento en estudio.

El estudio de Jans (2005: 31-40) expone la relación que hay entre la preservación microscópica a través de los análisis de láminas histológicas. En su estudio muestra huesos de un total de más de 40 yacimientos de Países Bajos, Suecia, Inglaterra, Italia y Turquía. Gracias a estos estudios se publicaron trabajos que exponían la relevancia de ciertas condiciones como la fluctuación de las condiciones hidrológicas o el pH ácido. Estos autores exponen diferentes categorías según las condiciones de yacimiento y el pH con la preservación macroscópica de Gordon y Buikstra (1981) y la microscópica con el índice de Oxford, la presencia o ausencia de Wedl, mfd y craquelados de las láminas histológicas realizadas en los yacimientos.

Para observar la distribución de las variables de preservación histológica en relación con las categorías del yacimiento, se realizó un análisis de correspondencias (Figura 9.2). Este análisis revela que los yacimientos con condiciones corrosivas presentan una peor preservación, con bajos índices de OHI, ausencia de birrefringencia y presencia de túneles bacterianos. Estos yacimientos tienen un pH ácido y sedimentos permeables, lo que permite el movimiento de agua y la entrada de oxígeno. Por otro lado, los ambientes calcáreos muestran una mejor preservación, con altos valores

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

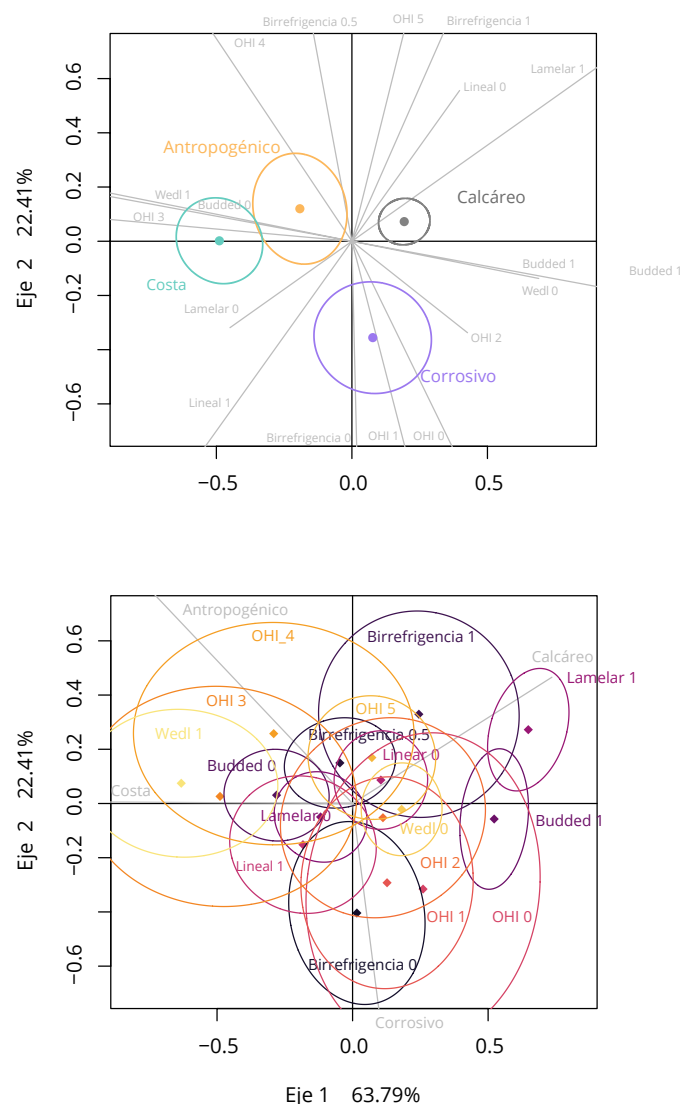


Figura 9. 2. Análisis de correspondencias con los datos de Jans (2004) en función de las categorías de los yacimientos

de OHI, birrefringencia y ausencia de fracturas lineales que se extienden por el tejido. Sin embargo, se observa la presencia de fracturas tipo *budded* y lamelares, que corresponden a etapas iniciales de alteración. Los ambientes costeros y antropogénicos también muestran algunas tendencias, aunque los ambientes antropogénicos tienden a tener una mejor preservación. Los ambientes costeros están cerca del mar y, en algunos momentos, pueden estar bajo el agua. Se observan índices medios de OHI y la presencia destacada de fracturas de Wedl, causadas por hongos, que se han relacionado con condiciones húmedas o incluso ambientes sumergidos.

Los ambientes costeros y antropogénicos parece que coinciden con algunas tendencias, sin embargo, los ambientes antropogénicos tienden a tener una mejor preservación. Estos ambientes corresponden a condiciones ambientes anóxicos y con materia orgánica y/o arcillosa. Los ambientes costeros se caracterizan por estar cerca del mar y en algunos momentos bajo el agua, los índices de OHI son medios y es remarcable la presencia de Wedl, realizados por hongos, que ya se han relacionado con condiciones de humedad o, incluso, ambiente sumergido.

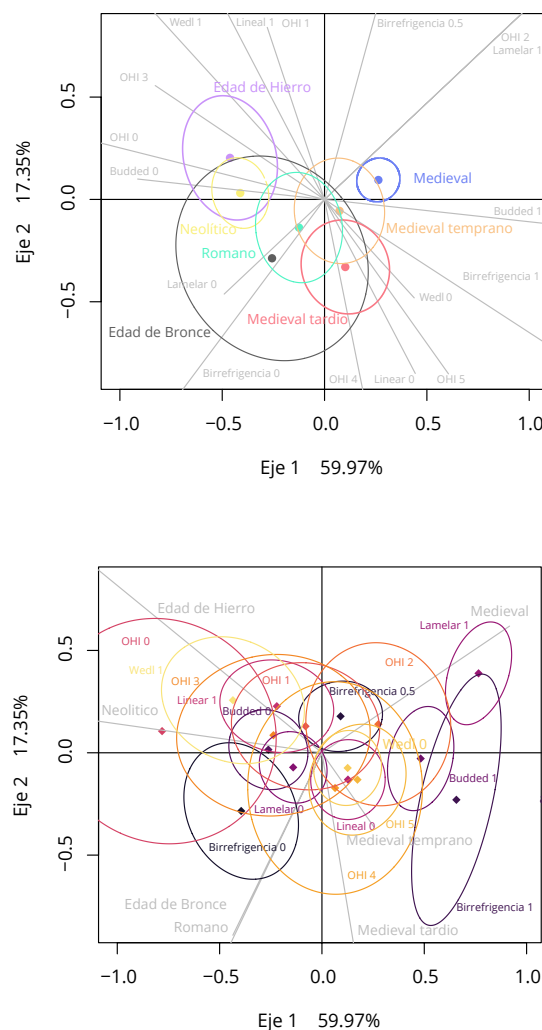


Figura 9.3. Análisis de correspondencias con los datos de Jans (2004) en función de las cronologías de los yacimientos

En el segundo análisis, basado en categorías cronológicas, se observa una dilución de la diferenciación clara encontrada en el análisis anterior (Figura 9.3). Aunque se observa una tendencia de mejor preservación en yacimientos medievales, los yacimientos más antiguos comienzan a superponerse, especialmente los de la Edad de Bronce, que presentan mayor variabilidad y se superponen con yacimientos del Neolítico, Romano, Edad de Hierro e incluso algunos medievales. Esto sugiere que, si bien la antigüedad puede desempeñar un papel en la preservación, son las condiciones del yacimiento las que explican la mayor o menor conservación de los huesos.

Siguiendo estas categorizaciones, podríamos decir que las muestras del Barranc de la Boella se relacionan con ambientes corrosivos, según el tipo de preservación histológica que presentan. Esto concuerda con el ambiente de constante renovación de agua al que están expuestos los huesos. Aunque no se han realizado medidas de pH, es importante tener en cuenta que la constante renovación de agua acidifica parcialmente las condiciones. Por otro lado, las muestras observadas en Cueva Fantasma muestran una preservación más alta, y la presencia de bacterias se corresponde con las de tipo *budded*.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Sin embargo, estas relaciones entre nuestras muestras y los ambientes descritos por Jans (2005) deben estudiarse en profundidad, incluyendo yacimientos Pleistocenos, los cuales pueden presentar ciertas diferencias. En su mayoría, los yacimientos que expone Jans son históricos, y los huesos se preservan en tumbas funerarias, lo cual difiere de las condiciones de enterramiento en contextos más antiguos, como el Barranc de Boella. Además, las categorías desarrolladas por Gordon y Buikstra (1981) no tienen en cuenta el tipo de fracturación que ocurre como resultado de la actividad humana o de otros agentes, como los carnívoros, que acceden a los recursos grasos del interior de los huesos. En contextos pleistocenos, la actividad humana se asocia con una alta tasa de fracturación, lo que significa que muy pocos huesos se encuentran completos y conservan su estructura original. Como menciona Jans, este aspecto no está contemplado en las categorías de Gordon y Buikstra. Por lo tanto, en estos casos, el Índice de Histología Ósea (OHI) resulta más útil para describir la conservación del material óseo.

Se han empleado otras técnicas para evaluar la porosidad, como los métodos hídricos de absorción (Nielsen-Marsh y Hedges 1999). Estos métodos no destruyen la muestra y proporcionan datos más categóricos, clasificando la porosidad en rangos superiores a 4 nm y entre 0 y 4 nm. Esto último es lo que hace que no sean datos muy precisos y que sea difícil diferenciar sistemas porosos entre muestras.

El MIP permite obtener la distribución de poros y ayuda a comprender qué alteraciones han ocurrido dentro del hueso comparando con datos publicados como el de Smith et al. (2007). Por otro lado, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno ofrecen la ventaja de cuantificar poros aún más pequeños que con el MIP, en el rango de 0.4 a 100 nm (0.4-100nm)(Smith et al. 2008; Tripp et al. 2018).

Recientemente, se han publicado trabajos que utilizan la microtomografía de rayos X para evaluar el sistema poroso y relacionarlo con la fosildiagénesis, así como para analizar alteraciones como la bioerosión. Dal Sasso et al. (2014) y Booth (2016) ya expusieron que las imágenes que se extraen de los modelos virtuales se pueden comparar con las láminas histológicas y por tanto se podría realizar las evaluaciones como el OHI. Tripp et al. (2018) estudia la preservación del colágeno mediante MIP y el BET, así como a través de las visualizaciones de micro CT. Mandl et al. (2022) presentan un índice histológico virtual (VHI) que se correlaciona con el OHI mencionado anteriormente.

Esta técnica tiene ciertas ventajas en comparación con las anteriores, siendo la principal la no destrucción de la muestra. De hecho, la ausencia de una fase de preparación también es beneficiosa para realizar índices como el porcentaje de fracturas o fisuras, ya que, en muestras con un estado muy bajo de preservación, estas pueden generarse durante la preparación de la muestra. Además, las técnicas de MIP implican la destrucción de la muestra, y el proceso de desgasificación del BET también puede perjudicar el colágeno presente en la muestra(Smith et al. 2008).

No obstante, para la identificación de ciertos indicadores como la birrefringencia o ciertos tipos de túneles, las imágenes no muestran la misma resolución. La relación entre la destrucción causada por bacterias y la estructura histológica en la que se está formando puede no ser muy clara. Además, las áreas que rodean las bioerosiones de bacterias con zonas hipermineralizadas, que son visibles a través del ESEM, no se pueden observar en las imágenes 2D de micro CT (Mandl et al. 2022). En cuanto a los aspectos de la composición química, las inclusiones y los análisis elementales tampoco se pueden realizar mediante esta técnica. Por último, los túneles que forman el aspecto esponjoso que hemos observado en nuestras muestras y en otros estudios, con un diámetro menor a 1 μm , no son visibles mediante micro CT. Por lo tanto, para evaluar el tipo de túneles y su comportamiento en las estructuras histológicas de nuestras muestras, sigue siendo necesario recurrir a la preparación de láminas histológicas.

Para concluir esta sección, es importante destacar que existe una amplia representación de análisis realizados en huesos pertenecientes a épocas históricas, lo que nos brinda información sobre el proceso fosildiagenético en esos contextos. Sin embargo, para realizar comparaciones más significativas, sería necesario llevar a cabo más investigaciones sobre fosildiagénesis en yacimientos más antiguos, teniendo en cuenta variables como las condiciones de enterramiento. De esta manera, contaríamos con un marco de referencia con el cual podríamos comparar nuestras muestras y establecer diagnósticos más precisos. Es fundamental ampliar nuestro conocimiento sobre los procesos de preservación ósea en diferentes contextos y épocas para comprender mejor las condiciones que afectan la integridad y la conservación de los huesos. Esto nos permitiría realizar análisis más robustos y obtener conclusiones más sólidas en nuestros estudios.

9.1.2. Caracterización fisicoquímica

Fracción orgánica

Además de analizar la microestructura del hueso, también hemos llevado a cabo análisis fisicoquímicos del estado de la fracción orgánica e inorgánica. Estos análisis nos permiten observar no solo la composición química, sino también el estado de los minerales presentes, lo cual puede estar relacionado con las condiciones de enterramiento.

Mediante el análisis de FTIR-ATR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada), hemos observado que el rango de 1700-1400 cm^{-1} , que corresponde a los picos de las Amidas, muestra una curva con una intensidad muy baja en nuestras muestras. Además, en los difractogramas de las muestras, los picos son más estrechos de lo que correspondería en un hueso más moderno con una mayor presencia de materia orgánica. La presencia de materia amorfa puede ampliar el ancho de estos picos. Estos resultados indican una reducción en la cantidad de materia orgánica presente en las muestras analizadas.

Además de la visualización cualitativa, también hemos calculado el porcentaje relativo de la cantidad de colágeno presente en la región analizada, y hemos observado que es muy bajo. En este contexto, el trabajo de Lebon et al. (2016) es relevante, ya que desarrolla un método para la cuantificación del colágeno utilizando FTIR-ATR en muestras que pueden estar mal preservadas. Este método permite determinar los límites de detección y cuantificación del colágeno antes de seleccionar las muestras para su extracción. De hecho, el estudio recomienda el uso de esta técnica en lugar de la tradicional técnica de KBr por transmisión, especialmente en muestras con una cantidad muy baja de colágeno.

En el caso de nuestras muestras del Barranc de la Boella, que presentan un contenido de nitrógeno de aproximadamente 0,5% en peso, se estima que esto corresponde a alrededor del 5% en peso de colágeno mediante el método de Lebon et al (2016). Es importante destacar que en nuestro estudio no se pretende realizar análisis adicionales de estas muestras, sino que esta información es relevante para comprender la disminución de la fracción orgánica en los huesos más antiguos (Collins et al. 2002; Hedges 2002).

Esto se puede relacionar con los datos de porosidad discutidos anteriormente, dado que la porosidad tipo 's' corresponde a los espacios vacíos que dejan las fibras de colágeno (Nielsen-Marsh et al. 2007; Smith et al. 2007a). Es cierto que resulta complicado relacionar la reducción de esta fracción con los procesos tafonómicos al profundizar en el proceso de degradación. La degradación es común en todos estos huesos e incluso puede ocurrir durante la vida del individuo (Bailey et al. 1998; Bailey y Gordon Paul 1999). Los procesos de glicación hacen que el colágeno sea más frágil. En general, en estas etapas, la fragilidad ósea se produce debido al aumento de la porosidad y la reducción de la mineralización del colágeno. Además, la reducción o degradación del colágeno puede estar relacionada con la reorganización de la microestructura ósea.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Normalmente, se entiende que el proceso de fosilización ocurre en condiciones estables y “benignas”, donde el colágeno se reduce lentamente mediante una hidrólisis química (Rudakova y Zaikov 1987; Riley y Collins 1994). Sin embargo, en ciertas condiciones, este proceso puede acelerarse. Ambientes alcalinos debilitan aún más la estructura del colágeno. Este ambiente alcalino puede ser resultado tanto de las condiciones ambientales como de la disolución de los carbonatos y fosfatos presentes en el hueso mineralizado. Collins et al. (2002) señalan que algunas prácticas funerarias utilizan cal viva, lo cual eleva el pH y acelera la pérdida de colágeno. Por otro lado, la descomposición de la materia orgánica produce ácidos, lo que reduce la disolución de la parte mineral, pero puede ocasionar hidrólisis e hinchamiento de las fibras de colágeno. Por lo tanto, esta fracción orgánica es mucho más vulnerable en cualquier condición de enterramiento en comparación con la parte mineral del hueso.

Además, la pérdida de colágeno puede estar relacionada con el ataque de microorganismos, que se ha descrito como el principal mecanismo de destrucción de esta proteína (Child 1995; Nielsen-Marsh y Hedges 2000b; Collins et al. 2002; Kendall et al. 2018a). Como hemos observado en nuestras muestras, la bioerosión está ampliamente presente, lo que sugiere que puede ser uno de los principales factores que contribuyen a la marcada reducción de la fracción orgánica.

Fracción inorgánica

En cuanto a la fracción inorgánica de los huesos arqueológicos, se suele observar una transformación de la hidroxiapatita no estequiométrica presente en los huesos. Este cambio puede ser evidenciado mediante datos obtenidos a partir de técnicas como FTIR-ATR y DRX.

Los índices de FTIR-ATR suelen mostrar un cambio en el índice $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ que indica la remineralización de la bioapatita y la posible introducción de carbonatos y reducción de fosfatos. Normalmente, este índice tiende a disminuir debido a la disolución y sustitución de fosfatos por otros aniones del PO_4^{3-} (Smith et al. 2007a; Dal Sasso et al. 2016). En el caso del Barranc de la Boella, este índice es más bajo en comparación con estudios que analizan huesos modernos o más recientes. En la Figura 9.4a se comparan nuestras muestras con datos de otros estudios respecto a este índice. Observamos que los huesos con una buena preservación de las cantidades de carbonato en relación con los fosfatos presentan valores superiores a 0,2, similares a los huesos modernos. Sin embargo, las muestras de la Edad Media de Appigliano (con una alta mienralización) muestran un índice muy bajo, lo cual es excepcional. Por otro lado, las muestras de entornos de cuevas como Azhok presentan índices muy altos (contexto kárstico). Las muestras de Galería, Barranc de la Boella y del Mioceno muestran índices similares, por debajo de 0,2. Sin embargo, no son tan bajos como los de Appigliano (Smith et al. 2002) o los niveles meoríticos de Al-Khaday (Dal Sasso et al. 2016) y Cueva Fantasma, que se han documentado en la bibliografía como huesos con una baja preservación de la bioapatita y una mayor remineralización.

Además, esto se refleja en un mayor valor del IRSF (índice de tamaño de cristal), como se muestra en la Figura 9.4b. En el caso del Barranc de la Boella, el IRSF es de 4.6, más alto que los huesos modernos o aquellos considerados bien preservados (Smith et al. 2007b). Lo que demuestra que sí que se está produciendo una remineralización. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el aumento de este índice no necesariamente está relacionado con la cronología del yacimiento, sino que las condiciones de enterramiento vuelven a ser determinantes. Dal Sasso et al. (2016) presenta los datos del yacimiento al aire libre Al-Khaday, donde los niveles más recientes (meorítico) muestran valores muy altos de IRSF, alcanzando incluso más de 5. Comparando con estos, el IRSF de la Boella no alcanza valores tan altos. Por otro lado, las muestras de las cuevas de Azhok muestran valores de IRSF muy bajos (3,5-4), lo cual podría estar relacionado con el contexto de cueva en el que se encuentran, a diferencia de los yacimientos abiertos en el que se obtuvieron los datos de Dal Sasso et al. (2016) (Bahain et al. 2022). Sin embargo, que los contextos de cueva, como Bize-Tournal, Song Terus y Orgnac 3, presentan índices de cristalinidad similares a los de Azhok. Esto es notable ya que estos entornos son calcáreos permiten una preservación mejor de los componentes óseos (Lebon et

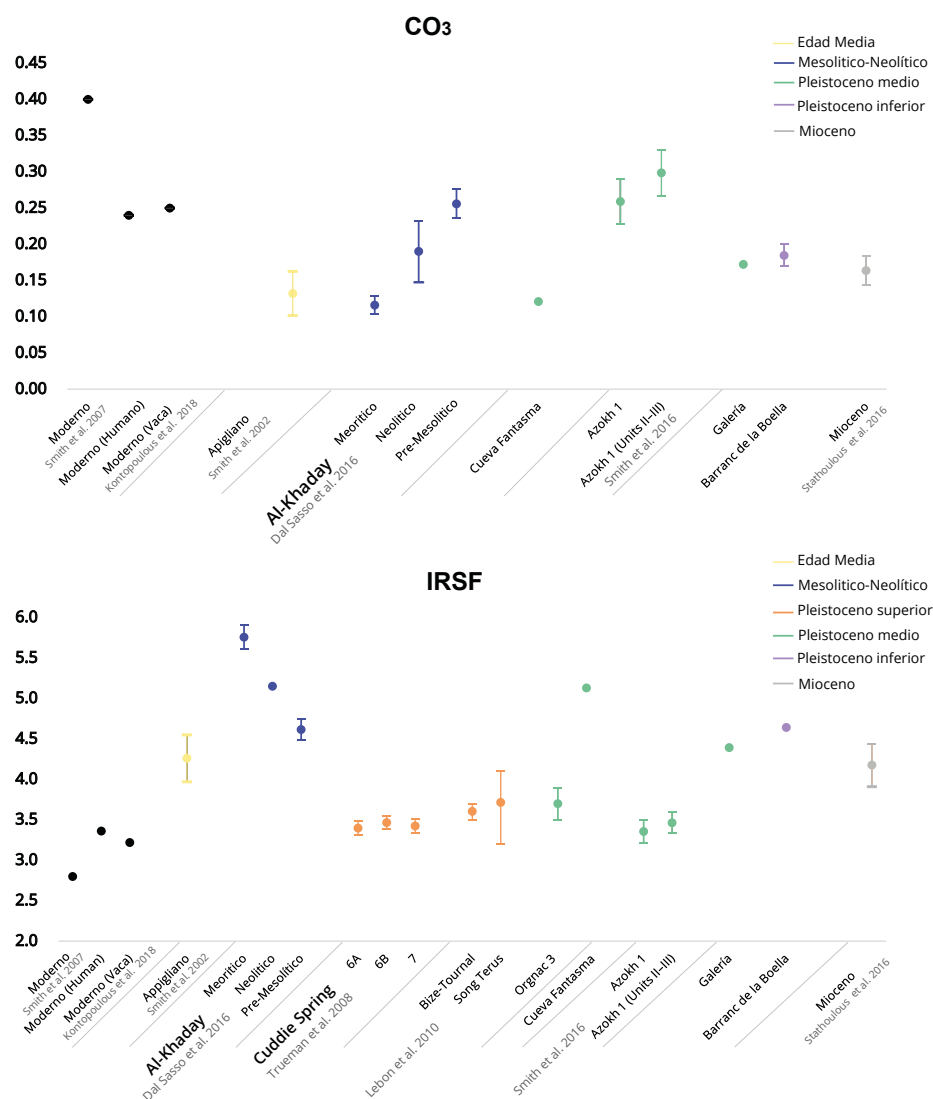


Figura 9. 4. Intervalos de confianza de CO₃/PO₄ y el IRSF de yacimientos publicados anteriormente a este trabajo junto con nuestros datos de Cueva Fantasma, Galería y la Cala 1 del Barranc de la Boella.

al. 2010; Bahain et al. 2022). Es interesante observar que las muestras de GIIIa tienen valores altos de IRSF, casi alcanzando los del Barranc de la Boella, a pesar de ser un contexto también calcáreo. Esto sugiere cierta recristalización en estas muestras. Es aún más notable el caso de las muestras de Cueva Fantasma, que alcanzan un valor de 5 en el IRSF, lo cual indica una recristalización significativa. Por otro lado, las muestras de Mioceno presentan valores incluso más bajos que los de Barranc de la Boella y Galería. Esto indica que la recristalización no está directamente relacionada con la antigüedad de las muestras.

Es cierto que desde que Weiner y Bar-Yosef (1990) introdujeron el IRSF como un índice comúnmente utilizado para expresar la cristalinidad, hemos observado que comparando entre diferentes yacimientos podemos identificar ciertas diferencias que pueden relacionarse con la preservación de los huesos. En general, un mayor valor de IRSF está asociado con una peor conservación de los huesos. Sin embargo, en el caso específico de este yacimiento, notamos que el IRSF no es tan alto en comparación con otros yacimientos. Esto puede indicar que, desde la perspectiva de su conservación, los huesos

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

de este yacimiento requieren un tratamiento de consolidación adicional para estabilizarse. Esto nos muestra que el concepto de preservación no es tan simple y puede variar de manera significativa, como exploraremos en detalle más adelante (Figura 9.3b).

Además, al analizar los índices que se centran en la descripción de los carbonatos de la bioapatita en el Barranc de la Boella, podemos observar que se está produciendo cierta reorganización del mineral. En un estudio realizado por France et al. (2020), se presentan una serie de índices BPI y API para huesos de diferentes cronologías, taxones y estados de preservación. Aunque se observa una disminución en ambos índices, es importante destacar que el cálculo de estos índices para nuestras muestras es bastante impreciso debido a algunas limitaciones. Por ejemplo, el pico de 1415 cm^{-1} utilizado para el cálculo del BPI es también utilizado para el índice de CO_3/PO_4 , mientras que el pico de 1540 cm^{-1} necesario para el cálculo del API es más difícil de detectar. Además, la región donde se encuentra este pico de 1540 cm^{-1} también coincide con la región de la Amida I, lo que dificulta obtener resultados significativos debido a la baja resolución en esa región del espectro.

Este punto es relevante, ya que debido a las limitaciones que presentan los huesos más antiguos en términos de resolución espectral, es importante considerar el uso de la segunda derivada del espectro. Esta técnica puede ayudar a superar las limitaciones y mejorar la interpretación de los resultados. Además, al analizar la recristalización de la bioapatita utilizando los espectros y los índices mencionados anteriormente, es necesario examinar los rangos de los fosfatos en las segundas derivadas de los espectros. Esta información adicional proporcionada por las segundas derivadas puede ser crucial para obtener una comprensión más completa de la recristalización de la bioapatita en los huesos (Figura 9.5).

Un ejemplo es la capacidad para detectar la presencia de flúor en la fracción mineral de los huesos. En el rango de frecuencia entre 500 cm^{-1} y 650 cm^{-1} es posible observar tres picos distintos (Figura 9.5a). En el caso del Barranc de la Boella, se puede apreciar claramente el aumento tanto del pico a 573 cm^{-1} como el de 560 cm^{-1} , lo cual indica un mayor contenido de flúor en la red cristalina. Aunque esta tendencia no es tan marcada en huesos modernos, sí se observa en muestras analizadas como las de Galería y Cueva Fantasma. De hecho, esta última muestra presenta un cuarto pico adicional cerca de los 590 cm^{-1} . Es interesante destacar que al comparar los picos a 573 cm^{-1} tanto en Cueva Fantasma como en Hueso Moderno, se encuentran aproximadamente en la misma frecuencia, mientras que en Galería y Barranc de la Boella están ligeramente desplazados hacia la izquierda, alrededor de los 578 cm^{-1} . Sería necesario investigar si este desplazamiento está relacionado nuevamente con el aumento de la fluoración en los huesos.

Esta tendencia la observamos también con el pico de las frecuencias del 960 cm^{-1} que en el Hueso Moderno y en Cueva Fantasma vemos que se mantienen en ese rango, pero las muestras del Barranc de la Boella y Galería se desplazan a un 963 cm^{-1} (Figura 9.4b). Lebon et al. (2010) expone que la posición del pico $\nu_1\text{PO}_4$ nos da información sobre los cambios de tensión de la red, y esto viene derivado de las modificaciones que está teniendo el mineral del hueso. Por tanto, podríamos decir que el Barranc de la Boella y Galería han tenido más transformaciones del mineral y que pueden presentar introducción de fluorapatita o fluorapatita carbonatada (Antonakos et al. 2007). De hecho, la del Barranc parece desplazarse ligeramente más hacia la izquierda. Lebon et al (2010) relaciona este cambio de tensión y orden del cristal por el incremento de contenido en F-. Su introducción se produce como sustitución de OH^- y provoca una disminución del eje a que proporciona un mayor orden atómico en los cristales de fluorapatita que en los de hidroxiapatita y genera el incremento del tamaño de cristal.

Por último, a través de la segunda derivada hemos podido realizar un análisis más exhaustivo sobre los carbonatos del Barranc de la Boella (Figura 9.5c). En el rango entre $850\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ se observa que aparece una banda en el 865 cm^{-1} que vemos que en muestras como la del hueso moderno o la de

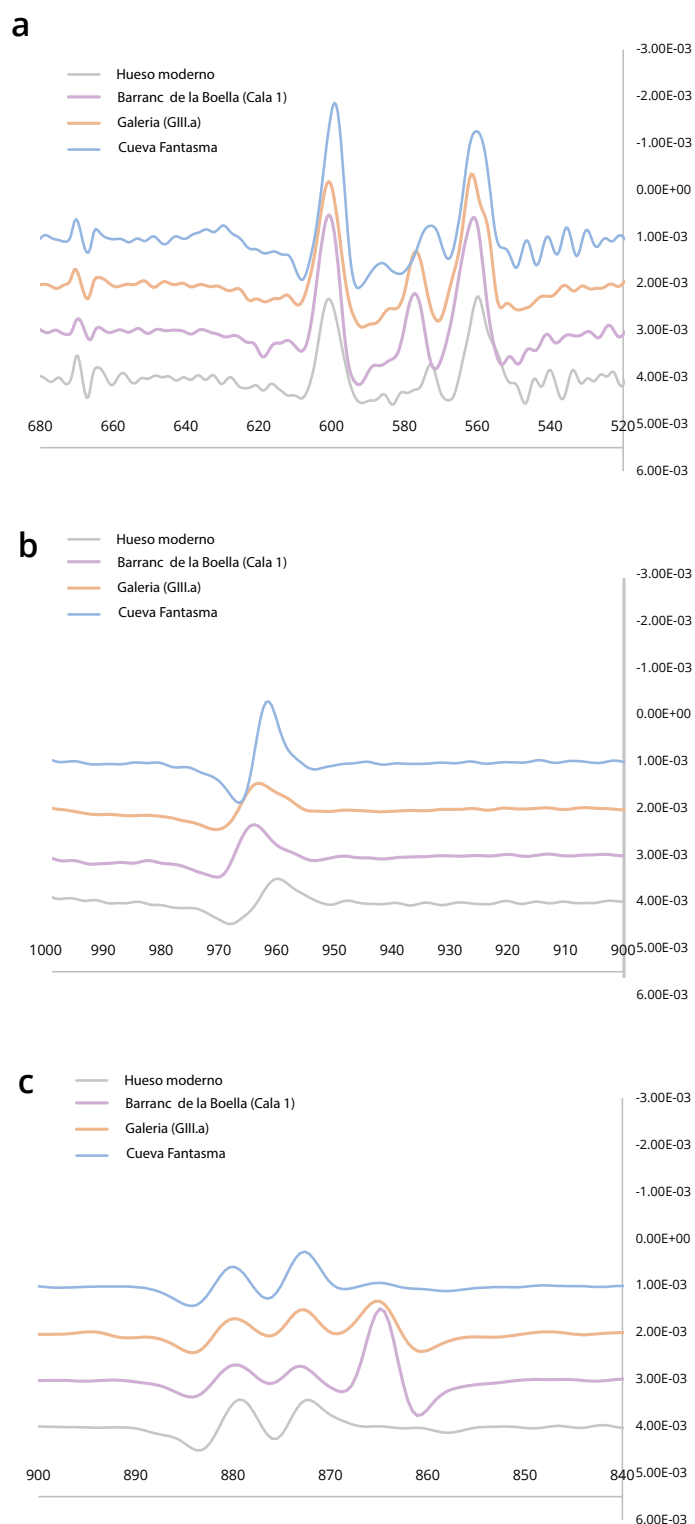


Figura 9. 5. Intervalos de confianza de CO₃/PO₄ y el IRSF de yacimientos publicados anteriormente a este trabajo junto con nuestros datos de Cueva Fantasma, Galeria y la Cala 1 del Barranc de la Boella.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Cueva Fantasma no aparece. En cambio, de nuevo en Galería sí que vemos un ligero aumento de esta banda. Según Margariti et al. (2019) esta banda se relaciona con la presencia de carbonatos lábiles o inestables, los cuales también se encuentran en muestras estudiadas en el Mioceno. Stathopoulou et al. (2008) atribuye esta banda con el incremento en la cristalinidad de la bioapatita. Por otro lado, Aufort et al. (2019) quienes examinaron fósiles del Mioceno en Kenia, indican que la presencia de la banda de carbonatos lábiles corresponde a la fluorapatita carbonatada mineral. Este fenómeno se produce debido a la sustitución del fosfato en la estructura de la bioapatita y ha sido observado en dientes fósiles del Rift Gregory en Kenia. Además, se observa una disminución en la intensidad de los carbonatos de tipo A y B en las muestras del Barranc de la Boella en comparación con las muestras relacionadas.

Es interesante destacar que en nuestro estudio no se observa una relación directa entre el aumento de cristalinidad y la presencia de carbonatos lábiles en nuestras muestras. Esto contrasta con los resultados obtenidos en otros yacimientos donde se ha observado esta relación. Por ejemplo, en el caso de la muestra de Cueva Fantasma, a pesar de tener un alto índice de reflexión de Fourier (IRSF), no se observa un incremento en la banda de los carbonatos lábiles. Por otro lado, en otros yacimientos donde sí se detecta esta banda, el IRSF es más bajo, aunque sigue siendo superior a un IRSF de 4.

Esto sugiere que puede existir una relación compleja entre la recristalización de la bioapatita y la presencia de carbonatos lábiles, que aún requiere un estudio más detallado. Es importante investigar casos como el mencionado de Cueva Fantasma para comprender mejor esta discrepancia y determinar si existen otros factores que puedan influir en la presencia o ausencia de la banda de los carbonatos lábiles en las muestras analizadas.

Reflexión sobre la metodología utilizada

El FTIR-ATR ha demostrado ser una técnica muy útil para el estudio de la fracción orgánica y la bioapatita en los huesos. Además, se ha fortalecido la evidencia de que es una herramienta valiosa para investigar la fosildiagenesis. Es importante destacar que, a diferencia de los trabajos anteriores que utilizaban FTIR con la muestra prensada en KBr, el FTIR-ATR proporciona datos precisos sin requerir esta preparación adicional.

Al comparar los datos obtenidos con FTIR y FTIR-ATR, se han observado diferencias no significativas. De hecho, el FTIR-ATR ha proporcionado datos más precisos tanto para la parte mineral como para la parte orgánica del hueso arqueológico. Esto es relevante porque algunos estudios más antiguos, anteriores a 2011, presentan datos obtenidos mediante FTIR, como los trabajos de Lebon et al. (2010), Trueman et al. (2004) o Smith (2002). A pesar de estas diferencias en la técnica utilizada, los resultados obtenidos concuerdan con la descripción de la preservación de cada hueso y las condiciones de enterramiento.

En los últimos años, ha habido varios artículos que proponen índices alternativos al IRSF para mejorar la precisión en la determinación de la cristalinidad de la bioapatita. Por ejemplo, Lebon et al. (2010) sugiere el uso de índices como $1030\text{cm}^{-1}/1020\text{cm}^{-1}$ o $1060\text{cm}^{-1}/1075\text{cm}^{-1}$ (Lebon et al. 2010) en sustitución al IRSF. También Dal Sasso et al. (2018) presenta el índice FW80% como una alternativa al IRSF para evaluar el estado de la bioapatita. Sin embargo, estos índices alternativos son mencionados solo por estos autores y aún se necesitan más datos y comparaciones con otras muestras, incluyendo las nuestras, para evaluar su utilidad y aplicabilidad. Dado que el IRSF es el índice más utilizado y cuenta con numerosas muestras en la literatura, sigue siendo una medida útil para comparar nuestras muestras con muestras de diferentes yacimientos en nuestro estudio.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el IRSF se basa en las bandas de fosfatos en 604cm^{-1} y 565cm^{-1} y está diseñado para calcular la cristalinidad de la hidroxiapatita. Por lo tanto, es necesario tener precaución cuando hay incorporación de F^{-} y la presencia de cristales de fluorapatita y

fluorapatita carbonatada, como resultado de la sustitución de OH⁻. La cristalinidad de estos minerales presentes en el hueso no se puede explicar completamente con el IRSF. De hecho, si observamos nuestros resultados nuevamente, veremos que, en las muestras más antiguas, el IRSF no es tan alto como se esperaría. En el caso del Mioceno, el IRSF disminuye a 3,8. Estas muestras presentan una mayor presencia de fluorapatita, que puede considerarse como el mineral predominante. Esto también ocurre en yacimientos como Camp dels Ninots en Caldes de Malavella, donde los valores de IRSF oscilan entre 3,8 y 4,1 y se encuentran fases de fluorapatita (Grandi et al. 2022). Además, en el caso de Cueva Fantasma, se observa una cuarta banda en 585 cm⁻¹ en la región del IRSF, similar a los espectros de fluorapatitas (Leung et al. 1990) y a los del Mioceno (Stathopoulou et al. 2008; Margariti et al. 2019). Sin embargo, al no tener altos niveles de carbonatos lábiles como en Barranc de la Boella, se puede asumir que no hay radicales libres presentes y que hay fases cristalizadas tanto de fluorapatita como de hidroxiapatita. Por lo tanto, la banda en 960 cm⁻¹ no se desplaza hacia valores más altos como ocurre en Galería y Barranc de la Boella. Es importante tener en cuenta que estos casos requieren más estudios y la inclusión de información sobre las condiciones de enterramiento que aún falta investigar. En cualquier caso, el IRSF sigue siendo un dato valioso ya que permite la comparación con numerosas muestras de diferentes regiones. Sin embargo, debemos considerar estas fases intermedias hacia la fluorapatita que pueden estar presentes en huesos pleistocenos.

Los índices BPI, API y otros mencionados en el estudio de France et al. (2020b) como útiles para evaluar la preservación de huesos arqueológicos deben seguir siendo estudiados. Hemos observado que con muestras tan antiguas es difícil obtener una resolución confiable de los carbonatos en la región de 1400-1700 cm⁻¹, siendo más informativa la segunda derivada en la región de 850-900 cm⁻¹. Una vez más, la falta de muestras mucho más antiguas en la bibliografía dificulta la comparación de nuestros resultados con estos estudios, ya que nos encontramos con desafíos que no se han reportado anteriormente.

A través de los datos de difracción de rayos X (DRX), también hemos obtenido evidencia que respalda las conclusiones proporcionadas previamente por el FTIR-ATR sobre el estado del mineral óseo. La unidad de celda de la bioapatita ha mostrado medidas consistentes con la presencia de fluorapatita en el cristal. Se ha observado una reducción en el eje *a* y en el volumen de la celda, tal como se mencionó anteriormente. Estos datos también pueden compararse con los de Piga et al. (2009, 2011), quienes analizaron unidades de celda en diversos yacimientos que abarcan desde el Triásico hasta el Holoceno (Figura 9. 6).

Sin embargo, una desventaja del estudio de Piga et al. (2009) es la falta de explicación o categorización de las condiciones de enterramiento de los yacimientos. Por ejemplo, en ese estudio aparece muestra del Barranc de la Boella sin especificar si se refiere a la Cala 1, La Mina o incluso El Forn. Por lo tanto, no podemos llevar a cabo el mismo tipo de análisis que hemos realizado con los datos de Jans (2005) para evaluar si estas condiciones también influyen en los cambios de la unidad de celda. Los datos presentados se alejan bastante de los resultados que hemos expuesto, ya que los autores los relacionan con yacimientos del Pleistoceno superior y Holoceno, y por lo tanto, unidades de celda correspondientes a la hidroxiapatita. Por el contrario, nuestras muestras se agrupan con los demás yacimientos del Pleistoceno inferior y presentan unidades de celda correspondientes a la fluorapatita. Además, se mencionan muestras de Atapuerca, pero nuevamente surge la misma duda sobre el yacimiento específico al que pertenecen. Según los autores, corresponderían al Pleistoceno medio, pero en el gráfico estas muestras aparecen junto a los yacimientos del Holoceno, lo que genera confusión sobre su procedencia. Esto refuerza la importancia de proporcionar información clara sobre los contextos de enterramiento, respetando su procedencia y entendiendo que cada yacimiento es diferente, e incluso dos niveles dentro del mismo yacimiento pueden tener condiciones tafonómicas totalmente diferentes.

En cuanto al tamaño de cristalito, ya hemos visto el correspondiente con nuestras muestras del

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Barranc de la Boella con el eje $c=35\text{nm}$ y el eje $a=14.5\text{nm}$. Según Dal Sasso et al. (2018), los huesos frescos que el estudia tienen un tamaño de entre 21-25nm para el eje c y de 9-14 nm para el eje a mientras que los huesos arqueológicos están entre 37-71 nm para el c y 15-32 nm para el eje a . Vemos que sobre todo el eje c sí que ha experimentado un crecimiento como dicen Dal Sasso et al. (2016) que sucede a sus muestras pertenecientes al yacimiento de Al-Khaday. Asimismo, también tenemos datos sobre muestras de GIIa de Galería de 30nm en el eje c y 12nm en el eje a . También del hueso de SF30 de Cueva Fantasma el cual muestra un tamaño de 60nm para el eje c y 17 nm de ancho para el eje a . Observamos que Cueva Fantasma que es el que mayor tamaño de cristalito posee también presentaba un IRSF muy alto (5). Con estos datos se observa lo mismo que apunta Dal Sasso et al. (2018) en relación con que el tamaño del cristalito se relaciona con el IRSF sacado por infrarrojos.

Por otro lado, los resultados extraídos a través del TEM muestran la visión del cristal y el estado directamente. Sin embargo, los datos que tenemos por el momento son de la referencia de Reiche et al. (2002) y, aunque se describen las formas de los cristales de bioapatita no hay una información sobre la preservación que se pueda extraer de esta técnica. El tamaño del cristalito también se puede observar aquí, pero se debe tener en cuenta que se mira el cristal de manera individual y no un promedio de todos los cristalitos como sucede con el DRX.

247



9.1.3. Trayectoria diagenética de las muestras del Barranc de la Boella

En relación a los resultados de los análisis, hemos observado que el Barranc de la Boella es una de las muestras más antiguas estudiadas de esta manera. Esta antigüedad plantea dificultades al comparar nuestros resultados con los datos disponibles en la literatura, especialmente en análisis como el MIP, donde resulta complicado determinar qué trayectoria diagenética ha tenido un mayor impacto en nuestras muestras. La mayor antigüedad del yacimiento puede haber implicado la participación de múltiples agentes diagenéticos, lo que dificulta su aislamiento y la identificación precisa de cuál ha contribuido en mayor medida al estado de preservación, ya sea la hidrólisis acelerada, la destrucción del mineral o la microerosión.

Es importante tener en cuenta que basarnos exclusivamente en los trabajos de Nielsen-Marsh et al. (2007) y Smith et al. (2007) para determinar el proceso diagenético en las muestras del Barranc de la Boella puede resultar insuficiente o sesgado. Estos estudios se centran principalmente en yacimientos del norte de Europa, con condiciones específicas y diferentes a las del sur de Europa. Además, la falta de muestras más antiguas del Neolítico limita nuestra capacidad para obtener resultados comparables con yacimientos del Pleistoceno.

En resumen, debido a la antigüedad de las muestras del Barranc de la Boella, es necesario tener precaución al interpretar los resultados y considerar la complejidad de los procesos diagenéticos que han ocurrido a lo largo del tiempo. Sería beneficioso realizar estudios adicionales y contar con muestras más antiguas para obtener una comprensión más completa de la diagénesis y la preservación en yacimientos del Pleistoceno

No obstante, puede ser un punto de partida para realizar una diagnosis rápida de los huesos de estudio. Hemos observado que la porosidad es el indicador que mejor caracteriza a nuestras muestras, produciéndose la porosidad, sobre todo, por las condiciones deltaicas del yacimiento (Hedges et al. 1995; Hedges y Millard 1995). La recarga constante del flujo de agua puede poner en riesgo la preservación de los huesos de dos formas principales. En primer lugar, facilita la hidrólisis del colágeno y, además, puede disolver el mineral del hueso. Una degradación significativa del mineral puede alcalinizar la zona, exponer más el colágeno y acelerar su hidrólisis (Collins et al. 1995, 2002). Por tanto, tanto el componente el mineral como el colágeno, pueden influir en la preservación mutua.

Además, la reducción del material orgánico, como hemos observado en el Barranc de la Boella, deja los cristales de bioapatita completamente expuestos y vulnerables. La introducción de microorganismos es mucho más probable en estas condiciones, lo que explica las alteraciones encontradas en nuestras muestras. Además, el entorno debe ser propicio para su proliferación, ya que vemos que se extienden por todo el material de la muestra. En ambientes secos, el ataque microbiano se inhibe, al igual que en ambientes húmedos anóxicos (Hedges 2002). Por lo tanto, en estas muestras hay humedad y oxígeno disponibles. Esto también sugiere un proceso de enterramiento lento que ha permitido la disponibilidad de oxígeno (Nielsen-Marsh et al. 2007; Johnson et al. 2008).

En este contexto, la preservación del hueso depende de los procesos de transformación del mineral de bioapatita. La introducción de fluoruro en el mineral altera sus propiedades fisicoquímicas y, por lo tanto, su resistencia a los agentes tafonómicos. La absorción de fluoruro de la solución del suelo conduce a la formación de diferentes fases minerales, como apatita, apatita hidroxilcarbonatada, francolita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4\text{CO}_3)_3\text{F}]$ y, finalmente, fluoroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ (Berna et al. 2004). Estos cambios minerales hacen que los huesos sean más resistentes a agentes como el pH y los vuelven menos solubles en agua. La fluoración de la apatita depende de la disponibilidad de fluoruro en la solución sedimentaria, lo cual puede variar en diferentes ambientes. Berna et al. (2004) señalan que, en el caso de las cuevas analizadas en Israel, los huesos siguen siendo hidroxiapatita, lo que

sugiere que estas condiciones cársticas pueden tener un bajo contenido de fluoruro. Sin embargo, ya hemos observado cierta introducción de iones de fluoruro en Galería, que también es de naturaleza cárstica, lo que indica que no se puede generalizar a todas las cuevas. En este punto, es fundamental comprender la morfología y formación de los huesos para poder determinar qué agentes tafonómicos han actuado, es decir, conocer el tafosistema de cada yacimiento.

Sin embargo, en el caso de la Boella, también es importante tener en cuenta un aspecto crucial: la constante recarga de agua puede impedir que se produzcan recristalizaciones completas, ya que la introducción continua de agua provoca una inestabilidad química constante (Hedges y Millard 1995; Hedges 2002; Johnson et al. 2008). La percolación constante del agua impide que el cristal alcance un estado de equilibrio. Esto podría explicar, al menos en parte, por qué las muestras de la Boella presentan una intensa banda de carbonatos lábiles, es decir, aniones libres en la matriz mineral. (Hedges 2002) señala que los depósitos aluviales o las llanuras de inundación son propensos a este tipo de procesos, condiciones que son consistentes con las del Barranc de la Boella.

Además, esta situación también podría explicar la ausencia de rellenos de minerales secundarios en las muestras. Hemos observado algunos cristales aislados de bario, que podrían ser óxidos o sales de este metal, o cristales de yeso que contienen azufre. Sin embargo, no se pueden considerar mayoritarios. Es importante tener en cuenta que en otros conjuntos se pueden encontrar una amplia variedad de minerales secundarios que pueden determinar completamente la preservación de los materiales, pero este no es nuestro caso.

Toda esta información proporciona una visión bastante completa de las condiciones de los materiales del Barranc de la Boella. Los trabajos de Pineda et al. (2014b, 2019); Pineda Alcalá (2018) expusieron el estado de los materiales del Barranc de la Boella, determinando que tienen una mala preservación. Esta “mala preservación” se refiere a la dificultad de identificar marcas de corte en la superficie de los huesos y distinguirlas de posibles marcas de pisoteo causadas por los sedimentos. El objetivo principal de los estudios arqueológicos es determinar el comportamiento humano, por lo que las características fisicoquímicas del material pasan a un segundo plano. Algunos de los agentes tafonómicos mencionados son las raíces, las algas y los hongos. Sin embargo, hemos observado que el agente principal en las muestras analizadas son las bacterias. Además, también se menciona la alteración química en general, y a través de todos los análisis realizados en las muestras de la Cala 1, hemos podido confirmar que, sin lugar a duda, se produce una alteración mineralógica de la bioapatita, con la presencia de radicales libres en la estructura y la incorporación de flúor.

Es cierto que nuestros datos coinciden con el agua como el agente principal de deterioro en este conjunto. Sin embargo, debemos destacar que no solo se produce la lixiviación de sales de sedimento, es decir, su solubilización, sino que también afecta al propio mineral del hueso. La solubilización de sales puede provocar cambios en el pH del medio y afectar químicamente al mineral. No obstante, como hemos visto en Berna et al. (2004), la solubilización de la bioapatita puede ocurrir incluso en condiciones de pH neutro ($\text{pH}=7$), no únicamente en condiciones ácidas como se ha mencionado. Por lo tanto, la mera presencia de agua durante el largo período hasta su descubrimiento puede afectar significativamente al mineral. Además, esta afectación no se limita solo a la superficie del hueso, como se ha señalado en Pineda et al. (2014a), sino que afecta a todo el volumen del material, lo cual es consecuencia de la alta porosidad que hemos observado en la muestra, tanto debido a la hidrólisis del colágeno como a los túneles formados por las bacterias.

Los datos de diagnóstico de estos huesos no han hecho más que reforzar la interpretación de su mala preservación en el nivel II de la Cala 1 del Barranc de la Boella (Saladié et al. 2008), tanto en la superficie como en todo el volumen del material. El agente principal de deterioro es el agua, debido a la naturaleza fluvio-lacustre al aire libre del yacimiento, lo cual resulta en una mayor alteración de los huesos en comparación con otros contextos. Además, hemos observado la presencia de

microerosión en las muestras y la alteración mineral de la bioapatita, lo cual contribuye a explicar la baja preservación del material.

Sin embargo, hasta el momento no podemos afirmar que esto se aplique a todo el conjunto de la Cala 1 e incluso a la Mina, ya que se requiere una muestra más amplia para contrastarlo. Estos datos resaltan la necesidad de profundizar en los conjuntos del Pleistoceno y obtener información comparable que pueda ser consultada en el futuro.

9.2. Evaluación de la eficacia de la consolidación en hueso

9.2.1. Porosidad

A través de los resultados de porosidad que hemos obtenido, en todos los casos se produce una reducción de esta porosidad o una capacidad de absorción menor tras la consolidación de muestras. Esto nos permite hablar de que uno de los efectos más notables de la consolidación es esa reducción de la porosidad abierta.

En el caso de las resinas orgánicas, este efecto es especialmente evidente. Como hemos visto en Díaz-Cortés et al. (2022), las resinas orgánicas, especialmente el Acril® 33, producen las mayores reducciones en la absorción de agua. El Acril® 33 forma una capa impermeable que impide el paso del agua, como se ha observado a través de la porosidad abierta (%) (calculado según la norma esandar) y la absorción por goteo (Teutonico 1984). Dado que el Acril® 33 es una emulsión acuosa, el tamaño de partícula es mayor que el de una disolución, lo que aumenta la viscosidad. Además, la alta tensión superficial de la emulsión acuosa evita que el líquido se extienda y se absorba rápidamente en la superficie del hueso. Incluso con cualquier método de aplicación, la viscosidad y la alta tensión superficial hacen que se forme una capa aislante en la superficie, como se ha demostrado en las imágenes obtenidas con ESEM.

Por otro lado, el Paraloid B72® es una disolución en acetona, por lo que su viscosidad es menor que la del Acril 33®. Sin embargo, su principal desventaja es la alta volatilidad de la acetona, que puede retener la resina en la superficie y formar un recubrimiento sobre ella. Esto ocurre especialmente con el método de aplicación por goteo. Al aplicar una pequeña cantidad del consolidante en contacto con la muestra, la acetona se evapora rápidamente y se forma una capa de Paraloid. Esto se traduce en una porosidad y absorción de agua mucho menores que en las muestras de control. En cambio, con los métodos de inmersión y capilaridad, se ha observado una reducción de la porosidad mucho menor, ya que no se forma esa capa. En estos métodos, se sumerge parcial o totalmente la muestra durante 24 horas, lo que reduce la evaporación de la acetona y permite que el Paraloid permanezca más tiempo en disolución sobre la muestra. Al no formarse esta capa, el consolidante puede penetrar en la muestra y respetar ciertos poros.

No tenemos datos de porosidades en ninguno de los artículos que evaluaron consolidantes que son resinas orgánicas (Kres y Lovell 1995; Rossi et al. 2004; Chadeaux et al. 2008). Sí que hay datos de absorción en North et al. (2016), pero no se pueden tener en cuenta ya que se realiza sobre polvo de hueso consolidado con unas propiedades totalmente diferentes a las que nos encontramos en muestras sin pulverizar como las nuestras.

En las últimas dos décadas, no se ha estudiado este tipo de consolidantes en materiales pétreos debido a la tendencia a seleccionar productos inorgánicos para su consolidación.

En cuanto a las nanopartículas, los resultados obtenidos en términos de absorción de agua mediante

la Porosidad Abierta y la absorción de gota concuerdan con algunos resultados previos. En este punto, debemos diferenciar entre las Nanorestore® utilizadas en Díaz-Cortés et al. (2022b) y CaLoSil utilizada en el capítulo 8.2. Las primeras nanopartículas muestran una reducción de la porosidad no tan pronunciada como en las resinas orgánicas, pero en aplicaciones como el goteo, que deja más producto en la superficie, hay una reducción significativa de la porosidad. Según los datos que tenemos de Porosidad Abierta %, cuando se aplica CaLoSil por inmersión, también hay una reducción de la absorción del 11%, en comparación con el 26% de reducción observado con Nanorestore® aplicado por inmersión. En el mismo experimento con CaLoSil, analizamos una muestra consolidada con Paraloid B72 por inmersión y también obtuvimos una reducción del 11%, que no difiere mucho del 14% de reducción que mencionamos en el trabajo de Díaz-Cortés et al. (2022b). Hay que continuar ampliando esta muestra, sin embargo, los resultados de Paraloid B72 similares nos ayuda a hacernos una idea de que entre el Nanorestore y el CaLoSil, sea el primero el que reduce más la porosidad. Es necesario ampliar esta muestra, pero los resultados similares de Paraloid B72 nos ayudan a tener una idea de que entre Nanorestore y CaLoSil, es el primero el que reduce más la porosidad. La causa principal es que se queda más en la superficie. Entre los dos no hay diferencia en la volatilidad del disolvente, ya que ambas nanopartículas están dispersas en alcoholes, sin embargo, existen diferencias en el tamaño de partícula y los agregados (Rodríguez-Navarro et al. 2017; Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018). Las partículas de Nanorestore® son más grandes (300 nm) y suelen formar agregados de 600 nm (Baglioni et al. 2014). Por el contrario, el CaLoSil® presenta unas partículas más pequeñas de 150 nm. Según algunos estudios, ambas se quedan en la superficie (Gherardi et al. 2020), sin embargo hemos visto que el CaloSil® permite mayor absorción de agua y por tanto, podrá penetrar más como veremos en el punto siguiente.

Es cierto que el tamaño de partícula es importante conocerlo en relación con el sistema de porosidad de nuestras muestras. En algunos casos, se ha observado que estas nanopartículas apenas modifican la capacidad de absorción (Gómez-Villalba et al. 2011; López-Arce et al. 2011). El MIP nos ha proporcionado información valiosa al respecto, ya que gracias a esta técnica hemos obtenido datos sobre el tamaño del poro mayoritario en nuestras muestras. Los gráficos de distribución muestran que los poros medios son los más numerosos y tienen un rango de tamaño de 100 nm a 10 nm. Por lo tanto, con nanopartículas como las del Nanorestore®, es poco probable que puedan penetrar en estos poros, lo que resulta en la formación de una capa superficial. El análisis de MIP de la muestra después de la consolidación con CaLoSil® muestra una disminución tanto en los poros mayores de 10 micras como en los poros menores de 10 micras, y un aumento en los poros más pequeños. Es importante tener en cuenta que el carbonato cálcico que se forma puede disminuir el tamaño de los poros más grandes, lo cual es un fenómeno común en la consolidación de otros materiales (Cultrone y Madkour 2013; Otero et al. 2018).

En el caso de las nanopartículas en hueso, hay varios estudios, pero solo uno de ellos aborda la porosidad o su reducción después del tratamiento. Natali et al. (2014b) presentan resultados de una muestra sin tratar y otra tratada con Nanorestore®, observando una reducción de $\eta = 0.1775$ a $\eta = 0.0607$. Según estos resultados, hay una reducción de más del 60%. No podemos comparar estos resultados con los nuestros, ya que ellos utilizaron porosimetría de nitrógeno y nosotros utilizamos MIP. Además, en nuestro caso, las muestras fueron consolidadas con CaLoSil®. Sin embargo, observamos una reducción de la porosidad del 9.4%. Teniendo en cuenta que anteriormente vimos que el Nanorestore® puede formar una capa en la superficie, se esperaría que la reducción de la porosidad fuera mayor con Nanorestore® que con CaLoSil®.

En otros materiales, especialmente en piedra, se han estudiado los cambios en la porosidad al utilizar estos dos productos. En piedras altamente porosas como la caliza de Maastricht, se ha observado una reducción de la porosidad mediante la absorción por capilaridad, lo que indica una disminución en este parámetro (López-Arce et al. 2011; Borsoi et al. 2016b). Es importante tener en cuenta que, en el caso de materiales como la piedra, una reducción excesiva de la porosidad o de las propiedades

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

hídricas después de la consolidación puede ser problemática. La presencia de agua capilar en los edificios requiere que las piedras consolidadas permitan el paso del agua y su evaporación hacia el exterior sin disminuir la porosidad ni crear capas aislantes. Una reducción excesiva de la porosidad podría conducir a un deterioro mayor. Por esta razón, muchos estudios se centran en investigar nuevas rutas o productos derivados de nanopartículas para mejorar las propiedades de los productos comerciales existentes (Naitō et al.; Rodríguez-Navarro et al. 2013; Borsoi 2017; Camerini et al. 2019).

El uso de diámetro de hidrogeno fosfato (DAP) en hueso se ha podido ver tanto en Díaz-Cortés et al. (2022a) como en el capítulo 8.2 de la tesis. En el primer trabajo, no hay datos sobre la reducción de la porosidad, pero en el capítulo se evaluaron los resultados finales de porosidad tanto con DAP solo como en combinación con un tratamiento previo de nanocales. En este punto, se observan resultados contradictorios entre la reducción de la porosidad abierta (%) y la porosidad evaluada mediante MIP. En el caso de la porosidad abierta, se observa una mayor reducción solo con DAP que con CAL+DAP, mientras que en la porosidad evaluada con MIP ocurre lo contrario.

Para determinar qué dato puede ser más preciso, es importante considerar que en el estudio se utilizó solo una muestra para la absorción de agua. Sin embargo, según la literatura revisada en Díaz-Cortés et al. (2022a) basada en el trabajo de Sassoni (2018), es importante tener en cuenta la capacidad del DAP de transformarse en hidroxiapatita (HAP). El DAP es soluble en agua y, para que se forme HAP, se requiere una fuente de calcio que facilite la formación de compuestos de fosfato insolubles, como la HAP. Si el DAP no cuenta con esta fuente de calcio, formará compuestos solubles que pueden eliminarse. Por lo tanto, en los análisis de porosidad realizados, sería lógico esperar una mayor reducción de la porosidad cuando se hayan formado los compuestos insolubles de fosfato.

Los datos obtenidos mediante MIP, que incluyen la variabilidad de tres muestras, muestran mejor esta diferencia. Tanto con DAP solo como con CAL+DAP se produce una reducción en todos los rangos de tamaños de poros, excepto los más pequeños. Esto refuerza la idea de que los efectos de la consolidación están relacionados con el relleno de los poros más grandes y un aumento de los poros más pequeños debido a un relleno parcial de los mismos.

Es interesante observar que en el estudio de North et al. (2016) se expone la reducción de la absorción de agua por goteo mediante la aplicación de 1M de DAP sobre hueso. También, en Salvatore et al. (2019), se presentan datos de BET de dos tratamientos: uno con DAP solo y otro combinando la aplicación de nanopartículas junto con DAP. Ambos tratamientos muestran una reducción de la porosidad, siendo bastante similar en ambos casos. Sin embargo, debido a que se realiza en una sola muestra, no se puede determinar si es una tendencia repetible que ambos tratamientos reduzcan de manera similar.

La diferencia observada en estos resultados con respecto a nuestra muestra podría radicar en el estado inicial del hueso. Es posible que el hueso más reciente contenga una mayor reserva de Ca^{+2} en comparación con la muestra del Barranc de la Boella que hemos presentado. En Porpora et al. (2022: Supplementary information), se muestran resultados de BET en una muestra tratada con nanopartículas y DAP, pero no se exponen los datos de porosidad en porcentaje. Sin embargo, indican que se produce una reducción de los microporos hasta los 50 nm. Esto coincide ligeramente con nuestros resultados de MIP, donde se observa una reducción de los poros en el rango de 50 μm a 1 μm . No obstante, en ninguno de los casos se exponen los aumentos de poros más pequeños, que como hemos visto en las muestras tratadas con CaLoSil®, es común que ocurra con la formación de componentes como el carbonato cálcico o la hidroxiapatita.

Además, otro dato que coincide con Salvatore et al. (2019) es la reducción del área de superficie (m^2/g). Sin embargo, no podemos contrastar estos datos con Porpora et al. (2022) porque no reportan

esta información. La reducción de la porosidad por parte del DAP ya se ha expuesto desde la primera publicación sobre este consolidante para piedra Matteini et al. (2011), o la reducción de los poros mayores de 1 μm (Sassoni et al. 2011, 2016). Ahora bien, en otros estudios los datos de absorción de agua en este caso utilizando la prueba de permeabilidad de agua no se produce una reducción de absorción significativa (Yang et al. 2011).

Es cierto que la reducción de la porosidad no es necesariamente un indicador de eficacia de la consolidación, sino más bien indica la presencia de un nuevo producto en la estructura del material. Como menciona Delgados Rodrigues (2022), el objetivo no es eliminar todos los poros, sino aquellos de tamaño mediano que pueden tener un impacto en las propiedades mecánicas.

Reflexión sobre la metodología para evaluar la porosidad

En el caso de la evaluación de la consolidación en hueso, se han utilizado principalmente métodos hídricos que permiten obtener datos de absorción sin una preparación compleja. Estos métodos son no destructivos, lo que facilita la comparación entre muestras antes y después del tratamiento de consolidación. Esto permite observar la reducción real de los poros sin necesidad de utilizar muestras de control y muestras consolidadas. Sin embargo, en el caso del material óseo, las muestras de control pueden presentar una alta variabilidad, especialmente si se seleccionan elementos anatómicos diferentes, como se ha visto en el capítulo mencionado.

Hay una gran variedad de métodos que se emplean para evaluar las propiedades hídricas en el material pétreo (Teutonico 1988; Borrelli 1999; Charola y Otero 2021). Sin embargo, al comparar las muestras de material pétreo con las muestras de material óseo, surgen grandes diferencias que limitan la aplicabilidad de estos métodos en el caso del hueso.

En los estudios mencionados, se establece la necesidad de utilizar muestras con formas geométricamente regulares, como cubos, cilindros o paralelepípedos. Este requisito puede ser abordable en el caso de materiales pétreos, pero en el caso del hueso, nos vemos limitados por la morfología anatómica del hueso en sí. Obtener una forma geométrica específica resulta complejo, ya que estamos sujetos a la forma natural del hueso. Además, se requiere un tamaño mínimo de muestra de al menos 3 cm de arista y un máximo de 5 cm, según los manuales mencionados.

Estas dimensiones de muestra son difíciles de alcanzar en el caso del hueso. Por un lado, debido a la disponibilidad de material, ya que muchas veces se trabaja con restos óseos de yacimientos arqueológicos del Pleistoceno. Seleccionar y modificar la forma de estos restos para que se ajusten a una morfología regular implicaría una destrucción de muestra que no sería aceptable, especialmente si se desea tener un número significativo de muestras. Por otro lado, es poco común encontrar muestras de hueso que cumplan con las dimensiones mínimas de 3 cm en todas sus aristas. Por ejemplo, en los estudios recientes sobre consolidación de hueso, se suelen utilizar huesos largos humanos como muestra (Salvatore et al., 2019; Porpora et al., 2022). Estos huesos tienen un grosor muy pequeño, a menudo inferior a 5 mm, lo que hace que los métodos de absorción hídrica no sean viables para estas muestras. Los cambios de peso mínimos que se producen al sumergir estas muestras son tan pequeños que no proporcionan suficiente resolución para detectar diferencias en la absorción hídrica. La variabilidad en las mediciones es tan amplia que se producen superposiciones entre los intervalos de las muestras consolidadas y no consolidadas.

Debido a las limitaciones en la forma y tamaño de las muestras óseas, se han empleado métodos que no requieren estas propiedades específicas. El método de absorción por goteo, como mencionado en North et al. (2016), ha demostrado ser práctico para evaluar las propiedades hídricas superficiales, ya que no requiere modificaciones morfológicas en la muestra ni un tamaño mínimo determinado.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

La técnica de MIP ha proporcionado una gran cantidad de datos sobre los cambios en la porosidad de las muestras tratadas. Esta técnica nos permite no solo conocer la reducción de la porosidad total, sino también entender qué tamaños de poros se están cerrando o aumentando después de la consolidación, lo que nos brinda información sobre el comportamiento de cada producto. Sin embargo, su principal desventaja es que es una técnica destructiva, por lo que se requiere una muestra de control. Por esta razón, es importante minimizar la variabilidad en el sistema poroso de las muestras, como se ha hecho en este estudio al utilizar muestras del mismo hueso para reducir las heterogeneidades de porosidad.

Como alternativa a la técnica MIP, se puede emplear la técnica BET, como se ha mencionado en trabajos anteriores. Sin embargo, los datos disponibles de esta técnica en muestras arqueológicas son limitados en comparación con los datos de MIP. Es importante tener en cuenta esta limitación de la bibliografía al contextualizar los datos obtenidos.

Es cierto que en el estudio de la consolidación de hueso arqueológico, la evaluación de la porosidad puede variar mucho debido a las limitaciones en cuanto a tamaños y morfologías regulares de las muestras. Hasta ahora, se han expuesto algunas de las técnicas más comunes utilizadas en este campo, pero también existen propuestas alternativas, como la presentada por Nessler et al. (2020), que se basa en el estudio de la superficie de la muestra utilizando ESEM. En este caso, las imágenes se procesan para extraer datos sobre los espacios en relación con la superficie del hueso. Sin embargo, esta técnica requiere que la muestra tenga una rugosidad mínima, ya que el programa de procesamiento de imágenes puede confundir diferencias topográficas con espacios vacíos. Además, nuevamente nos enfrentamos a la limitación de la resolución de los datos, ya que no se pueden determinar los poros más pequeños.

Es importante destacar que el estudio de la porosidad en otros materiales es más prolífico y homogéneo desde el punto de vista técnico, lo que permite obtener resultados comparables. En el caso de la consolidación de hueso, se observa una disparidad tanto en las características de las muestras como en la caracterización de las propiedades porosas. En este estudio en particular, se han empleado diferentes técnicas para evaluar la porosidad, lo cual ha permitido evaluar la idoneidad de los métodos utilizados para el material específico que se está estudiando.

9.2.2. Penetración

En el estudio de la capacidad de penetración de los consolidantes, hemos analizado los datos proporcionados por Díaz-Cortés et al. (2022b). En este trabajo, se evaluaron tres productos diferentes y se utilizaron diferentes métodos de aplicación: capilaridad, inmersión y goteo. Como se mencionó anteriormente, es importante destacar que el Acril® 33 no logró penetrar en las muestras, incluso cuando se sumergió en el consolidante. Esto se debe a que la viscosidad del Acril 33 es demasiado alta y no permite que el producto penetre en los poros de la muestra. Lo mismo ocurre con las Nanorestore®, cuyo tamaño de partícula es mayor que el tamaño de los poros presentes en las muestras, como se ha observado previamente mediante la técnica MIP (Capítulo 8). Por lo tanto, la penetración de las Nanorestore® sigue siendo baja en todos los métodos de aplicación. Por otro lado, el Paraloid® B72 muestra diferencias en la penetración según el método de aplicación. Cuando se utiliza una mayor cantidad y se prolonga el tiempo de exposición, se ha logrado una penetración de hasta 6 mm. En este caso, la viscosidad del Paraloid® B72 es lo suficientemente baja como para permitir que el producto penetre en los poros de la muestra.

Es interesante mencionar el estudio realizado por Kres y Lovell (1995) sobre resinas acrílicas como el Paraloid® B72, Butvar Acrysol/Rhoplex WS-24 y Rhoplex AC33 (Primal AC33® en Europa), desde la perspectiva de si se quedan en la superficie o si logran penetrar en el material. Según este estudio, se observa que el Paraloid B72 no penetra en las muestras, incluso en aquellas que son esponjosas. Sin embargo, es importante tener en cuenta algunas diferencias con nuestro estudio.

En primer lugar, como hemos mencionado anteriormente, no se dispone de información sobre las propiedades fisicoquímicas del material ni sobre su porosidad. Además, los autores describen que las muestras estudiadas están en buen estado, lo que plantea la pregunta de si realmente estas muestras necesitan consolidación o si permiten la absorción de cualquier producto. En segundo lugar, el método de aplicación utilizado en su estudio fue diferente. En el caso de la inmersión, las muestras se sumergieron durante unos minutos, lo que significa que el tiempo para forzar la penetración es significativamente menor que en nuestro estudio. En cuanto al Rhoplex AC33, que es una emulsión acuosa similar al Acril 33, los autores informan que deja una superficie ligeramente brillante en todos los huesos.

Es necesario mencionar los estudios realizados por Rossi et al. (2004), Chadeaux et al. (2008) y Palazzo et al. (2015) sobre el Paraloid B72 (Acryloid B72) en la consolidación de muestras. Sin embargo, es importante tener en cuenta algunas limitaciones en la comparación de estos resultados con nuestro estudio. Rossi et al. (2004) presentan buenos resultados del Paraloid B72, pero no proporcionan datos de todas las muestras consolidadas con este producto. Además, sugieren que el problema de penetración observado puede estar relacionado con el colorante utilizado, el cual tiene partículas grandes. Descartan la hipótesis de fusión microestructural debido a la exposición de las muestras a una temperatura elevada. Por lo tanto, estos datos no son directamente comparables con nuestro estudio.

En el caso de Chadeaux et al. (2008), realizan una inmersión de una muestra en Paraloid B72 durante 4 horas y media, y los datos indican que el Paraloid parece penetrar más en la muestra que otras consolidadas con Rhodopas. Sin embargo, la comparación directa entre los resultados no es válida, ya que las muestras deberían tener el mismo estado de conservación.

Palazzo et al. (2015) describen que el Paraloid B72 presenta una “penetración fácil” en una muestra consolidada mediante dos aplicaciones de pincel. Sin embargo, según el análisis SEM que expone, el Paraloid no une los craquelados visibles, lo que indica una falta de penetración. No obstante esto indica un relleno insuficiente que no convendría relacionarlo directamente con su capacidad de penetración, ya que puede infiltrarse sin el relleno completo de las fisuras.

Es cierto que existen estudios que informan resultados satisfactorios del Paraloid B72 en la consolidación de muestras, pero es fundamental tener en cuenta las limitaciones y diferencias en los métodos de aplicación, las condiciones de las muestras y los criterios de evaluación utilizados en cada estudio. En el caso del trabajo de Martín Castellano y Pozo Canales (2016), del cual se basó el estudio de penetración en esta tesis, se informan datos contradictorios con los resultados propuestos en este trabajo. La falta de información sobre el método de aplicación empleado en ese artículo dificulta la comparación directa con nuestros resultados. Por ejemplo, si se utilizó el método de aplicación por goteo, es posible que los resultados sean similares a los obtenidos en tu estudio. Sin embargo, si se empleó el método de inmersión, la disparidad de resultados podría atribuirse a factores como la porosidad de la muestra (sin datos disponibles) o el uso de diferentes colorantes para las mismas muestras (no está claro en el estudio dónde se utilizaron todos los colorantes). Por lo tanto, es crucial destacar la necesidad de presentar datos claros sobre la muestra, el método de consolidación y la presencia de productos adicionales, como los colorantes, para poder realizar comparaciones adecuadas.

Turner-Walker et al. (2020) analiza la capacidad de penetración del Paraloid® B72 a través de la comparación entre la muestra absorbida en agua y la cantidad de absorción de Paraloid® B72. Estos autores llevan a cabo la consolidación utilizando el método de la capilaridad, lo que respalda sus argumentos sobre la capacidad de penetración de la resina mediante este método. Sin embargo, es importante señalar que lograron dicha penetración utilizando una concentración mayor de producto a la empleada en nuestro estudio, específicamente un 10% en acetona.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Encontrar resultados recientes sobre la penetración de resinas orgánicas en otros materiales es complicado, como menciona Sena Fonseca (2023). En el caso de materiales pétreos, su evaluación ha sido prácticamente eliminada en los últimos 20 años. Los consolidantes más comunes utilizados en la consolidación de materiales pétreos suelen ser los silicatos, y es con ellos que se comparan otros consolidantes en estos estudios. Sin embargo, algunos trabajos que buscan evaluar la penetración de resinas orgánicas en fósiles emplean granos de arena en cubos y aplican resinas para observar su penetración. En el trabajo de Brown (2002), se realizan varios ensayos utilizando cubos rellenos de arena descohesionada y se aplica Paraloid® B72 a través de diferentes métodos, concentraciones y número de aplicaciones. Algunas imágenes relacionadas también se pueden encontrar en la nueva edición del libro de Horie (1986: pp). En este trabajo, se plantea que a medida que aumenta la concentración del polímero, la penetración disminuye, como ya hemos mencionado anteriormente. Además, se sugiere que una mayor concentración del polímero evita que el disolvente se evapore rápidamente, lo que reduce la contracción de la resina. Además, un mayor número de aplicaciones separadas en un período de tiempo más largo permitirían una distribución más efectiva del consolidante. Sería de gran ayuda poder extrapolar estos resultados a especímenes para evaluar con certeza si los mismos principios se aplican al material óseo.

Entre los estudios que evalúan diferentes consolidantes, se destacan los realizados por (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2004, 2008, 2012) que también estudian el Paraloid B72 en piedras más o menos porosa. Estos estudios también investigan el uso del Paraloid B72 en piedras con diferentes niveles de porosidad. Mediante el “drilling test”, destacan que esta resina acrílica no penetra más de 2 mm, incluso cuando se aplica por inmersión. Es cierto que en nuestro estudio hemos observado una penetración mayor. En los trabajos de este equipo, se establece una relación entre la capacidad de absorción y la porosidad de la muestra. Por ejemplo, en la piedra más porosa utilizada en sus estudios, se presenta una porosidad del 27,2% ($\pm 1,1\%$), mientras que nuestras muestras de calizas Ança tienen una porosidad duplicada. La mayor penetración que hemos observado podría estar relacionada con la presencia de una mayor cantidad de poros en nuestras muestras. Sin embargo, también debemos tener en cuenta las diferencias microestructurales entre una caliza y un hueso: estructuras granulares o estructuras de canales. En otros estudios, se presentan casos prácticos en los que las resinas se han quedado en la superficie de materiales pétreos o pinturas murales (ex Giorgi et al. 2000; Baglioni et al. 2014; Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018).

En relación con el CaloSil®, hemos observado una mayor penetración que los demás productos en un par de muestras seccionadas utilizando ESEM y micro CT. Esto se debe a que las partículas de CaloSil® son mucho más pequeñas que las del Nanorestore, lo cual explica la mayor penetración en comparación con los resultados ya expuestos en Díaz-Cortés et al. (2022b). En Natali et al. (2014b) se muestran dos imágenes de una muestra sin consolidar y otra consolidada para demostrar la capacidad de aumentar la compactación. En estas imágenes, se puede apreciar que la penetración es bastante superficial, lo cual concuerda con nuestros datos sobre el Nanorestore®. Sin embargo, nuevamente encontramos la falta de datos numéricos sobre la penetración en los estudios sobre este consolidante, a excepción del trabajo de Martín Castellano y Pozo Canales (2016).

Para obtener más datos comparativos, es útil revisar los estudios realizados en pintura mural o piedra que han evaluado el uso de nanopartículas. Según Giorgi et al. (2000), en el primer estudio del producto que posteriormente se comercializaría, se menciona que la consolidación se produce principalmente en las capas más superficiales. Es importante tener en cuenta tanto el sistema de porosidad de la muestra utilizada como el disolvente empleado en estos estudios. Daniele et al. (2008) informan que en su caso las nanopartículas logran penetrar hasta 1 mm en muestras con un 7% de porosidad.

No solo en piedra, sino en morteros de cal también se han realizado evaluaciones de la consolidación de estas nanopartículas exponiendo resultados de penetración exitosos de hasta 6 o 7 mm (Borsoi

et al. 2016a, c, 2017c). En el estudio de Arizzi et al. (2015) , se compararon varios productos de nanopartículas, incluyendo Nanorestore y CaLoSil E 25, y se encontró que este último presentaba una mejor penetración. Estos resultados concuerdan con los nuestros, donde también se observó una mayor penetración con CaLoSil en comparación con Nanorestore, debido al tamaño de las partículas (Arizzi et al. 2015a; Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018).

También se ha observado que las nanopartículas pueden quedarse más o menos en la superficie según el método de aplicación utilizado (Otero et al. 2021). Uno de los problemas principales es el retroceso, que provoca una acumulación de nanopartículas en la superficie, dejando un velo blanquecino (Borsoi et al. 2016b). En otros estudios, se ha utilizado Nanorestore Plus para la consolidación de mármol, y se ha reportado una penetración de hasta 2 cm, observada mediante la observación óptica del volumen mojado de la muestra. Según estos estudios, esta penetración es insuficiente en comparación con el uso de DAP (Sassoni et al. 2020b).

En el caso del DAP, hemos observado que es difícil visualizar el producto mediante SEM, posiblemente porque sigue siendo soluble y no cristaliza, lo que impide su observación. No disponemos de datos sobre la penetración de este producto. En el estudio de North et al. (2016), se evaluó la penetración de diferentes concentraciones de DAP, y como era de esperar, se encontró que el producto penetraba más eficientemente a concentraciones más bajas, incluso a 0,5%. En Salvatore et al. (2019), se observó mediante micro CT un aumento en la densidad de una muestra de hueso, lo cual sugiere una penetración en el interior del fragmento óseo. Sin embargo, no tenemos suficientes datos para comparar estos resultados con los nuestros.

En Díaz-Cortés et al. (2022a), al realizar la consolidación utilizando DAP con empastes de agua cal, no se obtuvieron datos de penetración. Sin embargo, al combinar este producto con nanopartículas, como se ha informado en estudios previos sobre hueso (Salvatore et al. 2019; Porpora et al. 2021, 2022), en nuestro caso CaLoSil, se observó que la penetración se limitaba a la capa más superficial de la muestra. Esto pudo ser observado mediante microscopía óptica y ESEM. Estos resultados se asemejan a los reportados por Salvatore et al (2019) que con micro CT quienes observaron una menor penetración con el uso de micro CT en comparación con el uso de DAP solo. Porpora et al. (2022) evaluó la penetración del tratamiento con nanocales y DAP mediante micro CT, y encontró un aumento en la densidad mineral en el interior de la muestra, lo cual sugiere una penetración profunda del tratamiento.

Los estudios sobre el uso de DAP en piedra han mostrado resultados de penetración significativamente mayores, tanto en calizas como en mármoles, alcanzando entre 3,5 y 8 mm (Sassoni y Franzoni 2014; Franzoni et al. 2015b; Sassoni et al. 2015, 2020c). En el caso de mármoles artificialmente envejecidos, se han reportado datos de penetración superiores a 30 mm de profundidad (Ugolotti y Sassoni 2022). En el trabajo de Sassoni y Franzoni (2020) , se evaluaron diferentes concentraciones de DAP en morteros de diferentes tipos, y se observaron diversas penetraciones que se relacionaron con el tipo de sistema poroso presente en cada mortero, variando entre 20 y 40 mm.

Algunos estudios han indicado que el método de aplicación más adecuado para piedra con altas concentraciones de calcio sería el de empacos (Graziani et al. 2017; Murru y Fort (2020). En estos casos el DAP se aplica por sí solo ya que reacciona con la propia fuente de calcio del sustrato. En cualquier caso, aún en estos días hay bastantes estudios sobre estos productos, pero hay una gran variedad de maneras de aplicarlo, de hecho, el tratamiento con nanocales que se emplea para hueso no es el más utilizado en la bibliografía. Parece que desde Yang et al. (2016) se repite el mismo tratamiento con nanocales, solamente en hueso.

Reflexión sobre la metodología para evaluar la penetración

Los métodos utilizados para evaluar la penetración en hueso varían considerablemente. Como se

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

mencionó anteriormente, en el primer estudio se basaron únicamente en la evaluación superficial. Si el consolidante es absorbido lo suficiente para no quedarse en la superficie, se pueden obtener datos aproximados, pero no proporcionan información directa sobre la profundidad de penetración. En el caso de consolidantes que contienen nanopartículas, es posible que haya cierta penetración, pero debido al efecto del disolvente, parte de ella puede volver a la superficie (Borsoi et al. 2016a, b).

Se ha observado otro tipo de evaluaciones visuales en referencias sobre piedra, donde se visualiza la absorción del consolidante durante la aplicación. En muchos casos, la muestra se oscurece cuando se impregna con el consolidante (Sassoni et al. 2020a; Sassoni y Franzoni 2020). Sin embargo, no queda claro si se ha realizado una sección transversal de la muestra para visualizar la profundidad de penetración (Graziani et al. 2017; Sassoni et al. 2020b). Mediante métodos como la capilaridad, se ha observado una mayor penetración en las zonas más superficiales, que son precisamente las que se visualizan externamente. Esto podría llevar a una interpretación errónea de los datos, ya que la penetración en el interior de la muestra podría no ser igual que en las partes más externas.

Para obtener información más precisa, sería necesario contar con muestras de mayor tamaño, preferiblemente con formas geométricas que faciliten la observación del transporte del consolidante. De esta manera, se obtendría una visión más precisa de la penetración en diferentes partes de la muestra y se evitarían posibles sesgos en la interpretación de los resultados.

En relación a la evaluación de la penetración en hueso, se ha utilizado el método de teñir las superficies con un producto que deja una marca visible hasta donde ha llegado el consolidante (Martín Castellano y Pozo Canales 2016; Turner-Walker et al. 2020). En Díaz-Cortés et al. (2022b), empleamos un único colorante que nos permitió realizar múltiples mediciones en diversas muestras, obteniendo datos significativos para observar las tendencias de cada producto y método de aplicación. Además, el uso de fenoltaleína ha permitido visualizar la presencia de nanopartículas de hidróxido de calcio (Borsoi et al. 2016a, b, 2017; Borsoi 2017) y en nuestro caso nos ha ayudado a identificar la ubicación de las Nanorestore®. Es importante tener en cuenta que este tipo de métodos de evaluación implican la destrucción de la muestra, ya que implica la aplicación del consolidante con el producto de color y posterior corte transversal. Sin embargo, este es el método que nos permite obtener datos numéricos sobre la penetración del consolidante.

Además, se han utilizado técnicas analíticas como FTIR-ATR o SEM-EDX para observar la penetración en hueso. Sin embargo, estas técnicas se han aplicado generalmente en una sola muestra consolidada con Paraloid® B72 (Chadefaux et al. 2008; Turner-Walker et al. 2020). Es importante tener en cuenta que, en nuestro estudio, hemos querido comparar diferentes consolidantes propuestos en los últimos años, como las nanopartículas de hidróxido de calcio o el diamonio de hidrógeno fosfato, por lo que hemos realizado una evaluación de la penetración en hueso utilizando ESEM-EDX. Sin embargo, la distinción de la composición de estos productos con respecto al sustrato óseo es realmente complicada, como se ha observado en otros trabajos (Masi y Sassoni 2021). A diferencia de lo que ocurre en piedras calcáreas, donde la introducción del consolidante presenta una composición diferente a la del sustrato (Sassoni et al. 2018; Murru y Fort 2020), estamos introduciendo una composición similar a la del propio hueso, lo que dificulta discernir el producto introducido. Debido a la limitada publicación de datos en este sentido, aún no es posible contrastar si estas técnicas son útiles para evaluar la penetración de diferentes productos en hueso.

En los últimos estudios de consolidación ósea, se ha utilizado la microtomografía de rayos X. Esta técnica se ha aplicado exclusivamente a consolidantes inorgánicos como las nanocales o el DAP, y en nuestro caso, también para observar las nanocales. Sin embargo, es importante destacar que simplemente al observar las imágenes en 2D y los cambios de densidad en la muestra, resulta complicado discernir entre el material óseo y el producto consolidante. Esto se debe principalmente a que ambos tienen densidades similares. Por lo tanto, se utiliza la técnica del falso color para resaltar

de manera más clara estos cambios de densidad. En este sentido, es importante mostrar los datos utilizados para modificar la imagen, ya que, al igual que en cualquier edición de imagen, es posible obtener resultados diferentes a partir de la misma imagen original. Además, en nuestro caso, no hemos podido realizar las mismas modificaciones que en los estudios de Salvatore et al. (2019) o Porpora et al. (2022) debido a la falta de datos sobre los parámetros utilizados en sus investigaciones. Por último, es necesario señalar que, al igual que ocurre con las técnicas analíticas mencionadas anteriormente, solo disponemos de datos de una muestra, lo que impide obtener suficiente información para realizar comparaciones entre diferentes productos o métodos de aplicación.

Otros métodos de evaluación de la penetración dependen del tipo de consolidante utilizado. Por ejemplo, en el caso de la piedra, cuando se utilizan consolidantes hidrófobos como los silicatos de etilo, se puede observar la ubicación del consolidante. Al sumergir nuevamente la muestra, la zona que no absorbe agua indica la presencia del consolidante (Franzoni et al. 2015a). De esta manera se puede obtener datos de medida de la penetración y comparar muestras entre sí. Sin embargo, de nuevo, para una buena visualización se necesitarían muestras más grandes de las que hemos empleado.

Asimismo, este tipo de estudios lo realizan en muestras con una coloración bastante fuerte (colores terrosos rojizos), en cambio, la modificación de color que se produce en los huesos con la humedad no es tan marcado lo que hace difícil su visualización. Asimismo, también otros trabajos seleccionan los datos de porosidad para saber hasta dónde ha actuado el consolidante (Sassoni et al. 2011; Franzoni et al. 2015b). Para ello, dividen la muestra en dos o tres partes y establecen categorías de penetración, como entre 0-5 mm, entre 5-10 mm, etc. De esta manera, una reducción en la porosidad indicaría que el consolidante ha llegado a esas profundidades.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que este tipo de enfoques no proporciona la misma resolución que los datos cuantitativos (variables numéricas continuas). Por lo tanto, puede haber una pérdida de información sobre diferencias mínimas que no se ajusten a estas categorías predefinidas.

9.2.3. Propiedades químicas

La composición fisicoquímica después de los tratamientos con consolidantes inorgánicos es importante para comprender los productos generados. En el caso de los estudios en hueso arqueológico, la técnica más utilizada para determinar las nuevas fases ha sido el FTIR-ATR.

Sin embargo, los estudios se han centrado en ciertas regiones del espectro para detectar cambios en ciertas bandas. En nuestro caso, este enfoque no ha proporcionado datos muy precisos, ya que en muchas ocasiones no se observaron las bandas que se habían reportado anteriormente.

Tomando como ejemplo las nanopartículas, en el trabajo de Natali et al., (2014) se propuso la formación de aragonito en el hueso. Sin embargo, hemos observado que la banda de 855 cm^{-1} puede enmascarse con el pico $\nu_2(\text{CO}_3)$ del propio hueso. Por lo tanto, en la segunda derivada es posible ver este pico adicional que aparece después de la consolidación (Figura 9.7).

Por otro lado, en el caso de la calcita, es importante tener en cuenta que en un hueso puede presentarse este pico (Dal Sasso et al., 2016). Por lo tanto, podemos observar si esta banda aumenta, aunque la relación entre el pico 712 cm^{-1} y el pico de PO_4 puede proporcionar un valor numérico para cuantificar el aumento de la calcita. También es necesario considerar que en diferentes muestras de huesos del mismo yacimiento puede aparecer este pico de calcita secundaria, por lo tanto, debemos conocer previamente la variabilidad que puede existir en el hueso que se va a consolidar. Por otro lado, aunque no aparezcan picos de calcita, si que con los índices que hemos empleado hay un aumento en aquellos que participan las bandas de carbonatos. Por tanto sí que hay una introducción de un polimorfo de carbonato, que por los datos del FTIR y Natali et al. (2014b) podría ser aragonita.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

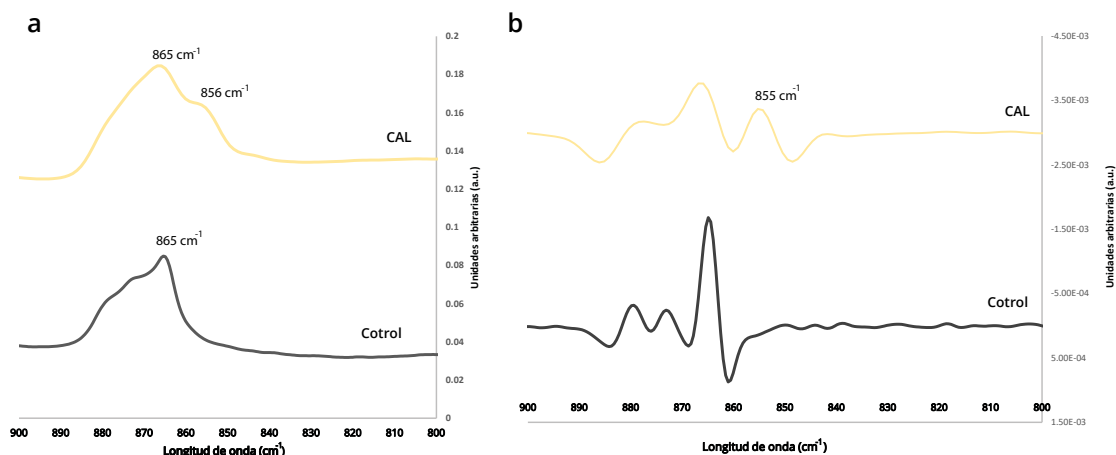


Figura 9. 7. Análisis de la banda en el 856 cm-1 de la muestra tratada con CaLoSil mediante la segunda derivada del espectro.

Ahora bien, a partir del DRX las muestras consolidadas con CaLoSil® no muestran datos de crecimiento de calcita, tampoco de aragonito (Figura 9.8). Esto mismo sucede en el caso de Natali et al. (2014b), los cuales argumentan que se debe a que estos carbonatos de calcio se encuentran por debajo del límite de detección. Sin embargo, el refinamiento con vaterita sí que muestra porcentajes significativos. La formación de este polimorfo puede formarse tras 21 días de curación de las nanocales (Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018). Esta fase metaestable se puede formar en sustratos no carbonatados como es nuestro caso, que no es un sustrato carbonatado como las calizas (Rodríguez-Navarro et al. 2013). Asimismo, exponen que la presencia de disolventes como los alcoholes pueden favorecer la formación y la estabilización cinética de la vaterita (Rodríguez-Navarro et al. 2013, 2016b).

Asimismo, se observa un aumento significativo de la parte amorfa después del tratamiento con nanocales. Rodríguez-Navarro et al. (2016a) han demostrado la existencia de carbonato cálcico amorfo (ACC) en las etapas iniciales de curación. Además, los datos de TG confirman la presencia de carbonato amorfo mediante la reducción de masa a temperaturas más bajas (de 0-200°C), a pesar de haber transcurrido más de 21 días de curación en nuestro caso. Otros estudios también han mostrado espectros de FTIR-ATR de carbonatos amorfos puros, observando aumentos en las regiones entre 1600-1300 cm⁻¹, que coinciden con las regiones de carbonatos mostradas en el hueso (Khouzani et al. 2015). Por lo tanto, la presencia de estos compuestos amorfos también podría contribuir al aumento de los índices de carbonato que hemos observado en este trabajo, lo cual es importante tener en cuenta.

Además, la reducción de masa a 600°C implica la existencia de carbonato cálcico ya cristalizado (Rodríguez-Navarro et al. 2016a), como se ha mencionado anteriormente, identificado como vaterita mediante DRX.

El tratamiento con DAP por sí solo no muestra cambios en el espectro FTIR-ATR, según Salvatore et al. (2019). Es difícil identificar productos de fosfato en un sustrato que ya contiene estos componentes. Además, como hemos mencionado anteriormente, las soluciones de DAP requieren una fuente de calcio para formar hidroxiapatita. En el caso del hueso del Barranc de la Boella, no hay suficiente carbonato cálcico disponible, lo que sugiere que el DAP no está reaccionando. La

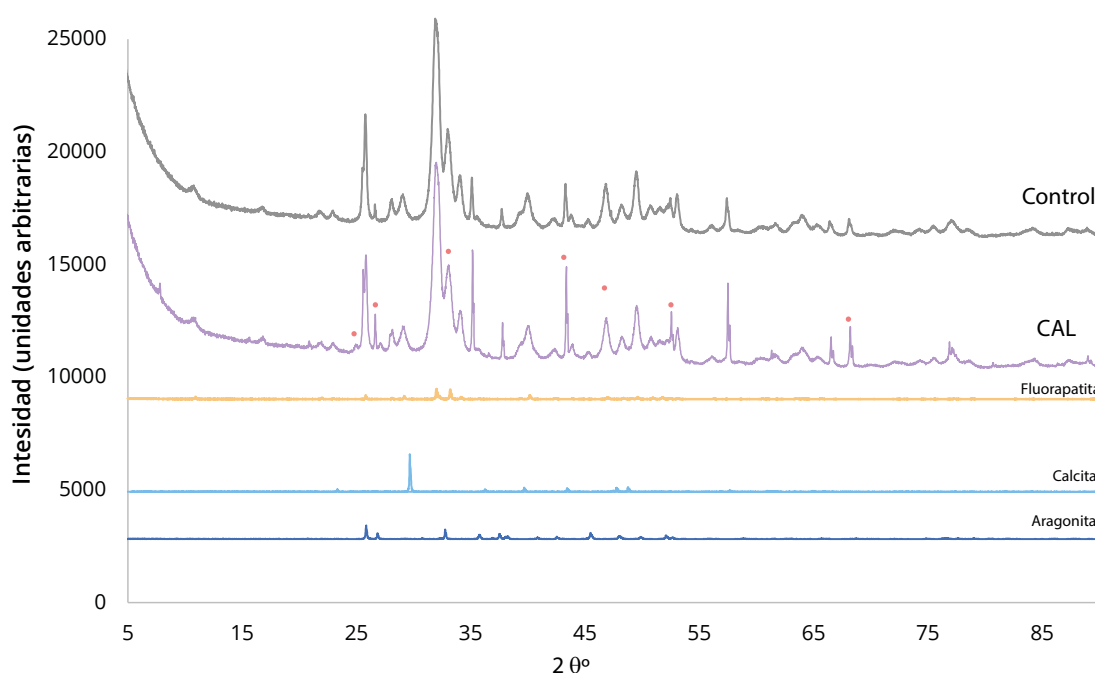


Figura 9. 8. Difractogramas de la muestra consolidada con CAL y la comparación con los patrones de fluorapatita, calcita y aragonita. Picos principales de la vaterita (puntos rojos)

fase amorfa observada en estos tratamientos podría corresponder al diamonio de hidrogenofosfato sin reaccionar, aunque no se puede afirmar con certeza. Sin embargo, los datos de la gráfica TG muestran una reducción de peso alrededor de 200°C. Hasta el momento, no podemos comparar estos datos con trabajos que evalúen el tratamiento con TG en hueso arqueológico ni en piedra. Algunos trabajos sobre el uso de DAP como aditivo en productos de tabaco muestran gráficas de TGA en las que se observa esta reducción a 200°C, lo que podría estar relacionado con la presencia de DAP sin reaccionar que aún permanece en la muestra y o a la existencia de moléculas de agua.

Por otro lado, a través de los índices de infrarrojo, se observa un incremento en aquellos índices que involucran fosfatos, lo que indica la incorporación de DAP en el hueso.

En cuanto al tratamiento con nanopartículas y DAP, Salvatore et al. (2019) muestran bandas de calcita (830 cm^{-1} , 720 cm^{-1}) y aragonita (810 cm^{-1} , 690 cm^{-1}) mediante FTIR-ATR. Sin embargo, en nuestro caso, no se observan bandas en estas regiones. Al comparar el espectro de aragonita con el de la muestra consolidada, se esperaría un aumento significativo en el pico a 858 cm^{-1} y la aparición de bandas en 715 cm^{-1} y 698 cm^{-1} si estuviera presente la aragonita. Por lo tanto, no se puede concluir que se esté formando aragonita. Porpora et al. (2022) muestran resultados de FTIR-ATR y DRX para la síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita, pero no se observan resultados fisicoquímicos de las muestras de hueso una vez consolidadas en su estudio.

A través de la técnica de DRX, se observa una disminución en los compuestos de carbonato cálcico en comparación con CAL, lo que indica que la reducción de estos polimorfos ocurre debido a la reacción con DAP para formar el producto de fosfato. Sin embargo, aún se detectan compuestos amorfos según la técnica analítica utilizada (Figura 9.9 y 9.10).

En el estudio de North et al. (2016), se muestra mediante SEM-EDX la presencia de cristales de

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

magnesio o brusita, aspecto que no hemos encontrado (Figura 9.9 y Figura 9.10). Se plantea la posibilidad de que se formen fosfatos de calcio amorfo en presencia de magnesio, aunque los niveles de magnesio no son tan altos como para favorecer la formación de hidroxiapatita.

En los trabajos que evalúan la consolidación con hidroxiapatita en piedra, es importante detectar el tipo de polimorfo de fosfato (Sassoni et al. 2011; Naidu y Scherer 2014; Naidu et al. 2015; Sassoni 2018). En el caso del hueso, resulta complicado determinar exactamente qué polimorfo se está

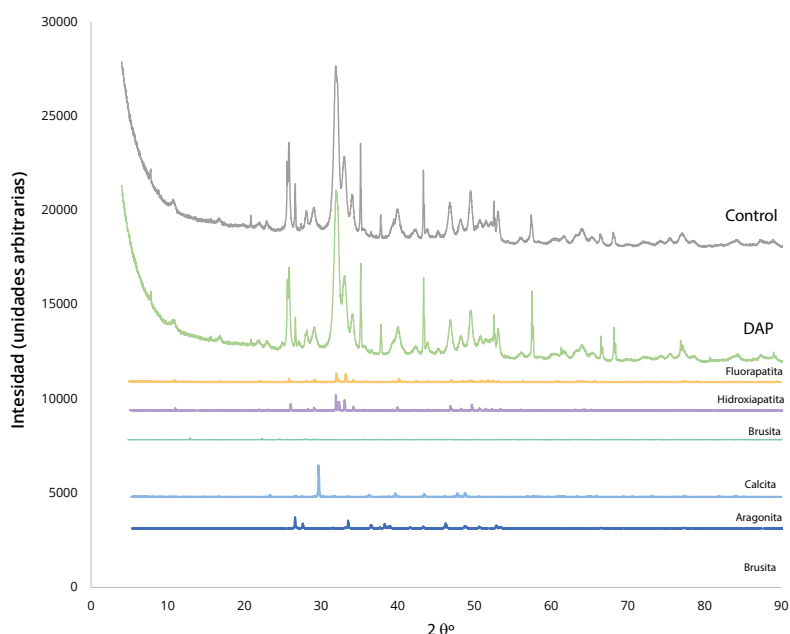


Figura 9. 9. Difractogramas de la muestra consolidada con DAP y la comparación con los patrones de fluorapatita, hidroxiapatita, brusita, calcita y aragonita.

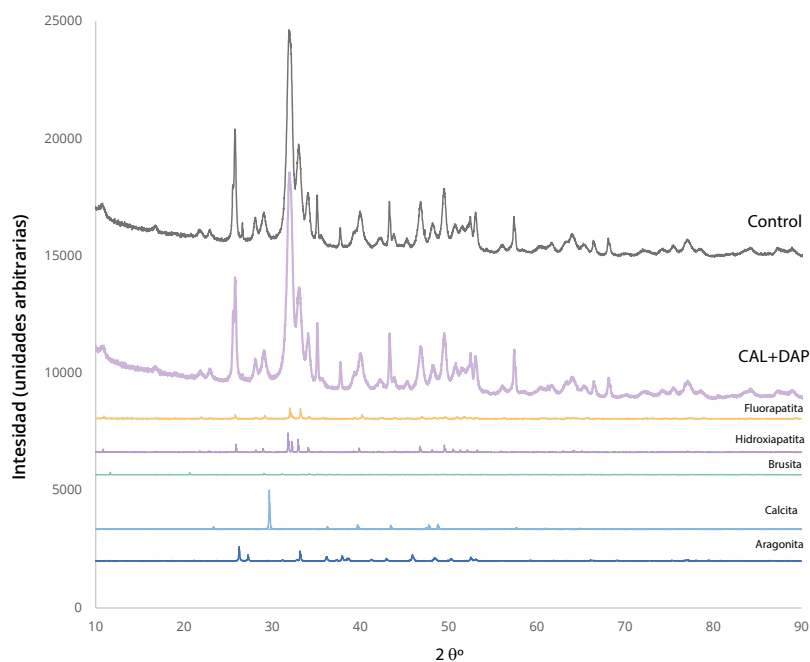


Figura 9. 10. Difractogramas de la muestra consolidada con DAP y la comparación con los patrones de fluorapatita, hidroxiapatita, brusita, calcita y aragonita.

formando y diferenciarlo del sustrato de bioapatita presente en el hueso (Figura 9.8 y 9.9).

Por otro lado, al analizar los índices de FTIR, se observan tendencias que indican una mayor cristalinidad. Al aplicar la segunda derivada en la región de 960 cm^{-1} , se observa que, en las muestras consolidadas con este tratamiento, la banda se desplaza hacia los 960 cm^{-1} desde los 930 cm^{-1} de las muestras de la Boella (Figura 9.11a). Esto sugiere la incorporación de un compuesto más similar a la hidroxiapatita. Utilizando el método de Stathopoulos et al (2009) también observamos que el tratamiento de DAP introduce cristales más similares a la hidroxiapatita, mientras que la unión de las nanocales y el DAP hacia la fluorapatita. Sería interesante seguir desarrollando esta línea analizando los parámetros de las celdas que se forman tras las consolidaciones.

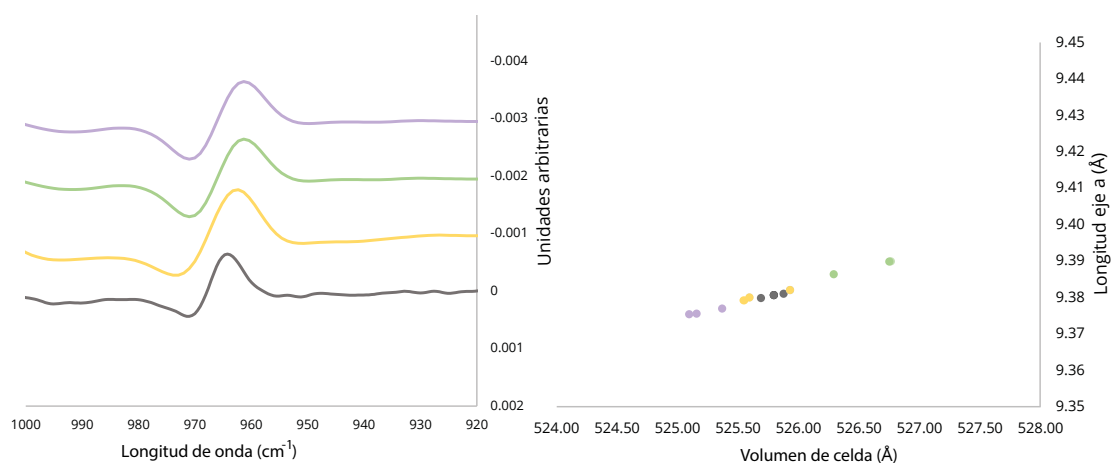


Figura 9. 11. a) Segunda derivada en la región 920-1000 b) Datos de la longitud del eje a y el volumen de celda

9.3.4. Propiedades mecánicas

En relación con las propiedades mecánicas, en los estudios sobre la consolidación ósea, no se han realizado pruebas específicas sobre las propiedades mecánicas de estas resinas, a pesar de que el Paraloid® B72 es una de las resinas más utilizadas. Por ello, es importante destacar los datos obtenidos de las resinas orgánicas estudiadas en este trabajo. Según los datos publicados en Díaz-Cortés et al. (2022b), se observa que tanto el Paraloid® B72 como la emulsión acrílica Acril 33 aumentan la dureza, siendo el incremento mayor con la segunda. Esto se explica, como ya se mencionó en el trabajo, por la retención de la resina en la superficie, lo que proporciona una mayor resistencia al impacto de la bola utilizada en las pruebas.

En cuanto al Paraloid® B72, se evaluó nuevamente en comparación con los datos de DAP (Díaz-Cortés et al. 2022a). Los resultados obtenidos utilizando la técnica de microindentación Knoop y Vickers fueron diferentes. Con los datos de microindentación Knoop, no se observó un aumento en la dureza en comparación con la muestra control, e incluso se obtuvieron algunos valores más bajos. Este resultado fue similar al obtenido en un estudio previo en el que se evaluó una muestra del mismo yacimiento consolidada con Paraloid® B72, y se obtuvieron valores de dureza Knoop (HK) similares o más bajos que la muestra control.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Para comprender por qué se obtuvieron valores tan bajos, se realizó una prueba en una muestra de Paraloid® B72 y otra de resina Epoxi utilizando la misma técnica y carga. Se observó que estas resinas presentaban valores más bajos que los del propio hueso. El Paraloid® B72 mostró valores de HK inferiores a 0,1. Al calcular la penetración de esta indentación, que es de aproximadamente 12 μm , se concluyó que los valores más bajos podrían deberse a que se estaba midiendo más parte de la resina que de la zona del material óseo. Esta hipótesis se basa principalmente en el hecho de que con la técnica de microindentación Vickers se obtuvieron resultados significativamente más altos que con las muestras control. Las variables como la carga y el tiempo de indentación fueron las mismas para el microindentador Knoop. La diferencia notable entre las dos técnicas es la morfología de la indentación y la profundidad de penetración. El indentador Vickers penetra mucho más profundamente (más de 100 μm), lo que proporciona resultados de la resistencia del material a una mayor profundidad.

Además de las pruebas de microindentación, los resultados obtenidos en el test de “scratching” mostraron resistencia a la deformación por parte del Paraloid® B72. Esto refuerza la idea de que ante una indentación profunda, esta resina muestra resistencia a la deformación en comparación con la muestra no tratada. Estos resultados pueden relacionarse con la penetración de la resina en la muestra, que efectivamente alcanza unos centímetros de profundidad.

En el caso de Nanorestore®, se ha observado un incremento en la dureza Leeb en cada una de las aplicaciones, lo cual se ha relacionado con la poca penetración que presenta este producto y su retención en la superficie, tal como se ha demostrado en otros estudios realizados en piedra (Otero et al., 2021).

En los estudios sobre hueso, Natali et al. (2014b) también observaron un aumento en la dureza, pasando de 0,6 GPa a una media de 2,2 GPa. Este incremento se atribuye a la presencia de aragonita en la muestra. De acuerdo con esta explicación, se podría entender que el carbonato cálcico formado se queda en la superficie, lo cual se ve respaldado por el análisis de micro CT, que muestra una mayor cohesión en la superficie del hueso tratado.

En el caso de las muestras de CaloSil, también se ha observado un incremento en la dureza Leeb. Al consolidar las muestras hasta alcanzar la absorción máxima de la superficie, se ha registrado una dureza de HDL=331. A través de las imágenes de micro tomografía computarizada (micro CT) y microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), se ha observado que, aunque la penetración sea mayor, se obtienen resultados similares a los observados con Nanorestore® en el estudio realizado por Díaz-Cortés et al. (2022b).

En el caso del DAP, el estudio realizado por Díaz-Cortés et al. (2022a) ha demostrado que la microindentación Knoop produce un aumento en la dureza de aproximadamente 200 MPa a casi 500 MPa. Sin embargo, mediante la microindentación Vickers, la dureza del DAP no aumenta tanto en comparación con la muestra control. Es importante mencionar que estos resultados corresponden al tipo de consolidación realizada mediante los métodos descritos por Graziani et al. (2016, 2017); Sassoni et al. (2020a); Ugolotti (2021).

Al utilizar 3M DAP y los empastes de celulosa con aguacal, se ha observado un incremento del 16% en la dureza (de 60 MPa a 70 MPa). Si bien hay un incremento, en comparación con el Paraloid B72, el aumento es de casi el 100% (de 60 MPa a casi 120 MPa). En el estudio de Salvatore et al. (2019), se ha observado un aumento de aproximadamente el 42% con el tratamiento solo de DAP y un aumento del 56% con las nanopartículas de hidróxido de calcio + DAP, siguiendo estos porcentajes, sí se observa un incremento mayor en comparación con los datos de Díaz-Cortés et al. (2022a). No obstante, hay que remarcar la falta de los datos absolutos de la dureza para una correcta comparación. Por otra parte, Porpora et al. (2022) también ha reportado un incremento del 64%

en la dureza Vickers, pasando de HV= 56 (549,2 MPa) a HV= 93 (912,1 MPa) con el tratamiento de nanopartículas de hidroxiapatita. Estos datos sugieren que el tratamiento con nanopartículas de hidróxido de calcio proporciona una mayor dureza que el tratamiento utilizado en el estudio de Díaz-Cortés et al. (2022a). Además, se ha observado una mayor resistencia mecánica en el tratamiento combinado de nanopartículas de hidroxiapatita y DAP en comparación con el tratamiento de DAP solo. Estos resultados también son respaldados por los datos de dureza Leeb, donde se obtiene un valor de 273,3 (± 20.88) para el DAP y 290,2 (± 15.80) para CAL+DAP.

Reflexión sobre la metodología para evaluar las propiedades mecánicas

Es cierto que los estudios previos que evalúan consolidantes en huesos arqueológicos no se han centrado en gran medida en las propiedades mecánicas. Esto se debe en parte a que las muestras de hueso arqueológico no se pueden modificar fácilmente para obtener un tamaño mínimo y una morfología geométrica adecuada para realizar pruebas mecánicas más avanzadas. Por esta razón, se ha optado por utilizar ensayos de microindentación, que proporcionan medidas más superficiales.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que incluso para este tipo de pruebas es necesario modificar la superficie de análisis para garantizar que sea plana y pulida, lo que facilita la visualización de las marcas de indentación. Además, para realizar la prueba en paralelo a la plataforma, es necesario tener otro lado del hueso que sea paralelo al plano de análisis. Por lo tanto, incluso este enfoque de prueba puede llegar a ser destructivo.

Al considerar la adecuación de cada prueba de microindentación en huesos, es crucial tener en cuenta las características físicas del tejido óseo. Estas características incluyen la presencia de osteonas, tejido lamelar, entre otros. Esto se debe a que dependiendo de la zona que se esté midiendo en un mismo hueso, se pueden obtener diferentes valores de dureza (Ashman y Rho 1988; Rho et al. 1998; Weiner y Wagner 1998; Riches et al. 2000a; Boivin et al. 2008). Por lo tanto, es importante especificar en qué zona se está realizando la prueba.

Es cierto que, al considerar la morfología de cada indentación, debemos tener en cuenta la aplicación específica de cada prueba de microdureza. La microdureza Knoop, que tiene una morfología de rombo, no promediará la dureza de materiales anisotrópicos de la misma manera. Dependiendo de la dirección de la impronta, obtendremos resultados diferentes en la misma muestra (Weiner y Wagner 1998; Öhman et al. 2013). Por lo tanto, es importante tener en cuenta la dirección en la que se realiza la prueba de microindentación, ya sea paralela o perpendicular a las fibras del hueso y las placas de bioapatita en el caso de tejidos compuestos por osteonas. Sin embargo, es importante destacar que los tejidos lamelares, debido a la rotación de las fibras de colágeno mineralizadas, tienden a tener valores más isotrópicos (Ziv et al. 1996).

Además, es importante tener en cuenta que la técnica de microdureza Knoop se utiliza comúnmente para la medición de recubrimientos, por lo que su alcance es muy superficial y está adaptado para materiales delgados y frágiles, como el esmalte dental (Davidson et al. 1974; Kodaka et al. 1992; He et al. 2010).

En el caso del test de Vickers, es ampliamente utilizado tanto en estudios de hueso como en otros materiales (Ziv et al. 1996; Weiner y Wagner 1998; Öhman et al. 2013), incluyendo la evaluación de consolidantes en hueso (Natali et al. 2014a; Salvatore et al. 2019; Porpora et al. 2022). Es importante tener en cuenta la dirección de las fibras y los cristales de bioapatita en los resultados de dureza. Se ha observado que las placas de bioapatita tienen una menor dureza cuando se realiza la indentación de frente en comparación con la indentación en los cristales de canto (Ziv et al. 1996). Además, las indentaciones realizadas de extremo a extremo (perpendicular a las fibras de colágeno) muestran una mayor dureza que las realizadas de lado a lado (paralelas a las fibras) (Riches et al. 2000b).

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Por lo tanto, es crucial especificar en el estudio el tipo de elemento anatómico y la ubicación exacta de la indentación. Además, se recomienda realizar las indentaciones tanto antes como después de la consolidación. Esto permitiría eliminar la variabilidad inherente entre diferentes muestras y también brindaría la oportunidad de analizar la incertidumbre asociada a las mediciones. Aumentar el tamaño de la muestra también sería beneficioso para obtener resultados más sólidos, ya que se podría evaluar la variabilidad dentro de la muestra. Además, es importante tener en cuenta que se pueden obtener indentaciones Vickers de diferentes tamaños dentro de una misma muestra (Figura 9.12) .

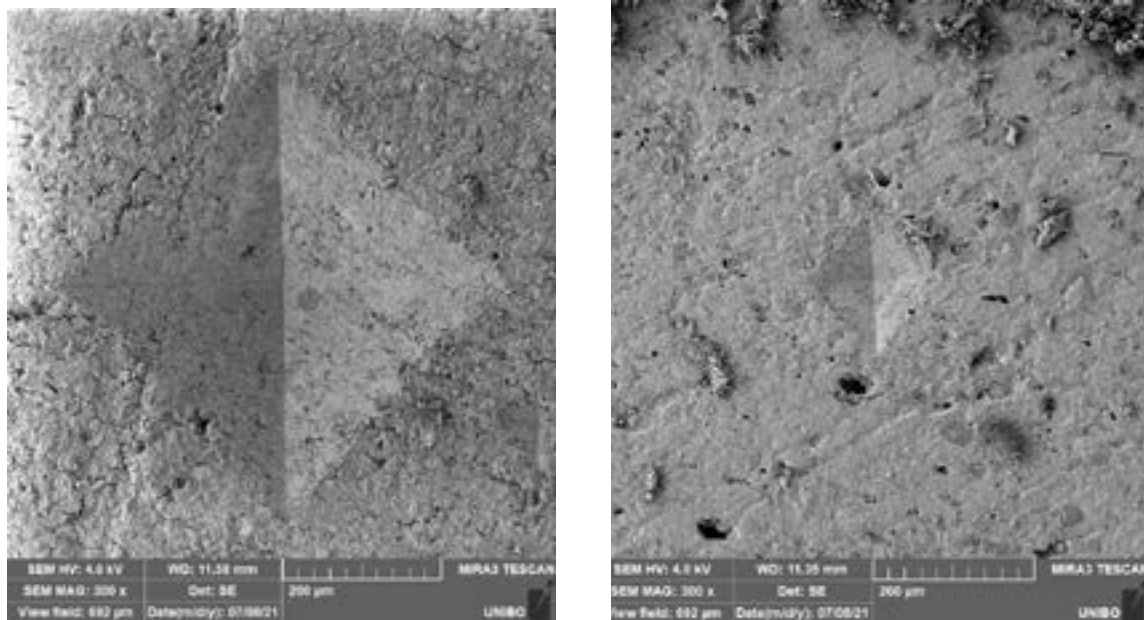


Figura 9. 12. Imágenes de diferentes indentaciones Vickers en la misma muestra

La diferencia principal entre la microindentación Knoop y Vickers radica los valores de dureza más bajos con el Knoop que con el Vickers (Chicot et al. 2007). Sin embargo, en nuestro estudio hemos obtenido un valor de dureza Knoop más alto que con el Vickers. Debemos tener en cuenta las características específicas en nuestro material ya que el estudio que hemos referenciado lo realizan en muestras cerámicas. Por tanto, ciertas características como la anisotropía y la degradación del material pueden entrar en juego.

Asimismo, los datos pueden verse afectados por la elección de las cargas utilizadas en las pruebas de microindentación. Algunos estudios han destacado la necesidad de adaptar la carga según las propiedades del material (Yoldas et al. 2004). Es importante que la carga se mantenga constante dentro del mismo estudio para poder realizar comparaciones adecuadas. Por ejemplo, en el estudio de Natali et al. (2014b) sobre el Nanorestore® en huesos, se mencionan diferentes cargas utilizadas, pero no queda claro si se emplearon todas o solo una de ellas.

La elección entre los análisis de microindentación Knoop y Vickers depende del objetivo de estudio. En su caso, donde se busca evaluar la consolidación, es recomendable utilizar el análisis de Vickers, ya que este método permite llegar a una mayor profundidad en el hueso.

Además de medir la dureza, estas pruebas también pueden proporcionar información sobre el módulo elástico del material al considerar el retroceso elástico y el comportamiento viscoelástico. Por ejemplo, en un estudio realizado por Siegert et al. (2020) sobre resinas acrílicas en huesos anatómico forenses, se observó un comportamiento viscoelástico en los huesos sin consolidar y en los consolidados. Esto coincide con sus propios resultados, donde también se han observado curvas de carga-descarga. Por

el momento, no disponen de datos sobre consolidantes inorgánicos.

En cuanto al estriado, han observado que la resistencia del DAP es menor que la del Paraloid B72, lo que reduce visiblemente la formación de estrías. Los datos presentados por Gong et al. (2018) mostraron una imagen de una muestra de marfil antiguo sin consolidar y otra consolidada con el tratamiento de DAP. En la muestra consolidada se observó una topografía similar a un recubrimiento, lo que sugiere que la prueba de estriado puede haber medido la capa de hidroxiapatita formada en la superficie.

En resumen, las pruebas de microdureza son útiles para la evaluación de huesos arqueológicos, pero su limitación principal radica en que solo pueden evaluar las características superficiales del material. Tanto Salvatore et al. (2019) como Porpora et al. (2022) han señalado la necesidad de realizar otros tipos de pruebas que permitan evaluar las propiedades mecánicas del volumen total de la muestra. Como ejemplo, se menciona el ensayo de tracción utilizado en la evaluación de consolidantes en piedra en trabajos anteriores (Franzoni et al. 2015a; Sassoni et al. 2016; Russell y Strilisky 2017; Ban et al. 2019).

En nuestro estudio, realizamos pruebas de flexión en tres puntos en muestras consolidadas con CALOSIL, DAP y una combinación de ambos consolidantes. Observamos que CALOSIL fue el consolidante que proporcionó un mayor refuerzo en términos de resistencia y comportamiento elástico. Es interesante notar que la combinación de CALOSIL y DAP fue la que menos aumentó la resistencia de la muestra. Esto puede deberse a que, en una muestra porosa como la utilizada en nuestro estudio, si el producto se queda en la superficie, no proporciona una cohesión interna suficiente para resistir una carga.

Al relacionar los datos obtenidos mediante la norma UNE EN 1015-11 con los cambios químicos observados, identificamos ciertas tendencias entre el nivel de materia amorfa y el índice de cristalinidad (IRSF) (Figura 9.13). Los datos de resistencia a la tracción mostraron una mayor variabilidad en relación con el IRSF, sin embargo, en relación con la materia amorfa, observamos que a mayor porcentaje de esta, mayor fue la resistencia. En cuanto al módulo elástico, no pareció haber una relación significativa con el IRSF, aunque es importante mencionar que las muestras que alcanzaron valores más altos de módulo elástico no presentaron el mayor índice de cristalinidad. Por el contrario, con la presencia de material amorfo, observamos una relación directamente proporcional, lo que sugiere que un mayor contenido de materia amorfa puede garantizar una mayor resistencia en los ensayos mecánicos. Es importante recalcar que esto debería de profundizarse más, teniendo estas tendencias que son interesantes para entender el objetivo de un consolidante en este hueso.

Con relación a los datos de compresión, algunos autores han señalado que pueden ser engañosos, ya que el propio material puede aumentar su resistencia al romperse bajo compresión (Sassoni et al., 2016a). A partir de nuestros resultados, parece que todos los consolidantes disminuyeron su capacidad de deformación en compresión. Sin embargo, en el ensayo de tracción, observamos un aumento en la resistencia mecánica.

Es importante destacar que para realizar ensayos de tracción en hueso se requieren muestras con tamaños y geometrías específicas. Los ensayos de tracción suelen requerir muestras con una forma similar a un reloj de arena, lo cual puede ser bastante difícil de conseguir. Además, se debe tener en cuenta el tamaño y la geometría de las muestras para realizar cálculos de deformación precisa (Turner-Walker y Parry 1995; Turner-Walker 2011a).

Hasta el momento, en los trabajos previos sobre la evaluación de consolidantes en hueso, no hemos encontrado ensayos de tracción de este tipo, lo que dificulta su comparación. En el estudio de Russell y Strilisky (2017), que tiene como objetivo la evaluación de adhesivos en fósiles, utilizaron prismas de caliza para realizar el ensayo de tracción. En este trabajo también se menciona la dificultad de

obtener muestras representativas si se elige utilizar el material original.

9.3 Discusión sobre la evaluación de la eficacia en hueso arqueológico

La eficacia es una de las propiedades más importantes a evaluar en un tratamiento de consolidación. La consolidación tiene como principal objetivo el refuerzo mecánico de un material que presenta una falta de cohesión. Por tanto, los requisitos que se plantean en primer lugar de este tratamiento es su capacidad de penetración y mejoras de las propiedades mecánicas.

Los estudios centrados en la evaluación de la consolidación en huesos arqueológicos son muy limitados. Hasta ahora, solo se han publicado 17 artículos sobre este tema (capítulo 3), que se centran exclusivamente en el análisis del comportamiento de los consolidantes. Estos estudios presentan metodologías incompletas o heterogéneas, como hemos visto en los epígrafes anteriores (capítulo 9.2). Algunos estudios se centran únicamente en una propiedad o utilizan diferentes técnicas para describirlas, lo que dificulta la comparación de los datos entre diferentes trabajos.

Por otro lado, es importante destacar que los trabajos (casos prácticos o descripciones de materiales) realizados en un contexto arqueológico o paleontológico no evalúan la eficacia de los consolidantes, sino que se limitan a mencionar el uso de un producto específico. Sin embargo, la eficacia es una de las propiedades más importantes que se deben evaluar en un tratamiento de consolidación. El objetivo principal de la consolidación es fortalecer mecánicamente un material que presenta falta de cohesión, por lo que es crucial determinar si el consolidante utilizado logra penetrar en el material y mejora sus propiedades mecánicas.

Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos que evalúan tratamientos de consolidación se centran en el material pétreo. Esto ha influido considerablemente en los trabajos que hemos revisado sobre la consolidación de hueso, ya que se ha trasladado el contexto, los objetivos y la metodología de la consolidación de piedra al material óseo.

Hemos intentado abordar esta problemática mediante el desarrollo de una metodología para determinar la eficacia de los consolidantes en huesos arqueológicos y/o paleontológicos. Esto nos ha permitido agregar datos sobre consolidantes previamente publicados, así como obtener nuevos datos analíticos sobre las propiedades del hueso y adaptar los análisis de evaluación de la consolidación al material óseo.

Desde la fase más inicial, que es la caracterización de las muestras que requieren consolidación, existe una notable falta de metodología en los trabajos. Estos se limitan a describir la composición química actual de los huesos, y en algunos casos mencionan la existencia de procesos de alteración durante el periodo de enterramiento. Sin embargo, no se observa ningún análisis cuantitativo inicial de la muestra control. Esto nos impide inferir el estado de conservación del hueso y determinar si realmente requiere consolidación.

Las características iniciales de las muestras control son primordiales, ya que hemos destacado que propiedades como el sistema poroso condicionan completamente la eficacia de los consolidantes, tal como se ha observado en los estudios sobre piedra. Resulta curioso que en estos estudios de piedra se tenga en cuenta la naturaleza química de las rocas, el tipo de poros y si las muestras están alteradas o envejecidas artificialmente. Sin embargo, en los estudios de hueso no se mencionan estas diferencias, a pesar de que se utilizan tanto muestras envejecidas como huesos de diferentes cronologías.

En este trabajo, hemos realizado diferentes análisis en muestras de hueso envejecidas artificialmente.

A través de estas muestras, hemos observado que es difícil alcanzar un estado de alteración similar al de los huesos arqueológicos. Además, los datos obtenidos de los ensayos de compresión, que también fueron expuestos por Palazzo et al. (2015), mostraron un nivel de cohesión muy alto en comparación con un hueso alterado. Es importante tener en cuenta la gran variedad de métodos que se han publicado para envejecer el hueso, lo que dificulta la comparación de resultados entre ellos (Chaumat et al. 2011; Turner-Walker 2011b; Palazzo et al. 2015; Yang et al. 2016; Melita 2018).

El envejecimiento del hueso mediante altas temperaturas, inmersión en agua o disolución química puede alterar el material. Sin embargo, surge la pregunta de si la reducción de colágeno o la apertura de nuevas fisuras son los tipos de degradación que ocurren en el hueso arqueológico. A través del estudio de la fosildiagénesis en las muestras del Barranc de la Boella, hemos podido observar que, efectivamente, hay una disminución en la fracción orgánica. Sin embargo, la porosidad generada por la hidrólisis del colágeno y el ataque microbiano no es similar a las alteraciones que observamos en los huesos envejecidos, y la profundidad y extensión de estas alteraciones son mayores en los huesos arqueológicos. Si utilizamos muestras actuales envejecidas, corremos el riesgo de evaluar la consolidación en relación con alteraciones que no ocurren en el hueso arqueológico, sino en el hueso actual. Por lo tanto, estas muestras resultan poco representativas para llevar a cabo un estudio sobre la consolidación en hueso arqueológico.

De igual manera, hemos comprobado que las muestras deben ser lo más homogéneas posible. En el caso del material óseo, esto implica que el elemento anatómico, e incluso el taxón o la talla, sean lo más similares posible. Hemos observado que cuando hay diferentes tejidos óseos, los resultados en cuanto a porosidad o penetración son muy diferentes, como hemos constatado en este trabajo y en el de Martín Castellano y Pozo Canales (2016), así como en los estudios de propiedades mecánicas del hueso. Es en este punto donde encontramos diferencias entre los trabajos, lo cual resulta crucial para adaptar los métodos de evaluación de consolidantes. En los últimos artículos, no solo se utilizan huesos largos (fémur, tibia, etc.) de humanos procedentes de necrópolis o enterramientos, sino que también se emplean huesos de mamíferos como bóvidos (Kres y Lovell 1995; Rossi et al. 2004; Turner-Walker et al. 2020). Además, se utilizan diferentes elementos anatómicos e incluso se añaden y mezclan materiales como marfil (Gong et al. 2018), astas de cévido (Chadefaux et al. 2008) o placas de tortuga (Li y Xu 2022). Esto hace que los trabajos sean más heterogéneos al no contar con muestras homogéneas.

En muchos de los métodos empleados, el tamaño o la morfología de la muestra son fundamentales. Para evaluar la penetración, necesitaríamos muestras con cierto grosor. Sin embargo, en los huesos de taxones como los humanos, el grosor de la muestra es muy fino, lo que dificulta evaluar diferentes niveles de penetración como hemos hecho en Díaz-Cortés et al. (2022b). Además, el tamaño de la muestra también puede afectar a análisis como la dureza Leeb (Desarnaud et al. 2019), o como hemos observado en las evaluaciones de resistencia a la tracción, flexión o compresión (Sassoni et al. 2016; Sena Fonseca 2023). Las muestras de hueso disponibles son bastante limitadas en términos de geometría y tamaño, por lo que la elección del tipo de muestra dependerá del enfoque de nuestro trabajo. Además, cuando se trata de cronologías más antiguas, como las muestras que presentamos, resulta realmente difícil determinar incluso el taxón o el elemento anatómico. Si tomamos como ejemplo los estudios zooarqueológicos realizados en el Barranc de la Boella, específicamente en La Mina (Pineda et al. 2015, 2017), observamos que de un total de 578 restos, se ha identificado aproximadamente el 25% de ellos, es decir, que el 75% de esos restos no se pueden identificar.

Para garantizar una mayor homogeneidad en nuestras muestras, es necesario realizar un análisis histológico de las mismas. En este trabajo, la selección de las muestras se ha basado en la presencia de osteonas y en la exclusión de tejidos trabeculares. En casos frecuentes en los que no se pueda identificar la muestra, sería recomendable al menos conocer el tipo de tejido histológico presente.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Una vez que tenemos muestras similares, en el caso de los huesos arqueológicos, hay otro factor a tener en cuenta, que es el estado de conservación. Hemos mostrado las diferencias entre dos muestras que son similares en cuanto a tejido histológico, pero el nivel de porosidad y alteración condiciona resultados como la penetración del consolidante. Por esta razón, es crucial llevar a cabo un estudio exhaustivo de la microestructura y la composición fisicoquímica del hueso para comprender por qué se necesita la consolidación.

La falta de una metodología sistemática en la caracterización de estas muestras óseas es evidente, por lo que en este trabajo hemos propuesto una serie de métodos para describir tanto la estructura interna del hueso como su composición química. A partir de los datos discutidos en el apartado correspondiente, hemos observado que la variabilidad en el estado de conservación no solo depende de la cronología del yacimiento, sino también del contexto de enterramiento. Hemos visto que las muestras de hueso utilizadas en trabajos anteriores son de cronologías más recientes, lo que repercute en su composición. Por ejemplo, en Salvatore et al. (2019: Fig.2) se muestra el espectro de huesos de la Edad de Hierro que utilizan, y se observa una señal significativa de la fracción orgánica, lo mismo ocurre en otros trabajos.

Los datos de porosidad que hemos obtenido han ayudado a relacionar la eficacia de algunos de los tratamientos que hemos evaluado. El más llamativo ha sido entender por qué el Nanorestore no penetraba, ya que según los datos que obtenemos, es lógico que este producto no pueda entrar por los poros de nuestras muestras. El tamaño de la partícula, por tanto, es importante conocer, pero también la tendencia a formar agregados. Esto junto con el tamaño de poro que caracteriza nuestra muestra explica esta falta de penetración. Del mismo modo sucede con la viscosidad de los consolidantes orgánicos, en los que hemos visto que una viscosidad muy alta no permite esta penetración.

Ya hemos mencionado que propiedades como el sistema poroso pueden influir en la eficacia de un tratamiento de consolidación, como se ha evidenciado en estudios sobre material pétreo (López-Arce et al. 2011; Otero et al. 2019; Sena da Fonseca et al. 2021; Sena Fonseca 2023). Sin embargo, en estos trabajos no se obtienen datos comparables de propiedades como la porosidad entre los diferentes estudios. En cambio, mediante el uso de porosimetría de mercurio, podemos realizar comparaciones más amplias con investigaciones que se centran en comprender la fosildiagénesis de muestras óseas (Nielsen-Marsh y Hedges 1999, 2000a; Smith et al. 2002, 2007b, 2008, 2016), e incluso con aquellas relacionadas con material pétreo (Pinto y Rodrigues 2008; Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues 2012; Cultrone y Madkour 2013; Arizzi et al. 2015b).

Es importante destacar que la estructura porosa del hueso difiere completamente de la del material pétreo, por lo que no podemos trasladar completamente los datos sobre la porosidad mínima requerida para que la piedra absorba el consolidante a nuestras muestras. Cada material posee sus propias características porosas, por lo tanto, se requiere un enfoque específico para evaluar y comprender la porosidad en el contexto del hueso arqueológico.

Los estudios fosildiagénéticos que hemos realizado también han proporcionado un método para analizar el hueso arqueológico. Hemos observado que, aunque las muestras del Barranc de la Boella no presentan minerales secundarios, sí contienen cierta composición de fluorapatita. Al igual que en los estudios sobre material pétreo, es importante tener en cuenta la composición química del sustrato para comprender el proceso de consolidación en términos de compatibilidad química con el consolidante. Sin embargo, en los estudios de consolidación de hueso, no podemos obtener datos iniciales sobre las muestras en términos de cantidad de material orgánico o el estado del mineral de bioapatita.

Por lo tanto, realizar este tipo de estudios no solo nos permite establecer una metodología sistemática, sino que también nos ayuda a comparar diferentes huesos de diferentes procedencias. Esto ha sido

desarrollado previamente, lo que nos ha permitido realizar comparaciones cuantitativas con otros huesos de diversas cronologías y contextos arqueológicos.

La comprensión de la alteración y las condiciones es importante, ya que pueden afectar las características iniciales y la eficacia de los consolidantes. En este sentido, los estudios de fosildiagénesis proporcionan metodologías que nos permiten obtener una descripción completa de las características de nuestras muestras. Sin embargo, al abordar estos trabajos desde la perspectiva de la conservación-restauración, debemos tener en cuenta que su principal objetivo es conocer la historia tafonómica y determinar si esta puede influir en análisis como los isótopos.

En estos estudios, se emplea el concepto de preservación para referirse a la conservación de los datos “brutos” tafonómicos de la bioapatita, especialmente de la parte orgánica que puede contener material genético(ex. Ambrose 1990; Nielsen-Marsh y Hedges 2000a; Trueman y Martill 2002; Zazzo y Saliège 2011; Keenan 2016; Lebon et al. 2016b; Kendall et al. 2018b). Este concepto difiere de lo que entendemos en conservación-restauración como garantizar la conservación del material frente a posibles factores que puedan alterar su estabilidad material.

En el ámbito de la conservación-restauración, nos referimos a asegurar la conservación del material ante posibles factores que puedan afectar su estabilidad. Para ello, se aplican diferentes metodologías y tratamientos destinados a prevenir la degradación y minimizar los riesgos de alteración (López-Polín et al. 2008; Larkin 2010; Beiner y Rabinovich 2013; Roubach et al. 2014; López-Polín 2015; North et al. 2016; Marcos-Fernández et al. 2020; Díaz-Cortés et al. 2022b).

Un ejemplo claro de esto se puede observar en el *infrared splitting factor* (IRSF), el cual se utiliza en algunos estudios de fosildiagénesis para indicar una mala preservación de la bioapatita. Por lo general, se afirma que valores altos de este índice están relacionados con muestras que presentan una mala preservación. Es cierto que la bioapatita ha experimentado una recristalización que ha llevado a cambios en su composición y dimensiones. Sin embargo, en el caso que hemos presentado de la Cueva Fantasma, el IRSF tiene un valor de 5, que es alto en comparación con otros estudios.

En los trabajos de conservación-restauración, solo hemos encontrado un estudio sobre defensas de elefante que aplica algunos de los índices infrarrojos mencionados en este trabajo (Doménech-Carbó et al. 2016). Sin embargo hemos expuesto la gran utilidad que pueden tener para los estudios de conservación de hueso arqueológico.

Estos estudios tienen relevancia en el contexto más amplio de los factores y alteraciones que pueden afectar al Patrimonio Cultural. En el caso de nuestras muestras, hemos observado una alteración causada por bacterias, que podríamos atribuir al biodeterioro. El biodeterioro suele asociarse a materiales orgánicos como la madera, el papel o las resinas naturales, así como a la biocolonización en la piedra(Sameño Puerto y García Rowe 1995; Caneva et al. 2000; Warscheid y Braams 2000; Cappitelli et al. 2004; Alabouvette et al. 2013; Schiavon et al. 2013). En ningún manual se considera que el hueso pueda presentar este tipo de alteraciones. En este trabajo hemos expuesto el tipo de degradaciones que pueden presentar los huesos con baja fracción orgánica, las cuales se denominan bioerosión en el campo de la fosildiagénesis (Trueman y Martill 2002; Turner-Walker y Jans 2008; Pesquero et al. 2010; Kendall et al. 2018a; Turner-Walker 2019; Eriksen et al. 2020; Mandl et al. 2022; Turner-Walker et al. 2022).

Otro factor de alteración recurrente en los materiales del patrimonio cultural es el agua, ya sea en forma de humedad relativa o por capilaridad. Afecta tanto a materiales orgánicos, como el papel, a través de la hidrólisis de la celulosa (Daniels 1996; Van Der Reyden 2013; Becker et al. 2021), como a la piedra, donde puede causar solubilización y cambios en las propiedades mecánicas. En el caso de la piedra, el transporte de agua con sales a través de fenómenos de capilaridad es uno de los principales factores de deterioro abordados en los trabajos de consolidación de piedra.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Hemos observado que el agua también es un factor de alteración en el hueso, que puede afectar tanto a su parte orgánica como inorgánica. En nuestras muestras, el contexto fluvial-lacustre de Barranc de la Boella ha tenido una influencia significativa en el estado de conservación. Hemos observado una disminución del colágeno y cierta recristalización de la bioapatita, así como la presencia de iones lábiles en sus estructuras (Capítulo 6.2.1). Sin embargo, en nuestro caso no hemos observado problemas de recristalización de sales, como ocurre en la piedra, aunque algunos estudios han planteado la posibilidad de que pueda ser un factor de deterioro en el hueso (Pokines y Spiegel 2021). Gracias a los datos de fosildiagénesis, hemos podido relacionar estas características con las variaciones en las condiciones de enterramiento y las alteraciones en el hueso causadas por el agua.

Centrando nuestra atención en la consolidación de hueso la influencia de los trabajos en piedra es notable por dos razones: el uso de productos que han sido adaptados para materiales pétreos y la transferencia del objetivo de consolidación de la piedra al hueso.

Un ejemplo destacado es la reducción de la evaluación de polímeros orgánicos en estos trabajos. Esto ocurre en el caso de los materiales pétreos, donde se ha observado que la creación de capas aislantes provoca mayores daños. Este enfoque se ha trasladado también a los materiales óseos, como podemos ver en los trabajos de varios autores:

*“The fragility affecting archaeological materials leads to the necessity to perform treatments aimed at hardening and strengthening them: **vinyl and acrylic polymers** have become the most popular consolidating agents employed, acting as a glue, filling tiny cracks, and adhering smaller pieces of materials. Unfortunately, these may lead to undesired effects in terms of compatibility, reversibility, and stability”* (Natali et al. 2014b).

“Unfortunately, the extensive use of these materials causes many problems mainly due to their scarce chemical stability that results in simultaneous depolymerization and crosslinking reactions. Then the weathering of these consolidation materials first rapidly leads to an alteration of their consolidation performances: (...) Moreover, in addition to these damages they can also limit the possible re-treatability of the object and future analysis such as radiocarbon dating, isotope analysis and the access to the residual genetic heritage” (Salvatore et al. 2019).

“Since the beginning of the twentieth century, the products typically used for consolidation treatments and fixing of the fragments are realized by natural and synthetic organic polymers (i.e., vinyl and acrylic polymers and copolymers). Unfortunately, their scarce physico-chemical compatibility with the substrate and their low chemical stability, can lead to a rapid decrease of their performance, cause alterations of the bone matrix (yellowing and strong change of the porosity) and induce mechanical stresses due to the shrinking of these polymeric materials upon ageing. In addition, their degradation can seriously compromise their removal and the re-treatability of the object, besides hampering the analysis of biomolecules such as DNA and protein. Moreover, the application of organic polymers may significantly alter ^{14}C radiocarbon dating analysis by introducing external carbon atoms” (Porpora et al. 2022).

Con base en estos argumentos, se pueden identificar varios puntos que requieren discusión. En primer lugar, está el traslado de condiciones propias de la conservación de la piedra al hueso. En segundo lugar, está el enfoque amplio que se adopta al incluir otros análisis que no evalúan la eficacia del consolidante. Pero, además no se tienen en cuenta los trabajos del campo de la arqueología en los que se sigue exponiendo el uso de resinas acrílicas.

En cuanto a la compatibilidad, se observa que el enfoque se centra en la falta de estabilidad, a pesar de que otros estudios consideran que resinas como el Paraloid son lo suficientemente estables (Koob

1984, 1986, 2009; Davidson y Brown 2012; Down 2015; Alderson et al. 2019). Es importante tener en cuenta las características de la piedra monumental. Este tipo de patrimonio cultural se expone a condiciones atmosféricas adversas, por lo que la estabilidad de estas resinas es primordial. Sin embargo, el hueso arqueológico no se encuentra expuesto a condiciones externas, sino que generalmente se mantiene en ambientes controlados en el interior. Esto implica que los factores externos que afectan a la piedra, como los cambios bruscos de humedad, temperatura, entrada de agua por capilaridad, sales, etc., no se aplican al hueso. Por lo tanto, trasladar las problemáticas de la piedra al hueso puede ser incorrecto o impreciso.

En segundo lugar, la justificación más común para no utilizar polímeros orgánicos se relaciona con análisis que no están vinculados a la eficacia de los consolidantes, sino que se centran en la evaluación de su compatibilidad para llevar a cabo otros análisis biológicos o cronológicos, como el análisis de ADN, ^{14}C , presencia de proteínas o isótopos. No hay trabajos que muestren fallas claras en la eficacia de estos consolidantes. En North et al. (2016), por ejemplo, se utiliza Paraloid sobre polvo de hueso, y en Martín Castellano y Pozo Canales (2016) se observa cierta penetración de este consolidante. No existen otros trabajos que expongan datos sobre la eficacia de estos consolidantes. En nuestro estudio, hemos llegado a la conclusión de que la capacidad de penetración del Paraloid puede variar según los métodos de aplicación (Díaz-Cortés et al. 2022b). Además, los resultados de dureza también indican un refuerzo mecánico significativo (Díaz-Cortés et al., 2022a, b; capítulo 8.1).

Es cierto que existe una notable ausencia de referencias a trabajos relacionados con estudios arqueológicos o paleontológicos. Esto es especialmente evidente en los casos en los que se hacen referencia a análisis de ADN, dataciones o isótopos. Es importante señalar que también se han realizado estudios de ADN en polímeros como el Paraloid. Además, los análisis de isótopos se han realizado en muestras consolidadas con resinas, pero no existen estudios realizados en muestras consolidadas con nanocalce o DAP. También es importante tener en cuenta las características que deben cumplir los huesos para este tipo de análisis, ya que generalmente requieren una preservación excepcional. Esto no suele ocurrir en los huesos que necesitan consolidarse, ya que se trata de material con un estado de preservación muy alterado. Lo mismo sucede con los análisis de la superficie de los huesos, que no pueden realizarse cuando la alteración del hueso es muy alta (Pineda et al. 2014a, 2019; Pineda y Saladié 2022). Además, algunos análisis, como el ^{14}C , presentan limitaciones cronológicas que no se mencionan en los trabajos. Este dato es importante porque no se puede utilizar este argumento para muestras como las que hemos presentado en este estudio, en las que la cronología supera el límite del análisis y la preservación es muy baja.

Al igual que en los trabajos sobre piedra, se comparan los productos utilizados en consolidación, como los silicatos de etilo, que son los más comunes en la práctica. El principal desafío que hemos encontrado al tratar de comprender qué consolidante se utiliza en el hueso es que no se encuentra en los trabajos de referencia en ciencias de la conservación, sino en trabajos científicos del campo de la arqueología o paleontología. Sería importante establecer una conexión entre ambos campos y llevar a cabo más investigaciones sistemáticas que evalúen estos productos junto con otros, tal como hemos hecho en este estudio.

La falta de trabajos y la influencia de estudios sobre otros materiales también están relacionadas con una falta de reflexión sobre el objetivo principal de la consolidación en hueso arqueológico. En estudios anteriores, no queda claro cuál es el objetivo específico de la consolidación en hueso. En algunos trabajos se entiende que la cohesión debe lograrse en la superficie, pero hemos demostrado que también existe una alteración porosa en el interior del material. Por lo tanto, el consolidante no debe limitarse exclusivamente a la superficie, ya que podría provocar fallos en la cohesión interna (Down 2015).

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Pero, además de esto, a partir de la alteración que hemos visto en las muestras del Barranc Boella, podemos ver que cuando se produce una reducción de la porosidad, especialmente en los poros entre 50 micras y 10 micras, y un aumento del refuerzo mecánico, consideramos que esto es una buena consolidación. Esto nos lleva a exponer que en las muestras que hemos presentado, la principal alteración es esta alta porosidad (Currey 1988), y que el objetivo principal de la consolidación es penetrar y rellenar.

Sin embargo, pensar exclusivamente en esto puede ser algo reduccionista y llevarnos a error. Tal y como expone Delgados Rodrigues (2022) *“the pore size distribution is only a demonstration that the consolidation product is present inside the stone, but they do not directly demonstrate that a given degree of effectiveness was achieved”*. Por ejemplo, con la síntesis de hidroxiapatita se reduce la porosidad, pero presenta poca penetración, lo que puede estar relacionado con un aumento significativo en la resistencia a la tracción o en el módulo elástico. Esto nos hace reflexionar sobre la diferencia de sensibilidad ante los refuerzos mecánicos que observamos entre las técnicas de dureza y los ensayos de tracción.

Además, debemos considerar la necesidad de que el consolidante sea de la misma naturaleza que el sustrato. Si nos centramos en la consolidación de piedra, hay numerosos estudios que destacan la importancia de la compatibilidad, en primer lugar, para establecer enlaces químicos con el sustrato, como sucede con las nanocales y la caliza, y también porque generan una estructura de grano similar al material pétreo. Sin embargo, en el caso del hueso, todavía no sabemos si se establecen estos enlaces entre la hidroxiapatita y la bioapatita, o el carbonato cálcico y la bioapatita, por lo que no podemos considerar con certeza esta estabilidad química.

Además, hasta ahora no se ha incluido una visión sobre las alteraciones del hueso para determinar qué aspectos deben mejorarse en el tratamiento de la consolidación. Sabemos que la unidad más básica de la composición química del hueso es la fibra de colágeno mineralizada con cristales de bioapatita. Si consideramos que durante la fase tafonómica se produce una reducción de la fracción orgánica, debemos comprender que se pierde el material que mantiene ciertas estructuras estables del hueso (Currey 1969, 2002; Hernandez y Keaveny 2006; Turner-Walker 2011a; Marín-Monfort et al. 2014). La cuestión en este caso es si la introducción de material inorgánico cristalino en el hueso, que ha perdido una estructura amorfa, sería lo más adecuado. En nuestro caso, el aumento de las propiedades mecánicas, como el módulo elástico, está relacionado con el incremento de la materia amorfa que se forma con los tratamientos (Capítulo 8.2.4.b). Por otro lado, la introducción de fases más cristalinas no muestra un incremento tan pronunciado en la eficacia. En este punto, sería lógico desarrollar productos cuya composición sea híbrida entre orgánica y mineral.

Al llegar a este punto, debemos retomar las ideas expuestas en el capítulo 2.1.2 sobre la brecha de conocimiento entre la ciencia de la conservación y la práctica. En realidad, esta tesis ha propuesto que, en el caso de la conservación y restauración del hueso arqueológico, existe una falta de influencia de los trabajos de la ciencia de la conservación con los trabajos arqueológicos (como casos prácticos de conservación, zooarqueología, paleontología, fosildiagénesis, etc.). Ya hemos mencionado que en los trabajos anteriores se aplicaba el conocimiento de un solo material y se adaptaba al hueso sin tener en cuenta los trabajos que se han centrado específicamente en este material óseo. Del mismo modo, los trabajos enfocados en las interferencias de estos productos tampoco han contribuido a comprender la eficacia de los consolidantes, ya que no es su principal objetivo. Con este trabajo, hemos tratado de acercar el conocimiento actual sobre el hueso arqueológico y/o paleontológico y unirlo al conocimiento proveniente de la conservación científica para la evaluación de los consolidantes.

El hueso experimenta una serie de transformaciones que lo hacen único en términos de cronología y contextos arqueológicos. Además, gracias a diversas técnicas analíticas, hemos podido resaltar estas diferencias en comparación con la piedra. Aunque la investigación en

este ámbito es escasa, podemos adaptar ciertas metodologías, pero sería incorrecto aplicar las mismas problemáticas. Como hemos observado, no debemos automáticamente asumir que el hueso arqueológico tiene un estado de conservación deficiente, ni evaluar un producto diseñado para la piedra de forma amplia. Al describir el estado de conservación y enfocar los objetivos en la eficacia de los consolidantes, considerando la porosidad, la penetración y las propiedades mecánicas, hemos logrado abordar las particularidades de los huesos arqueológicos.

10. Conclusiones y perspectivas de futuro

10.1. Conclusiones

En este trabajo nos planteamos un objetivo general muy amplio sobre la evaluación de la consolidación en hueso, que hemos desgranado en varias partes que nos ayudan a entender específicamente las características de este tratamiento en un material muy poco estudiado en la conservación-restauración.

Gracias a la revisión de los trabajos previos pudimos trazar un plan de actuación para este trabajo. Desde el punto de vista del enfoque planteado observamos tres tipos de trabajos: los que plantean la consolidación del hueso desde la perspectiva de la conservación de material pétreo, los trabajos para los que la eficacia de un consolidante reside en que no obstaculice los trabajos arqueológicos y/o paleontológicos. En este trabajo hemos expuesto el marco teórico desde el que partimos de la conservación-restauración lo que ha ayudado a focalizar el trabajo a la eficacia de los consolidantes, entendiéndola como la capacidad de penetración y refuerzo de la cohesión del material. Esto se debe a que principalmente el objetivo de la consolidación en materiales poco cohesionados de hueso es recuperar su estabilidad estructural para garantizar su recuperación en la excavación, su posterior manipulación ya sea para estudios, exposición o el almacenaje.

Desde el punto de vista de la descripción del material, fuimos conscientes que en el marco de la conservación-restauración no hay unas descripciones sistemáticas sobre la composición fisicoquímica del hueso arqueológico y/o paleontológico. Esto ha producido confusión a la hora de categorizar el hueso entre material orgánico y/o orgánico. Partiendo de este punto, en los trabajos sobre consolidación de hueso no se profundiza sobre las alteraciones que debe presentar este material para ser consolidado, asumiendo que todos estos materiales se pueden consolidar. De tal manera que vemos disparidad de muestras en los trabajos usando huesos actuales, huesos actuales envejecidos, elementos anatómicos diferentes, estados de conservación no descritos completamente.

En primer lugar, decidimos exponer que tipo de muestras serían las idóneas para usar en un trabajo que evalúa la consolidación del hueso. El uso de huesos envejecidos puede mostrar datos poco resolutivos ya que la alteración de estos es bastante diferente al que vemos de huesos arqueológicos y/o paleontológicos muy degradados. Asimismo, el uso de elementos anatómicos diferentes nos dan datos que no son comparables entre sí debido a la variabilidad del tejido óseo. Por último, hemos visto que a pesar de que las muestras tengan el mismo tejido histológico, el estado de conservación también nos va a determinar los datos que obtengamos de nuestra evaluación.

Derivado de esto no hemos encontrado una metodología unificada para su caracterización. Por este motivo, hemos incorporado los estudios de fosildiagénesis para entender el material al que nos estamos enfrentando. Gracias a ellos hemos realizado un estudio sobre muestras del yacimiento de Pleistoceno Inferior del Barranc de la Boella, muestras que se consolidan debido a su estado de conservación inestable. De esta forma hemos caracterizado unas muestras que sabemos seguro que necesitan de consolidación, observando las siguientes características:

- Una baja preservación de la microestructura del hueso: según hemos observado a través de los análisis histológicos a través de los cuales hemos podido identificar túneles (mfd) provocados por bacterias, lo que ha provocado una alteración de la estructura colágeno-bioapatita (que observamos con la pérdida de birrefringencia). Asimismo, con el MIP observamos esta destrucción con un alto porcentaje de porosidad (~ 40%), presentando mayor representación de poros realizados por el ataque microbiano (50µm-1µm) y la hidrólisis de colágeno (>0.1 µm)
- Características fisicoquímicas con bajo porcentaje de colágeno y parte de fluorapatita: Gracias a la metodología expuesta por los trabajos sobre el FTIR-ATR y DRX, hemos extraído un porcentaje relativo del colágeno (3%) y la presencia de fases fluorapatadas que exponen la recristalización de la bioapatita original.

Gracias a este análisis, hemos podido relacionar estas propiedades con los datos de muestras de hueso procedente de diferentes contextos y cronologías. Gracias esto hemos observado que es el contexto arqueológico el que tiene mayor influencia con el estado de conservación de los huesos que la propia cronología del material basándonos en las características fisicoquímicas. Los estudios histológicos nos han descrito para el Barranc de la Boella un contexto corrosivo caracterizado por regímenes hidrológicos de difusión y tendencia a un pH ácido (recordemos que incluso un pH neutro puede provocar la disolución del mineral óseo). En la cuestión química, el Barranc de la Boella presenta rasgos propios de yacimientos al aire libre como el que se ha expuesto de Al-Khaday, en Sudan (Dal Sasso et al. 2016a).

De tal manera, que en Díaz-Cortés et al. (2021) propusimos los análisis de fosildiagénesis para el estudio del estado de conservación de los huesos arqueológicos y/o paleontológicos. En este trabajo hemos aplicado esta metodología y nos ha ofrecido un estudio completo sobre el estado inicial que presentan las muestras que posteriormente se consolidaran. Esto ha ayudado, además, a extraer información sobre las características fisicoquímicas después de la consolidación con productos como las nanocalas o el DAP los cuales se transforman en carbonato cálcico o hidroxiapatita. Los índices calculados a través de las intensidades de los espectros FTIR-ATR ayudan a entender las tendencias que tienen estas muestras con el incremento de carbonatos o fosfatos.

En cuanto a los datos que hemos obtenido sobre la consolidación en los huesos del Barranc de la Boella, han permitido extraer varias conclusiones:

- El **Acril® 33**, al ser una dispersión acuosa presenta una viscosidad muy alta. Esto hace que independientemente del método de aplicación este consolidante no ha podido penetrar en las muestras óseas, quedándose en la superficie.
- El **Paraloid® B72** es capaz de penetrar con los métodos de aplicación como la inmersión, esto hace que se reduzca menos la porosidad y si los datos de dureza les dan mayor valor a estas muestras.
- El **Nanorestore®** no puede penetrar en las muestras del Barranc de la Boella. con ningún método de aplicación. Esta falta de penetración la hemos atribuido al tamaño de las partículas de este producto, más grande que las dimensiones que presentan las muestras óseas.
- El **CaLoSil® E25** presenta un tamaño de partícula menor que el Nanorestore®. Tras su aplicación se produce una disminución de los poros más grandes entre 50 y 10 lo que habla indirectamente de la acción del consolidante.
 - A través de la aplicación continua del producto con pincel se consigue una penetración en las muestras. Asimismo, tanto el ensayo de dureza como con el ensayo de flexión han expuesto un aumento de propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción

- o el módulo elástico.
- A nivel químico, hemos podido comprobar que el polimorfo de carbonato cálcico que se genera es vaterita, No se forma aragonita lo que difiere del trabajo de Natali et al. (2014). Asimismo, hay un porcentaje alto de compuestos amorfos, que hemos visto que se relacionan con el incremento de la resistencia mecánica.
- En cuanto al **DAP** para formación de hidroxiapatita como consolidante. En este caso hemos mostrado dos trabajos:
 - En el primero se siguió la ruta propuesta por Sassoni et al (2011) en la que se utiliza empacos de aguacal como fuente de calcio para que se forme la hidroxiapatita. Este tipo de síntesis ha mostrado resultados de dureza con Knoop altos, aunque con dureza Vickers da resultados más bajos. Lo que hemos relacionado con el alcance de la indentación, que al ser menor el de Knoop y mayor el de Vickers, estamos viendo que el producto no debe llegar o garantizar la cohesión en profundidad.
 - La segunda evaluación se realizó con el DAP por sí solo y el conjunto de tratamientos de nanocalles con el producto de fosfato. Esta es la ruta reportada por los trabajos anteriores. La porosidad se ha reducido considerablemente. La penetración a través del SEM-EDX han mostrado muy poca capacidad de llegar a puntos más internos de la muestra. Los datos mecánicos muestran cierto incremento tanto de la dureza Leeb como de los ensayos de flexión y compresión, aunque son datos más bajos que los del CaLoSil. Lo que hemos relacionado con una menor formación de materia amorfa.

Estos trabajos también nos han ayudado a determinar las técnicas más adecuadas para evaluar la eficacia de la consolidación en hueso arqueológico:

- **Evaluación de la porosidad:** los métodos de absorción hemos visto que llegan a ser poco resolutivos para el tipo de muestras que hemos presentado. La porosimetría de intrusión de mercurio resulta una técnica muy útil para obtener datos sobre el sistema poroso y replicables, ya que existen varios trabajos que exponen datos de esta técnica.
- **Evaluación de la penetración:** los colorantes e indicadores de pH han resultado útiles para obtener un número de datos significativos. Mientras que con el SEM-EDX se obtienen datos indirectos sobre la acumulación del nuevo producto químico, siendo difícil conseguir identificar cuando el producto es el mismo que el sustrato. El Micro CT da resultados útiles para evaluar el antes y después del tratamiento en una misma muestra, sin embargo, perdemos en significancia de resultados ya que económicamente utilizar un número de muestras sería inviable.
- **Evaluación de las propiedades mecánicas:** es uno de los aspectos más complicados de adaptar a la evaluación del hueso ya que muchos de los ensayos requieren una forma y tamaño determinado que resulta imposible conseguir en nuestras muestras. Los ensayos de dureza han sido los más utilizados porque no requiere una forma geométrica específica, sin embargo, hemos visto que pueden dar resultados poco representativos con las propiedades estructurales. Esto se debe principalmente a que se limitan a medir la resistencia a la deformación de la superficie y a nivel microscópico. Por otro lado, los ensayos de flexión y compresión en este tipo de muestras son realmente complicado de adaptar, por los motivos que hemos mencionado sobre conseguir un volumen geométrico regular y con un tamaño relativamente grande de las muestras.

Con esta tesis hemos dado un paso más a conocer el funcionamiento del tratamiento de consolidación de huesos, concretamente pleistocenos como el de Barranc de la Boella. Además, hemos expuesto diversas metodologías y discutido cual podría ser la más adaptada a este tipo de muestras. No obstante, debemos remarcar que este trabajo puede plantearse como el comienzo de una línea de investigación que siga desarrollando trabajos de evaluación de consolidantes comparando los productos tradicionalmente utilizados y los nuevos. De esta manera, entender por qué se emplean los

tradicionales y cuáles son las propiedades deberíamos perseguir en una consolidación de un hueso muy alterado.

10.2. Perspectivas futuras

Esta tesis supone el inicio de una serie de trabajos que abarcan la línea de consolidación de huesos arqueológicos. A partir de este trabajo exponemos varias líneas que respondan las siguientes cuestiones:

- Renovación de las publicaciones de revisión de la evaluación de la eficacia de la consolidación de hueso con el objetivo de plantear las características particulares de este material con respecto a otros trabajos como los de material pétreo.
- Adaptar las terminologías de fosildiagénesis a los enfoques de la conservación-restauración de cara a la diagnosis de este tipo de huesos. Y de esta manera elaborar trabajos que relacionen características microestructurales y química con propiedades referentes a la estabilidad como son las propiedades mecánicas del material.
- Explorar técnicas analíticas no destructivas y aplicables al hueso como la porosimetría de adsorción de nitrógeno o el uso de ultrasonidos.
- Elaborar trabajos que ayuden a obtener datos significativos de penetración, preferiblemente con técnicas no destructivas.
- En el caso de que los procesos de formación de hidroxiapatita no penetren en el interior, desarrollar nuevos mecanismos que ayuden a conseguir una mayor penetración. Un ejemplo es el uso de inhibidores como el ácido cítrico para retrasar el tiempo de nucleación de la hidroxiapatita (Ruiz-Agudo et al. 2017).
- Desarrollar trabajos con el objetivo de entender si la formación de diferentes polimorfos de carbonato cálcico con los productos nanocales depende de la composición del propio hueso (cantidad de colágeno, presencia de fluorapatita, presencia de iones lábiles). Y entender como influyen en la eficacia de la consolidación.
- De igual forma desarrollar trabajos para lograr identificar el tipo de compuesto de fosfato que se forma (hidroxiapatita, osteocalcio, fosfatos solubles etc.) y cómo influye la composición de hueso en ello. De la misma manera entender como esta formación puede influir en la eficacia de la consolidación
- Continuar desarrollando trabajos que evalúen diferentes técnicas de análisis de las propiedades mecánicas para hueso. Esto se debe a que ya hemos visto que la microdureza se puede adaptar a las muestras, pero los resultados no son representativos de toda la muestra, por este motivo habría que encaminar las evaluaciones a técnicas que midan las propiedades estructurales. Aquí entra el juego la posibilidad de adaptar técnicas como el ultrasonido o el *drilling tests* a los estudios de eficacia de consolidantes.
- Dada la naturaleza del hueso y sus alteraciones sería interesante explorar nuevos productos híbridos que aporten tanto una parte orgánica/amorfa como una parte más cristalina.
- El punto principal que se debería abordar en el futuro es la compatibilidad de los nuevos

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

productos inorgánicos a análisis isotópicos tal y como se ha realizado en resinas como el Paraloid® B72, nitrato de celulosa o el ciclododecano. Así como incluir datos de los índices de fosildiagénesis ya que estos consolidantes pueden alterar algún índice que podría confundir a los investigadores.

Estas perspectivas de futuro forman parte de la línea sobre la eficacia de consolidantes. Ahora bien, como hemos visto también se puede evaluar desde el punto de vista de la compatibilidad, durabilidad o reversibilidad.

10. Conclusions and future perspectives

10.1. Conclusions

In this work, we set out a very broad general objective on the evaluation of consolidation in bone, which we have broken down into several parts that help us to understand specifically the characteristics of this treatment in a material that has been very little studied in conservation-restoration.

Thanks to the review of previous work, we were able to draw up a plan of action for this work. From the point of view of the approach taken, we have observed three types of work: those that consider the consolidation of bone from the perspective of the conservation of stone material, work for which the effectiveness of a consolidant lies in the fact that it does not hinder archaeological and/or palaeontological work. In this work, we have set out the theoretical framework from which we start with conservation-restoration, which has helped to focus the work on the effectiveness of consolidants, understanding it as the capacity to penetrate and reinforce the cohesion of the material. This is due to the fact that the main objective of consolidation in poorly cohesive bone materials is to recover their structural stability in order to guarantee their recovery in excavation and their safety in subsequent handling, whether for studies, exhibition or storage.

From the point of view of the description of the material, we were aware that in the conservation framework, there are no systematic descriptions of the physicochemical composition of archaeological and/or palaeontological bone. This has led to confusion in classifying bone as organic and/or organic material. On this point, in the works on bone consolidation, there is no in-depth study of the alterations that this material must present in order to be consolidated, assuming that all these materials can be consolidated. In such a way, we see a disparity of samples in the works using current bones, aged current bones, different anatomical elements, and states of conservation not completely described.

First, we decided to discuss what type of samples would be ideal to use in a study assessing bone consolidation. The use of aged bones may yield non-contrasted data, as their alteration is very different from that observed in highly degraded archaeological and/or palaeontological bones. Likewise, the use of different anatomical elements provides us with non-comparable data due to the variability of the bone tissue. Finally, we have seen that even if the samples have the same histological tissue, the state of preservation will also determine the data we obtain from our evaluation.

For this reason, we have not found a unified methodology for their characterisation, and, for this reason, we have incorporated diagenesis studies to determine the state of preservation of the material. With the aid of this diagenetic information, we have carried out a study on samples from the Lower Pleistocene site of Barranc de la Boella. Consolidation is necessary for these samples due to their

unstable state of preservation. In this way we have characterised samples that we know for certain need consolidation, observing the following characteristics:

- A low preservation of the bone microstructure: as we have observed through histological analysis through which we have been able to identify tunnels (mfd) caused by bacteria, which has led to an alteration of the collagen-bioapatite structure (which we observed with the loss of birefringence). Likewise, with MIP we observed this destruction with a high percentage of porosity (~ 40%), presenting a greater representation of pores caused by microbial attack (50µm-1µm) and collagen hydrolysis (>0.1 µm).
- Physicochemical characteristics with a low percentage of collagen and part of fluorapatite: Thanks to the methodology exposed by the FTIR-ATR and XRD works, we have extracted a relative percentage of collagen (3%) and the presence of fluorapatite phases exposing the recrystallization of the original bioapatite.

Thanks to this analysis, we have been able to relate these properties to data from bone samples from different contexts and chronologies. Thanks to this, we have observed that it is the archaeological context that has a greater influence on the state of conservation of the bones than the chronology of the material itself, based on the physicochemical characteristics. The histological studies have described for the Barranc de la Boella a corrosive context characterised by hydrological regimes of diffusion and a tendency towards an acid pH (it is noteworthy that even a neutral pH can cause the dissolution of the bone mineral). In terms of chemistry, Barranc de la Boella shows features typical of open-air deposits such as the one reported from Al-Khaday in Sudan (Dal Sasso et al. 2016a).

For this reason, in Díaz-Cortés et al. (2021) we proposed fossildiagenetic analyses to study the state of preservation of archaeological and/or palaeontological bones. In this work, we have applied this methodology and it has provided us with a complete study of the initial state of the samples that were later consolidated. This has also helped to extract information on the physicochemical characteristics after consolidation with products such as nanofibres or DAP, which are transformed into calcium carbonate or hydroxyapatite. The indices calculated through the intensities of the FTIR-ATR spectra help to understand the tendencies of these samples with the increase of carbonates or phosphates.

As for the data we have obtained on consolidation in the bones from Barranc de la Boella, several conclusions have been drawn:

- **Acril® 33**, as an aqueous dispersion, exhibits a very high viscosity. Consequently, regardless of the application method, this consolidant fails to penetrate the bone samples effectively and instead remains on the surface.
- **Paraloid® B72**, on the other hand, demonstrates the ability to penetrate the bone samples when applied through methods such as immersion. This reduced porosity and resulted in higher hardness values for these treated samples.
- **Nanorestore®** cannot penetrate the samples from Barranc de la Boella using any application method. We attribute this lack of penetration to the particle size of this product, which is larger than the dimensions of the bone samples.
- **CaLoSil® E25** has a smaller particle size compared to Nanorestore®. After its application, there is a decrease in the larger pores, ranging from 50 to 10, which indirectly indicates the action of the consolidant.
 - Through the continuous application of the product with a brush, penetration into the samples is achieved. In addition, both the hardness test and the flexural test showed an increase in mechanical properties such as tensile strength and elastic modulus.
 - At the chemical level, we have been able to verify that the calcium carbonate polymorph that is generated is vaterite. Aragonite is not formed, which differs from the work of Natali et al. Likewise, there is a high percentage of amorphous compounds, which we have seen to be related to the increase in mechanical strength.
- As for the **DAP** for hydroxyapatite formation as a consolidant. In this case we have shown two works:
 - In the first one, the route proposed by Sassoni et al (2011) was followed, in which aguacal packings are used as a source of calcium for the hydroxyapatite to form. This type of synthesis has shown high Knoop hardness results, although with Vickers hardness it gives lower results. This is related to the extent of the indentation,

which is lower with Knoop and higher with Vickers, so we are seeing that the product should not reach or guarantee cohesion in depth.

- The second evaluation was performed with the DAP alone and the set of nanochannel treatments with the phosphate product. This is the route reported by previous work. The porosity has been significantly reduced. Penetration through SEM-EDX has shown very little ability to reach deeper into the sample. Mechanical data show some increase in both Leebs hardness and flexural and compressive tests, although this is lower than the CaLoSil data. What we have related to a lower formation of amorphous matter

These studies have also helped us determine the most suitable techniques for evaluating the effectiveness of consolidation in archaeological bone:

- **Porosity evaluation:** We found that absorption methods are not very effective for the type of samples we have presented. Mercury intrusion porosimetry proves to be a very useful technique for obtaining replicable data on the porous system, as there are several studies that provide data using this technique.
- **Penetration evaluation:** Dyes and pH indicators have been useful for obtaining significant data. SEM-EDX provides indirect data on the accumulation of the new chemical product, although it can be difficult to identify when the product is the same as the substrate. Micro-CT provides useful results for evaluating the before and after treatment in the same sample. However, we lose significance in the results as using a large number of samples would be economically unfeasible.
- **Mechanical property evaluation:** This is one of the most challenging aspects to adapt to bone evaluation, as many tests require a specific shape and size that are impossible to achieve with our samples. Hardness tests have been commonly used because they do not require a specific geometric shape. However, we have found that they may give results that are not representative of their structural properties. This is mainly because they only measure surface deformation resistance at a microscopic level. On the other hand, flexural and compression tests are extremely difficult to adapt to this type of sample due to the reasons we mentioned about achieving a regular geometric volume and relatively large sample size.

With this thesis, we have taken a step forward in understanding the functioning of bone consolidation treatment, specifically Pleistocene bones such as those from Barranc de la Boella. In addition, we have presented different methodologies and discussed which one could be the most suitable for this type of sample. However, it should be noted that this work can be seen as the beginning of a line of research that will continue to develop work on the evaluation of consolidants by comparing the products traditionally used and the new ones. In this way, we can understand why the traditional ones are used and what properties we should pursue in the consolidation of a very altered bone.

10. 2. Future perspectives

This thesis is the beginning of a series of works covering the line of consolidation of archaeological bones. From this work, we set out several lines of work that answer the following questions:

1. Renewal of review publications on the evaluation of bone consolidation efficacy, highlighting the specific characteristics of this material compared to other materials such as stone.
2. Adaptation of fossilization terminology to the conservation-restoration approach, aiming to diagnose this type of bone and establish connections between microstructural and chemical characteristics with stability-related properties, such as mechanical properties.
3. Exploration of non-destructive analytical techniques applicable to bone, such as nitrogen adsorption porosimetry or the use of ultrasound.
4. Development of studies that yield significant penetration data, preferably using non-destructive techniques.
5. If the formation processes of hydroxyapatite do not penetrate the interior of the bone, the develop-

ment of new mechanisms to achieve greater penetration should be explored. For example, the use of inhibitors like citric acid to delay the nucleation time of hydroxyapatite (Ruiz-Agudo et al., 2017).

6. Conduct studies to understand if the formation of different calcium carbonate polymorphs with nanocalcium-based products depends on the composition of the bone itself (amount of collagen, presence of fluorapatite, presence of labile ions), and how they influence consolidation efficacy.

7. Similarly, conduct studies to identify the type of phosphate compound formed (hydroxyapatite, osteocalcin, soluble phosphates, etc.) and investigate how bone composition affects this formation and its impact on consolidation efficacy.

8. Continue to develop studies that evaluate different analysis techniques for the mechanical properties of bone. While microhardness can be adapted to bone samples, its results may not be representative of the entire sample. Therefore, evaluations should focus on techniques that measure structural properties, such as ultrasound or drilling tests, in the assessment of consolidant efficacy.

9. Given the nature of bone and its alterations, it would be interesting to explore new hybrid products that combine organic/amorphous components with more crystalline ones.

10. An important aspect to address in future research is the compatibility of new inorganic products with isotopic analysis, as has been done with resins like Paraloid® B72, cellulose nitrate, or cyclohexane. Additionally, including data on fossildiagenesis indices is important, as these consolidants may affect certain indices and confuse researchers.

These future perspectives are part of the line of research focused on consolidant efficacy. However, as we have seen, consolidation can also be evaluated from the perspectives of compatibility, durability, and reversibility.

11. Bibliografía

A

Abdel-Elhady M., Abdel-Hafes M (2018) Nanotechnology in surface of archaeological stones
Nanotechnology in surface of archaeological stones. <https://doi.org/10.15413/ajsr.2017.IECCNA.22>

Abdel-Maksoud G, Sobh R, Tarek A, Samaha SH (2018) Evaluation of some pastes used for gap filling of archaeological bones. *Meas J Int Meas Confed* 128:284-294. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.06.061>

Abdel-Maksoud G, Sobh RA, Tarek A (2022) Evaluation of MMI/acrylate nanocomposite with hydroxyapatite as a novel paste for gap filling of archaeological bones. *J Cult Herit* 57:194-204. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.08.013>

Agnew N, Demas M (1998) Preserving the Laetoli footprints. *Sci Am* 279:44-55. <https://doi.org/10.1126/science.271.5256.1651b>

Aguirre E, Arsuaga JL, Bermúdez de Castro JM, et al (1990) The Atapuerca sites and the ibeas hominids. *Hum Evol* 5:55-73. <https://doi.org/10.1007/BF02436474/METRICS>

Al-omary RA, Al-naddaf M, Sekhaneh W Al (2018) Laboratory evaluation of nanolime consolidation of limestone structures in the roman site of Jerash, Jordan. 18:35-43. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1323865>

Alabouvette C, Sáiz Jimenez C, Consejo Superior de Investigaciones Científicas., Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. (2013) Biodeterioro de monumentos y biorremediación: estado actual y perspectivas futuras. *An Real Acad Farm* 79:562-579

Alderson S, Down JL, Maines CA, et al (2019) Potential substitutes for discontinued poly(vinyl acetate) resins used in conservation. *J Am Inst Conserv* 0:1-22. <https://doi.org/10.1080/01971360.2019.1589940>

Allen KW (1984) Adhesion and adhesives. Some fundamentals. *Adhes consolidants* 3630:5-12. <https://doi.org/10.1179/sic.1984.29.Supplement-1.5>

Alonso Lopez MJ, Leon García A, López Crevillen E, et al (2010) Las enseñanzas artísticas superiores en el espacio europeo de educación superior

Álvarez-Lao DJ (2013) The Jou Puerta cave (Asturias, NW Spain): A MIS 3 large mammal

- assemblage with mixture of cold and temperate elements. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.10.011>
- Ambrose SH (1990) Preparation and characterization of bone and tooth collagen for isotopic analysis. *J Archaeol Sci* 17:431-451. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90007-R](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90007-R)
- Ambrosi M, Dei L, Giorgi R, et al (2001) Colloidal Particles of Ca(OH)_2 : Properties and Applications to Restoration of Frescoes. *Langmuir* 17:4251-4255. <https://doi.org/10.1021/la010269b>
- Amitrano Bruno R, Valiente Cánovas S (1986) Conservación y restauración en España. *Boletín la ANABAD* 36:481-494
- Antonakos A, Liarokapis E, Leventouri T (2007) Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. 28:3043-3054. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.028>
- Appelbaum B (2006) Criteria for Treatment: Reversibility. *J Am Inst Conserv* 26:65. <https://doi.org/10.2307/3179456>
- Arizzi A, Gomez-Villalba LS, Lopez-Arce P, et al (2015) Lime mortar consolidation with nanostructured calcium hydroxide dispersions: the efficacy of different consolidating products for heritage conservation. *Eur J Mineral* 27:311-323. <https://doi.org/10.1127/EJM/2015/0027-2437>
- Arriaza MC (2016) Un estudio neotafonómico de acumulaciones de huesos modificados por félidos y hiénidos: análisis de una madriguera actual en la garganta de Olduvai (Tanzania). Universidad de Alcalá
- Arsuaga JL, Martínez I, Gracia A, et al (1997) Sima de los Huesos (Sierra de Atapuerca, Spain). The site. *J Hum Evol* 33:109-127. <https://doi.org/10.1006/JHEV.1997.0132>
- Artioli G (2010) *Scientific Methods and Cultural Heritage. An introduction to the application of materials science to archeometry and conservation science*, Oxford Uni
- Ashley-Smith J (1983) *Science for Conservators. An Introduction to materials*, Routledge
- Ashman R., Rho J. (1988) Elastic modulus of trabecular bone material. *J Biomech* 21:177-181
- Asmus JF (2000) Laser divestment for natural history museum collections. *J Cult Herit* 1:259-262. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(00\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(00)00140-0)
- Aufort J, Gommery D, Gervais C, et al (2019) Assessing bone transformation in late Miocene and Plio-Pleistocene deposits of Kenya and South Africa. *Archaeometry* 61:1129-1143. <https://doi.org/10.1111/arc.12471>
- Aymerich i Nuñez de Arenas X, Rull i Aguilar M (2020) Una combinación difícil: grandes dimensiones y baja mineralización. Manipulación, transporte y musealización de especímenes fósiles. *Unicom* 197-201

B

- Baéz Aglio MI, San Andrés Moya M (2001) La práctica de la pintura a través de las antiguas fuentes documentales. *PH* 34:64-77

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Baglioni P, Chelazzi D, Giorgi R (2015) Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compedium of materials and techniques, Springer
- Bahain JJ, Mercier N, Valladas H, et al (2022) Reappraisal of the chronology of Orgnac 3 Lower-to Lower to Middle Paleolithic site (Ardèche, France), a regional key sequence for the Middle Pleistocene of southern France. *J Hum Evol* 162:. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2021.103092>
- Bailey AJ, Gordon Paul R (1999) The mechanisms and consequences of the maturation and ageing of collagen. *Proc Indian Acad Sci Chem Sci* 111:57-69. <https://doi.org/10.1007/bf02869896>
- Bailey AJ, Paul RG, Knott L (1998) Mechanisms of maturation and ageing of collagen. *Mech Ageing Dev* 106:1-56. [https://doi.org/10.1016/S0047-6374\(98\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0047-6374(98)00119-5)
- Ban M, Mascha E, Weber J, et al (2019) Efficiency and compatibility of selected alkoxysilanes on porous carbonate and silicate stones. *Materials (Basel)* 12:156. <https://doi.org/10.3390/ma12010156>
- Barreda-Usó G, Zalbidea-Muñoz MA (2020) Luminiscent staining with Rhodamine B to study the penetration of calcium hidroxide-based CaOH₂ nanoparticulated consolidants to preserve rock art. En: Picollo M, Stols-Witlox M, Fuster López L (eds) *UV-Vis Luminescence Imaging Techniques, Conservati*. pp 261-277
- Barton AF. (1991) CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. CRC Press
- Beasley MM, Bartelink EJ, Taylor L, Miller RM (2014) Comparison of transmission FTIR, ATR, and DRIFT spectra: Implications for assessment of bone bioapatite diagenesis. *J Archaeol Sci* 46:16-22. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.03.008>
- Becerra J, Ortiz P, Martín JM, Zaderenko AP (2019) Nanolimes doped with quantum dots for stone consolidation assessment. *Constr Build Mater* 199:581-593. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.077>
- Becker M, Ahn K, Bacher M, et al (2021) Comparative hydrolysis analysis of cellulose samples and aspects of its application in conservation science. *Cellulose* 28:8719-8734. <https://doi.org/10.1007/S10570-021-04048-6/FIGURES/7>
- Beeley JG, Lunt DA (1980) The nature of the biochemical changes in softened dentine from archaeological sites. *J Archaeol Sci* 7:371-377. [https://doi.org/10.1016/S0305-4403\(80\)80042-2](https://doi.org/10.1016/S0305-4403(80)80042-2)
- Behrensmeyer AK (1978) Taphonomic and ecologic information from bone weathering. *Paleobiology* 4:150-162. <https://doi.org/10.2307/2400283>
- Beiner GG, Rabinovich R (2013) An elephant task—conservation of elephant remains from Revadim Quarry, Israel. *J Inst Conserv* 36:56-64. <https://doi.org/10.1080/19455224.2013.796887>
- Bell LS (1990) Palaeopathology and diagenesis: an SEM evaluation of structural changes using backscattered electron imaging. *J Archaeol Sci* 17:85-102. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90016-X)
- Benton MJ (2005) *Vertebrate Paelaeontology*
- Berger GA (2006) A Vacuum Envelope for Treating Panel Paintings. *Stud Conserv* 10:18. <https://doi.org/10.2307/1505268>

- Bermejo Albarrán L (2021) Reconocimiento de morfologías endokarsíticas y yacimientos en los karsts de la Sierra de Atapuerca y Ojo Guareña (Burgos) mediante técnicas de prospección geofísica. Universidad de Burgos
- Bermúdez de Castro JM, Carbonell E, López-Polín L (2011) Preparation of Pleistocene Human Bones with an Ultrasonic Scaler : The Case of Mandible ATD6-112 from Atapuerca (Spain) Préparation des os humains pléistocènes à l ' aide d ' un détartreur à ultrason : © Presses universitaires de Rennes. *Archeoscience* 35:235-239
- Bermúdez De Castro JM, Castro D, Arsuaga JL, et al (1997) A Hominid from the Lower Pleistocene of Atapuerca, Spain : Possible Ancestor to Neandertals and Modern Humans. *Science* (80-) 276:1392-1395. <https://doi.org/10.1126/science.276.5317.1392>
- Bermúdez de Castro JM, Martínón-Torres M (2013) A new model for the evolution of the human Pleistocene populations of Europe. *Quat Int* 295:102-112. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.02.036>
- Bermúdez M, Castro D, Martínez M, et al (2020) A descriptive and comparative study of two Early Pleistocene immature scapulae from the TD6 . 2 level of the Gran Dolina cave site (Sierra de Atapuerca , Spain) *Jos e s.* 139:. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2019.102689>
- Berna F, Matthews A, Weiner S (2004) Solubilities of bone mineral from archaeological sites: The recrystallization window. *J Archaeol Sci* 31:867-882. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.12.003>
- Bisulca C, Elkin LK, Davidson A, Kronthal Elkin L (2009) Consolidation of fragile fossil bone from Ukhua Tolgod, Mongolia (Late cretaceous) with conservare OH100. *Source J Am Inst Conserv* 48:37-50
- Blanco M, Marcos-Fernandez F, Ruiz-Gómez P, et al (2017) Conservación y restauración del patrimonio paleontológico: innovación técnica en limpieza con láser y papetas en fósiles del yacimiento paleontológico de Lo Hueco. *La Cienc y el Arte VII* 7:322-340
- Blasco R, Arilla M, Camarós E (2014) Breaking Bones to obtain marrow: A comparative study between percussion by batting bone on an anvil and hammerstone percussion. <https://doi.org/10.1111/arc.12084>
- Boethius A, Kjällquist M, Magnell O, Apel J (2020) Human encroachment, climate change and the loss of our archaeological organic cultural heritage: Accelerated bone deterioration at Ageröd, a revisited Scandinavian Mesolithic key-site in despair. *PLoS One* 15:1-23. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236105>
- Boivin G, Bala Y, Doublier A, et al (2008) The role of mineralization and organic matrix in the microhardness of bone tissue from controls and osteoporotic patients. *Bone* 43:532-538. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2008.05.024>
- Booth TJ (2016) An Investigation Into the Relationship Between Funerary Treatment and Bacterial Bioerosion in European Archaeological Human Bone. *Archaeometry* 58:484-499. <https://doi.org/10.1111/arc.12190>
- Borgia GC, Camaiti M, Cerri F, et al (2003) Hydrophobic treatments for Stone Conservation. *Stud Conserv* 48:217-226
- Borrelli E (1999) Porosity. En: *Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and*

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Materials. Laboratory handbook. pp 3-20

Borsoi G (2017) Nanostructured lime-based materials for the conservation of calcareous substrates

Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, et al (2016a) Effect of solvent on nanolime transport within limestone: How to improve in-depth deposition. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 497:171-181. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.007>

Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, et al (2017a) Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolime consolidants with improved properties. *Constr Build Mater* 142:385-394. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.097>

Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, et al (2017b) Application Protocol for the Consolidation of Calcareous Substrates by the Use of Nanolimes: From Laboratory Research to Practice. *Restor Build Monum* 22:99-109. <https://doi.org/10.1515/rbm-2016-0008>

Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, et al (2016b) Optimization of nanolime solvent for the consolidation of coarse porous limestone. *Appl Phys A Mater Sci Process* 122:. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0382-3>

Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, et al (2016c) Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. *J Cult Herit* 18:242-249. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.07.014>

Botticelli G, Danti C, Giovannoni S (1984) Twenty years of Barium application on mural painting. Methodology of application. En: *ICOM-CC*. pp 7-11

Bouzas Abad A, Laborde Marqueze A (2002) La degradación del hueso. *Monte Buciero* 9:267-275

Bradley S (1984) Strength testing of adhesives and consolidants for conservation purposes. En: *Adhesives and consolidants: preprints of the contributions to the Paris Congress*, 2-8 September 1984. pp 22-25

Brink AS (1956) On the uses of Glyptal in palaeontology. *Palaeontol Africana Ann Bernard Price Inst Palaeontol Res Univ Witwatersrand* 4:124-130

Brock F, Higham T, Ramsey CB (2010) Pre-screening techniques for identification of samples suitable for radiocarbon dating of poorly preserved bones. *J Archaeol Sci* 37:855-865. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.11.015>

Brock F, Wood R, Ramsey CB, et al (2012) Reliability of nitrogen content (%N) and carbon: Nitrogen atomic ratios (C:N) as indicators of collagen preservation suitable for radiocarbon dating. *Radiocarbon* 54:879-886

Bromage TG (1984) Interpretation of scanning electron microscopic images of abraded forming bone surfaces. *Am J Phys Anthropol* 64:161-178. <https://doi.org/10.1002/ajpa.1330640210>

Brönnimann D, Portmann C, Pichler SL, et al (2018) Contextualising the dead – Combining geoarchaeology and osteo-anthropology in a new multi-focus approach in bone histotaphonomy. *J Archaeol Sci* 98:45-58. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.08.005>

Brophy GP, Nash JT (1968) Compositional, infrared, and X-ray analysis of fossil bone. *Am Mineral* 53:445-453

Brothwell D (1963) I. Notes for guidance in excavating and reporting on human remains. 9. Soils and preservation. En: *Diggin up bones*. pp 7-8

Brown GW (2002) Ineffective consolidation: poor penetration or peripatetic polymer? In: *Annu. Meet. Soc. Vertebr. Paleontol. USA*. https://www.academia.edu/609313/Ineffective_consolidation_Poor_penetration_or_peripatetic_polymer

Brown MA (2013) The development of modern palaeontological laboratory methods: A century of progress. *Earth Environ Sci Trans R Soc Edinburgh* 103:205-216. <https://doi.org/10.1017/S1755691013000352>

Brown MA, Kane JF, Parker WG (2008) *Methods in Fossil Preparation Proceedings of the First Annual Fossil Preparation and Edited By*. 2008

Brunton H (1995) Documentation of paleontological material. En: Collins C (ed) *The care and conservation of Palaeontological material*. Butterworth-Heinemann, pp 5-13

Buendía Ortuño M del M (2016) La conservación del marfil de procedencia subacuática: Las defensas de elefante del bajo de La Campana (San Javier, Murcia) Museo Nacional de arqueología subacuática. Universitat Politècnica de València

Bunge M (2017) Technology as Applied Science Author. *Technol Cult* 7:329-347

Butlin RN (1991) Studies of preservative treatments on historic buildings. En: *Proceedings of the European Symposium on Science, Technology and European Cultural Heritage*, Bologna 1989

Butlin RN, Yates T, Martin W (1995) Comparison of traditional and modern treatments for conserving stone. En: ICCROM (ed) *International Colloquim. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Rome, pp 111-120

Buys S (1995) *The conservation and restoration of ceramics*, Routledge. London

C

Cáceres I (2002) *Tafonomía de yacimientos antrópicos en karst. Complejo Galería (Sierra de Atapuerca, Burgos), Vanguard Cave (Gibraltar) y Abric Romaní (Capellades, Barcelona)*. Universidad Rovira i Virgili

Caldararo NL (1987) An Outline History of Conservation in Archaeology and Anthropology as Presented Through Its Publications. *J Am Inst Conserv* 26:85-104. <https://doi.org/10.1179/019713687806027889>

Calvo Manuel A (2002) *Conservación y Restauración de pintura sobre lienzo*, Ediciones. Barcelona

Camerini R, Chelazzi D, Giorgi R, Baglioni P (2019) Hybrid nano-composites for the consolidation of earthen masonry. *J Colloid Interface Sci* 539:504-515. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.082>

Campbell A, Hamilton A, Stratford T, et al (2011) Calcium hydroxide nanoparticles for limestone conservation: imbibition and adhesion. En: *Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications*. Ottawa, pp 545-560

Campbell AS (2013) *Consolidant Particle Transport in Limestone , Concrete and Bone*. University

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

of Edinburgh

Canadian Conservation Institute Vacuum freeze drying archaeological artifacts CCI Notes 4/2. 5-8

Caneva G, Nugari MP, Salvadori O (2000) La Biología en la restauración, Nerea. Madrid

Cappitelli F, Zanardini E, Sorlini C (2004) The biodeterioration of synthetic resins used in conservation. *Macromol Biosci* 4:399-406. <https://doi.org/10.1002/mabi.200300055>

Carbonell E, Rosas González A, Díez Fernández-Lomana JC (1999) Atapuerca : ocupaciones humanas y paleoecología del yacimiento de Galería. Junta de Castilla y León, Consejería de Educación y Cultura

Carretero JM, Ortega a. I, Juez L, et al (2008) A Late Pleistocene-Early Holocene archaeological sequence of Portalón de Cueva Mayor (Sierra de Atapuerca, Burgos, Spain). *Munibe (Antropol* 59:67-80

Carretti E, Dei L (2004) Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest. *Prog Org Coatings* 49:282-289. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.10.011>

Casadio F, Toniolo L (2004) Polymer Treatments for Stone Conservation: Methods for Evaluating Penetration Depth. *J Am Inst Conserv* 43:3-21. <https://doi.org/10.1179/019713604806112623>

Case EC (1925) The use of bakelite in the preservaion of fossil material. *Science* (80-) 61:543-542

Castanier S, Le Métayer-Levrel G, Perthuisot JP (1999) Ca-carbonates precipitation and limestone genesis — the microbiogeologist point of view. *Sediment Geol* 126:9-23. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(99\)00028-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00028-7)

Cataldi A, Deflorian F, Pegoretti A (2015) Microcrystalline cellulose filled composites for wooden artwork consolidation: Application and physic-mechanical characterization. *Mater Des* 83:611-619. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.037>

Cavigelli J-P (2009) Micropreparation...one sand grain at a time. En: Brown MA, Kane JF, Parker W. (eds) *Methods In Fossil Preparation: Proceedings of the First Annual Fossil Preparation and Collections Symposium*. pp 41-52

Certificación AE de N y (2008) UNE-EN 13755. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica

Chadefaux C, Vignaud C, Menu M, Reiche I (2008) Effects and efficiency of consolidation treatments on Palaeolithic reindeer antler. Multi-analytical study by means of XRD, FT-IR microspectroscopy, SEM, TEM and μ -PIXE/PIGE analyses. *Appl Phys A Mater Sci Process* 92:171-177. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4469-3>

Chandler JG, Brandon RL, Frihart CR (2005) Examination of adhesive penetration in modified wood using fluorescence microscopy. *ASC Spring 2005 Conv Expo April c:17-19*

Charola AE (2000) Salts in the deterioration of porous materials: An overview. *J Am Inst Conserv* 39:327-343. <https://doi.org/10.1179/019713600806113176>

Charola AE, Tucci A, Koestler RJ (1986) On the Reversibility of Treatments with Acrylic/Silicone

- Resin Mixtures. *J Am Inst Conserv* 25:83. <https://doi.org/10.2307/3179628>
- Charola E, Otero J (2021) Tres ensayos en secuencia para evaluar materiales: coeficiente de absorción capilar de agua, inmersión total y curvas de secado. En: Press SS (ed) *Ensayos simples*. Washington DC, pp 36-45
- Chaumat G, Müller K, Reiche I (2011) Preliminary Experiments on Model Artificially Altered Samples to Consolidate Degraded and Wet Archaeological Bone with Azelaic Acid. *ArchéoSciences* 213-222. <https://doi.org/10.4000/archeosciences.3219>
- Chelazzi D, Poggi G, Jaidar Y, et al (2013) Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *J Colloid Interface Sci* 392:42-49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>
- Chicot D, Mercier D, Roudet F, et al (2007) Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics. *J Eur Ceram Soc* 27:1905-1911. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.011>
- Child AM (1995a) Towards and understanding of the microbial decomposition of archaeological bone in the burial environment. *J Archaeol Sci* 22:165-174. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0018>
- Child AM (1995b) Microbial taphonomy of archaeological bone. *Stud Conserv* 40:19-30. <https://doi.org/10.1179/sic.1995.40.1.19>
- Christine FAM, Epitropou A, Gwénaëlle KM (2018) Influence of Different Organic Fertilizers on Quality Parameters and the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$, and $\delta^{18}\text{O}$ Values of Orange Fruit (*Citrus sinensis* L. Osbeck). *J Archaeol Anthropol Sci* 58:3502-3506. <https://doi.org/10.1021/jf903952v>
- Ciliberto E, Condorelli GG, La Delfa S, Viscuso E (2008) Nanoparticles of $\text{Sr}(\text{OH})_2$: Synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. *Appl Phys A Mater Sci Process* 92:137-141. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4464-8>
- Clarke RJ (2019) Excavation, reconstruction and taphonomy of the StW 573 *Australopithecus prometheus* skeleton from Sterkfontein Caves, South Africa. *J Hum Evol* 127:41-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2018.11.010>
- Clarke RJ (1998) First ever discovery of a well-preserved skull and skeleton of *Australopithecus*. *S Afr J Sci* 94:460-463
- Clarke RJ, Kuman K (2019) The skull of StW 573, a 3.67 Ma *Australopithecus prometheus* skeleton from Sterkfontein Caves, South Africa. *J Hum Evol* 134:102634. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2019.06.005>
- Cocca M, D'Arienzo L, D'Orazio L, et al (2004) Polyacrylates for conservation: Chemico-physical properties and durability of different commercial products. *Polym Test* 23:333-342. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00105-3)
- Collins MJ, Nielsen-Marsh CM, Hiller J, et al (2002) The survival of organic matter in bone: A review. *Archaeometry* 44:383-394. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00071>
- Collins MJ, Nielsen-Marsh CM, Hiller J, et al (2004) Bone Diagenesis: implications for heritage management. 124-132

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Collins MJ, Riley MS, Child AM, Turner-Walker G (1995) A Basic Mathematical Simulation of the Chemical Degradation of Ancient Collagen. *J Archaeol Sci* 22:175-183. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0019>

Commission CUM and G (1992) *The Science for Conservator. Volume 3. Adhesives and Coatings* (2nd ed.). Routledge

Conti C, Colombo C, Dellasega D, et al (2011) Ammonium oxalate treatment: Evaluation by μ -Raman mapping of the penetration depth in different plasters. *J Cult Herit* 12:372-379. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.03.004>

Conti C, Colombo C, Matteini M, et al (2010) Micro-Raman mapping on polished cross sections: A tool to define the penetration depth of conservation treatment on cultural heritage. *J Raman Spectrosc* 41:1254-1260. <https://doi.org/10.1002/jrs.2585>

Cornish L, Doyle A (1984) Use of ethanolamine thioglycollate in the conservation of pyritized fossils. *Palaeontology* 27:421-424

Costa D, Leal AS, Mimoso JM, Pereira SRM (2017) Consolidation treatments applied to ceramic tiles: Are they homogeneous? *Mater Constr* 67:1-7. <https://doi.org/10.3989/mc.2017.09015>

Costa DMR, Leal AS, Mimoso JM, Pereira SRM (2015) Micro-drilling studies in azulejo consolidation. En: LNEC (ed) *International Conference on Glazed Ceramics in Architectural Heritage*, July 2015. Lisbon

Courtenay LA, Yravedra J, Huguet R, et al (2018) New taphonomic advances in 3D digital microscopy: A morphological characterisation of trampling marks. *Quat Int*. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.12.019>

Crann CA, Grant T (2019) Radiocarbon age of consolidants and adhesives used in archaeological conservation. *J Archaeol Sci Reports* 24:1059-1063. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.03.023>

Cremonesi P (2012) *L'ambiente acquoso per il trattamento di opere policrome*. Collana i Tateni

Cronyn JM (1990) *The Elements of Archaeological Conservation*. London

Cultrone G, Madkour F (2013) Evaluation of the effectiveness of treatment products in improving the quality of ceramics used in new and historical buildings. *J Cult Herit* 14:304-310. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.08.001>

Currey J (2002) The structure of bone tissue. En: *Bones: structure and mechanics*, Princeton. pp 224-225

Currey JD (1988) The effect of porosity and mineral content on the Young's modulus of elasticity of compact bone. *J Biomech* 21:131-139. [https://doi.org/10.1016/0021-9290\(88\)90006-1](https://doi.org/10.1016/0021-9290(88)90006-1)

Currey JD (1969) The relationship between the stiffness and the mineral content of bone. *J Biomech* 2:477-480. [https://doi.org/10.1016/0021-9290\(69\)90023-2](https://doi.org/10.1016/0021-9290(69)90023-2)

D

- Dal Sasso G, Asscher Y, Angelini I, et al (2018) A universal curve of apatite crystallinity for the assessment of bone integrity and preservation. *Sci Rep* 8:1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30642-z>
- Dal Sasso G, Lebon M, Angelini I, et al (2016) Bone diagenesis variability among multiple burial phases at Al Khiday (Sudan) investigated by ATR-FTIR spectroscopy. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 463:168-179. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.10.005>
- Dal Sasso G, Maritan L, Usai D, et al (2014) Bone diagenesis at the micro-scale: Bone alteration patterns during multiple burial phases at Al Khiday (Khartoum, Sudan) between the Early Holocene and the II century AD. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 416:30-42. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.06.034>
- Daniele V, Taglieri G, Quaresima R (2008) The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonation process. *J Cult Herit* 9:294-301. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.10.007>
- Daniels VD (1996) The chemistry of paper conservation. *Chem Soc Rev* 25:179-186. <https://doi.org/10.1039/CS9962500179>
- Daura J, Sanz M, Arsuaga JL, et al (2017) New Middle Pleistocene hominin cranium from Gruta da Aroeira (Portugal). *Proc Natl Acad Sci* 114:3397-3402. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619040114>
- Davidson A, Alderson S (2009) An introduction to solution and reaction adhesives for fossil preparation. *Methods Foss Prep Proc First Annu Foss Prep Collect Symp* 53-62
- Davidson A, Brown GW (2012) Paraloid B-72: Practical Tips for the vertebrate fossil preparator. *Collection Forum* 26:99-119
- Davidson CL, Hoekstra IS, Arends J (1974) Microhardness of Sound, Decalcified and Etched Tooth Enamel Related to the Calcium Content. *Caries Res* 8:135-144. <https://doi.org/10.1159/000260101>
- Dávila Buitrón C (2018) 150 años de conservación y restauración en el Museo Arqueológico Nacional. Una historia imprescindible recuperada. Madrid
- Davison S, Newton R (1989) Conservation of Glass, Butterworth
- de Beauvoir S (1949) El segundo sexo, Ediciones
- De Clercq H, De Zanche S, Biscontin G (2014) TEOS and Time: The Influence of Application Schedules on the Effectiveness of Ethyl Silicate based Consolidants. *Restor Build Monum* 13:305-318. <https://doi.org/10.1515/rbm-2007-6153>
- De La Cruz Baltazar V (2014) Evaluación de la plastinación como técnica para consolidar material arqueológico. *Conserva* 19:7-18
- de Lombera-Hermida A, Rodríguez-Álvarez XP, Mosquera M, et al (2020) The dawn of the Middle Paleolithic in Atapuerca: the lithic assemblage of TD10.1 from Gran Dolina. *J Hum Evol* 145:. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2020.102812>
- Defus A, Possenti E, Sansonetti A, et al (2021a) Di-ammonium hydrogen phosphate for the

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

consolidation of lime-based historic mortars – Preliminary research. J Cult Herit 48:45-53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.01.005>

Defus A, Sansonetti A, Possenti E, et al (2021b) The effectiveness of di-ammonium hydrogen phosphate (DAP) consolidation treatment on lime-based mortars weathered by freeze-thaw cycles. J Cult Herit 50:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.06.004>

Dei L, Salvadori B (2006) Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. J Cult Herit 7:110-115. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.02.001>

Del Egido M (2012) Reflexiones sobre las Ciencias Aplicadas y la conservación del Patrimonio. En: Ciencia y Arte. p 269

Delgado-Rodrigues J, Costa D (1994) Assessment of the efficacy of consolidants in granites. Degradation and conservaüon of granitic rocks in monuments. En: EC Workshop. Santiago de Compostela, pp 343-354

Delgado Rodrigues J (2010) Stone consolidation: research and practice. Int Symp Work Art Conserv Sci Today

Delgado Rodrigues J, Costa D (2016) A new interpretation methodology for microdrilling data from soft mortars. J Cult Herit 22:951-955. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.06.010>

Delgado Rodrigues J, Ferreira Pinto AP (2019) Stone consolidation by biomineralisation. Contribution for a new conceptual and practical approach to consolidate soft decayed limestones. J Cult Herit 39:82-92. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.04.022>

Delgado Rodrigues J, Ferreira Pinto AP, Nogueira R, Gomes A (2017) Consolidation of lime mortars with ethyl silicate, nanolime and barium hydroxide. Effectiveness assessment with microdrilling data. J Cult Herit 29:43-53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.006>

Delgado Rodrigues J, Grossi A (2007) Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. J Cult Herit 8:32-43. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.007>

Delgado Rodrigues J, Pinto AF, da Costa DR (2002) Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. J Cult Herit 3:117-125. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01172-X](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01172-X)

Delgados Rodrigues J (2022) Stone Consolidation. Between Science and Practice. En: Gherardi F, Maravelaki PN (eds) Conserving Stone Heritage. Traditional and Innovative Materials and Techniques, Springer. pp 101-135

Demuro M, Arnold LJ, Parés JM, et al (2014) New luminescence ages for the Galería Complex archaeological site: Resolving chronological uncertainties on the Acheulean record of the Sierra de Atapuerca, Northern Spain. PLoS One 9:. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110169>

Desarnaud J, Kiriya K, Bicer Simsir B, et al (2019) A laboratory study of Equotip surface hardness measurements on a range of sandstones: What influences the values and what do they mean? Earth Surf Process Landforms 44:1419-1429. <https://doi.org/10.1002/esp.4584>

Devièse T, Colombini MP, Regert M, et al (2010) TGMS analysis of archaeological bone from burials of the late Roman period. J Therm Anal Calorim 99:811-813. <https://doi.org/10.1007/>

s10973-009-0497-2

Díaz-Cortés A, Graziani G, Boi M, et al (2022a) Conservation of Archaeological Bones : Assessment of Innovative Phosphate Consolidants in Comparison with Paraloid B72. *Nanomaterials* 12:

Díaz-Cortés A, López-Polín L, DelValle H, Cáceres I (2021) La naturaleza del hueso y su fosilización . La Tafonomía para el estudio del estado de conservación del hueso arqueológico y paleontológico. *Ge-Conservacion* 20:51-63

Díaz-Cortés A, López-Polín L, Otero J (2022b) Multi-analytical approach for the preservation of Pleistocene bones: evaluation of potential consolidation products and application methods. *Microsc Microanal* 1-16

Doehne E, Price CA (2010) *Stone Conservation An Overview of Current Research*

Domalowski W (1969) The mechanism of polymer migration in porous stones .pdf. *Weiner Berichte uber Naturwiss Kunst* 4/5:402-425

Domaslowski W, Lehmann J (1972) Recherches sur l'affermissement structural des pierres au moyen de solutions de resines thermoplastiques. En: Rossi-Manaresi R, Torraca G (eds) *Proceedings of the meeting of the Joint Committee for the Conservation of Stone*. Bologna, pp 255-272

Doménech-Carbó MT, Buendía-Ortuño M, Pasies-Oviedo T, Osete-Cortina L (2016) Analytical study of waterlogged ivory from the Bajo de la campana site (Murcia, Spain). *Microchem J* 126:381-405. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.12.022>

Domenech Carbó MT (2013) *Principios físico-químico de los materiales integrantes de los bienes culturales*

Dominguez-Gasca N (2017) Formación de hueso medular y cascara de huevo como modelo de procesos dinámicos e interrelacionados de biomineralización. *Universidad de Granada*

Dominguez-Gasca N, Benavides-Reyes C, Sánchez-Rodríguez E, Rodríguez-Navarro AB (2019) Changes in avian cortical and medullary bone mineral composition and organization during acid-induced demineralization. *Eur J Mineral* 31:209-216

Domínguez-Rodrigo M, Bunn HT, Yravedra J (2013) A critical re-evaluation of bone surface modification models for inferring fossil hominin and carnivore interactions through a multivariate approach: Application to the FLK Zinj archaeofaunal assemblage (Olduvai Gorge, Tanzania). *Quat Int*. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2013.09.042>

Domínguez-Rodrigo M, de Juana S, Galán AB, Rodríguez M (2009) A new protocol to differentiate trampling marks from butchery cut marks. *J Archaeol Sci* 36:2643-2654. <https://doi.org/10.1016/J.JAS.2009.07.017>

Domínguez-Rodrigo M, Fernández-López S, Alcalá L (2011) How Can Taphonomy Be Defined in the XXI Century? *J Taphon* 9:1-13

Domínguez-Rodrigo M, Saladié P, Cáceres I, et al (2017) Use and abuse of cut mark analyses: The Rorschach effect. *J Archaeol Sci* 86:14-23. <https://doi.org/10.1016/J.JAS.2017.08.001>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Domínguez-Rodrigo M, Yravedra J (2009) Why are cut mark frequencies in archaeofaunal assemblages so variable? A multivariate analysis. *J Archaeol Sci* 36:884-894. <https://doi.org/10.1016/J.JAS.2008.11.007>
- Doughty P s (1984) Researching geological collections. En: Thompson JMA (ed) *Manual of curatorship. A guide to cutrator practice*, Butterwort. pp 513-521
- Dowman EA (1967) *Conservation in Field Archaeology*
- Down JL (2015) *Adhesive Compendium for conservation*, Canadian C
- Down JL (1984a) Adhesive testing at the canadian conservation institute, past and future. *Stud Conserv* 29:18-21. <https://doi.org/10.1179/sic.1984.29.supplement-1.18>
- Down JL (2001) A literature review of cyanoacrylate adhesives. *Stud Conserv* 46:35-38. <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.supplement-1.35>
- Down JL (1984b) The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives : Report on High-Intensity Light Aging. *Stud Conserv* 31:159-170
- Down JL, Kaminska E (2006) A preliminary study of the degradation of cyanoacrylate adhesices in the presence and absence of fossil material. *J Vertebr Paleontol* 26:519-525. [https://doi.org/10.1671/0272-4634\(2006\)26](https://doi.org/10.1671/0272-4634(2006)26)
- Down JL, Macdonald MA, Tétreault J, Williams RS (1996) Adhesives testing at Canadian Conservation Institute- An evaluation of selected poly (vinyl acetate) and acrylic adhesives. *Stud Conserv* 41:19-44
- Drdácký M, Lesák J, Niedoba K, Valach J (2015) Peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of mortar and render surfaces. *Mater Struct Constr* 48:1947-1963. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0285-8>
- Drdácký M, Lesák J, Rescic S, et al (2012) Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Mater Struct Constr* 45:505-520. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9778-x>
- Drdácký M, Slížková Z (2015) In situ peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic plaster and render surfaces. *Stud Conserv* 60:121-130. <https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000116>
- Dumont M, Kostka A, Sander PM, et al (2011) Size and size distribution of apatite crystals in sauropod fossil bones. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 310:108-116. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.06.021>
- Durga R, Jimenez N, Ramanathan S, et al (2022) Use of thermogravimetric analysis to estimate collagen and hydroxyapatite contents in archaeological bone. *J Archaeol Sci* 145:105644. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2022.105644>

- E.C.C.O (2002) Directrices profesionales de E.C.C.O: La profesión y su código ético. En: Asamblea General. bRUSELAS, pp 1-5
- Eklund JA (2007) The effects of preparation and conservation treatments on DNA. University College of London
- Eklund JA, Thomas MG (2010) Assessing the effects of conservation treatments on short sequences of DNA in vitro. *J Archaeol Sci* 37:2831-2841. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.06.019>
- El-Naggar ME, Gaballah S, Abdel-Maksoud G, et al (2022) Preparation of bactericidal zinc oxide nanoparticles loaded carboxymethyl cellulose/polyethylene glycol cryogel for gap filling of archaeological bones. *J Mater Res Technol* 20:114-127. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.013>
- Elert K, Jroundi F, Benavides-reyes C, et al (2022) Consolidation of clay-rich earthen building materials : A comparative study at the Alhambra fortress (Spain). *J Build Eng* 50:1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104081>
- Enrich-Essvein T, Benavides-Reyes C, Álvarez-Lloret P, et al (2021) Influence of de-remineralization process on chemical, microstructural, and mechanical properties of human and bovine dentin. *Clin Oral Investig* 25:841-849. <https://doi.org/10.1007/s00784-020-03371-9>
- Eriksen AMH, Nielsen TK, Matthiesen H, et al (2020) Bone biodeterioration—The effect of marine and terrestrial depositional environments on early diagenesis and bone bacterial community. *PLoS One* 15:1-24. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240512>
- Espinosa-Marzal RM, Scherer GW (2010) Advances in understanding damage by salt crystallization. *Acc Chem Res* 43:897-905. <https://doi.org/10.1021/ar9002224>
- Evans J (2004) Men nurses: A historical and feminist perspective. *J Adv Nurs* 47:321-328. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2648.2004.03096.x>

F

- Falguères C (2003) ESR dating and the human evolution: Contribution to the chronology of the earliest humans in Europe. *Quat Sci Rev* 22:1345-1351. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00047-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00047-7)
- Favaro M, Ossola F, Mendichi R, et al (2006) Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering. *Polym Degrad Stab* 91:3083-3096. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.012>
- Feller RL (1971) Early studies on the cross-linking of polymers. En: On picture varnishes and their solvents. Case Western Reserve University, pp 117-168
- Feller RL (1966) Polymer Emulsions. *Bull Am Group Int Inst Conserv Hist Artist Work* 6:24-28
- Fernández-Jalvo Y, Andrews P (2016) Atlas of taphonomic identifications. En: *Vertebrate Paleobiology and Paleoanthropology*. Springer, pp 1-359

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Fernández-jalvo Y, Andrews P, Pesquero D, et al (2010) Early bone diagenesis in temperate environments Part I : Surface features and histology. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 288:62-81. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.12.016>
- Fernández-Jalvo Y, Marin Monfort MD (2008) Experimental taphonomy in museums: Preparation protocols for skeletons and fossil vertebrates under the scanning electron microscopy. *Geobios* 41:157-181. <https://doi.org/10.1016/j.geobios.2006.06.006>
- Ferrazza L (2018) Nanomateriales basados en hidroxiapatita para la conservación del patrimonio cultural en soporte pétreo y pintura mural
- Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J (2014) Impacts of consolidation procedures on colour and absorption kinetics of carbonate stones. *Stud Conserv* 59:79-90. <https://doi.org/10.1179/2047058412y.00000000075>
- Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J (2008) Stone consolidation: The role of treatment procedures. *J Cult Herit* 9:38-53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>
- Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J (2012) Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *J Cult Herit* 13:154-166. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.07.003>
- Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J (2004) Study of consolidation effects in carbonate stones by means of drilling resistance. 6th Int Symp Conserv Monum Mediterrean Basin 7-10
- Fidalgo D, Rosas A, Estalrrich A, et al (2023) First presence of *Macaca sylvanus* at the late Early Pleistocene of Barranc de la Boella (La Mina locality , Francolí Basin , NE Iberia). 2023:. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2023.103368>
- Flinders Petrie WM (1904) *Methods and aims in archaeology*. 208
- France CAM, Epitropou A, Kavich GM (2019) The effects of cellulose nitrate treatment and organic solvent removal on $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values of collagen and bioapatite in modern mammal bone(France 2019). *Archaeol Anthropol Sci* 11:1421-1429
- France CAM, Giaccari JA, Cano N (2011) The effects of PVAc treatment and organic solvent removal on $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values of collagen and hydroxyapatite in a modern bone. *J Archaeol Sci* 38:3387-3393. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.07.024>
- France CAM, Giaccari JA, Doney CR (2015) Brief Communication : The Effects of Paraloid B-72 and Butvar B-98 Treatment and Organic Solvent Removal on $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$ Values of Collagen and Hydroxyapatite in a Modern Bone. 338:330-338. <https://doi.org/10.1002/ajpa.22697>
- France CAM, Kaczkowski RA, Kavich GM, Epitropou A (2020a) The effects of cyclododecane and subsequent removal on $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values in collagen and bioapatite of a modern bone. *J Archaeol Sci Reports* 31:102367. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102367>
- France CAM, Sugiyama N, Aguayo E (2020b) Establishing a preservation index for bone, dentin, and enamel bioapatite mineral using ATR-FTIR. *J Archaeol Sci Reports* 33:102551. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102551>
- Franzoni E, Graziani G, Sassoni E, et al (2015a) Solvent-based ethyl silicate for stone

consolidation: influence of the application technique on penetration depth, efficacy and pore occlusion. *Mater Struct* 48:3503-3515. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0417-1>

Franzoni E, Sassoni E, Graziani G (2015b) Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J Cult Herit* 16:173-184. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.05.009>

Franzoni E, Sassoni E, Scherer GW, Naidu S (2013) Artificial weathering of stone by heating. *J Cult Herit* 14S:e85-e93

Fuster López L, Castell Agustí M, Guerola Blay V (2004) El estuco en la restauración de la pintura sobre lienzo. *Criterios, Materiales y Procesos*, Editorial. Valencia

G

Galbany-Estragués P, Comas-d'Argemir D (2017) Care, Autonomy, and Gender in Nursing Practice: A Historical Study of Nurses' Experiences. *J Nurs Res* 25:361-367. <https://doi.org/10.1097/JNR.0000000000000184>

García-Antón MD, Ibáñez N (1999) La conservación y restauración preventiva de los materiales arqueológicos de Galería (Sierra de Atapuerca). En: Carbonell E, Rosas A, Díez C (eds) *Atapuerca: Ocupaciones humanas y paleoecología del yacimiento de Galería*, Junta de C. Valladolid, pp 27-30

García-Medrano P, Ollé A, Mosquera M, et al (2014) The earliest Acheulean technology at Atapuerca (Burgos, Spain): Oldest levels of the Galería site (GII Unit). *Quat Int* 353:170-194. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.03.053>

García-Medrano P, Ollé A, Mosquera M, et al (2015) The nature of technological changes: The Middle Pleistocene stone tool assemblages from Galería and Gran Dolina-subunit TD10.1 (Atapuerca, Spain). *Quat Int* 368:92-111. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.03.006>

García-Patrón Santos N, Díaz Martínez S (2022) El papel de las mujeres en la conservación restauración de los yacimientos y bienes muebles arqueológicos en España. En: Díaz-Andreu García M, Torres Gomariz O, Zarzuela Gutierrez P (eds) *Voces in crescendo: Del mutismo a la afonía en la historia de las mujeres en la arqueología española*. pp 389-404

García Fortes S, Flos Travieso N (2008) Conservación y restauración de bienes arqueológicos

García N, Arsuaga JL (1998) The carnivore remains from the hominid-bearing Trinchera-Galería, Sierra de Atapuerca, middle Pleistocene site (Spain). *Geobios* 31:659-674. [https://doi.org/10.1016/S0016-6995\(98\)80053-3](https://doi.org/10.1016/S0016-6995(98)80053-3)

Gasca JM, Moreno-Azanza M, Bádenas B, et al (2017) Integrated overview of the vertebrate fossil record of the Ladruñán anticline (Spain): Evidence of a Barremian alluvial-lacustrine system in NE Iberia frequented by dinosaurs. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.01.050>

Gea García A, Willke Lobato E, Hidalgo González A, et al (2003) Restauración de restos paleontológicos: Tortugas gigantes. *Patina* II:17-22

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Gemelli GMC, Zarzuela R, Fernandez F, Mosquera MJ (2021) Compatibility, effectiveness and susceptibility to degradation of alkoxysilane-based consolidation treatments on a carbonate stone. J Build Eng 42:102840. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102840>

Gherardi F, Otero J, Blakeley R, Colston B (2020) Application of Nanolimes for the Consolidation of Limestone from the Medieval Bishop's Palace, Lincoln, UK. Stud Conserv 65:90-97. <https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1752436>

Gilberg M (1987) Friedrich Rathgen: The Father of Modern Archaeological Conservation. J Am Inst Conserv 26:105-120. <https://doi.org/10.1179/019713687806027843>

Giorgi R, Dei L, Baglioni P (2000) A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol. Stud Conserv 45:154-161

Golikov VP, Zharikova Z. (1990) Analysis of spatial distribution of hydrophobic restoration materials by means of fluorescent probes. En: ICOM Committee for Conservation preprints, 9th Triennial Meeting, Dresden, Germany. pp 29-32

Gómez-Olivencia A (2013) Back to the old man's back: Reassessment of the anatomical determination of the vertebrae of the Neandertal individual of la Chapelle-aux-Saints. Ann Paleontol 99:43-65. <https://doi.org/10.1016/j.annpal.2012.07.002>

Gomez-Villalba LS, López-Arce P, Alvarez De Buergo M, Fort R (2012) Atomic defects and their relationship to aragonite-calcite transformation in portlandite nanocrystal carbonation. Cryst Growth Des 12:4844-4852. <https://doi.org/10.1021/cg300628m>

Gómez-Villalba LS, López-Arce P, Fort R, et al (2011a) Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. En: La Ciencia y el Arte III. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio. pp 38-57

Gómez-Villalba LS, López-Arce P, Zornoza A, et al (2011b) Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa. Boletín la Soc española Cerámica y Vidr 50:59-66

Gómez Merino G, López-Polín L, Solé À, Vilalta J Treballs de restauració i d'emmotllament dels materials paleontològics del camp dels ninots

Gong W, Yang S, Zheng L, et al (2018) Consolidating effect of hydroxyapatite on the ancient ivories from Jinsha ruins site: Surface morphology and mechanical properties study. J Cult Herit. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.06.002>

González - Varas I (2018) Conservación del patrimonio cultural. Teoría, historia, principios y normas, Manuales A

Gordon CC, Buikstra JE (1981) Soil pH, Bone Preservation, and Sampling Bias at Mortuary Sites. Am Antiq 31:303-312. <https://doi.org/10.1017/s0002731600088764>

Grandi F, Del Valle H, Cáceres I, et al (2022) Exceptional preservation of large fossil vertebrates in a volcanic setting (Camp dels Ninots, Spain). <https://doi.org/10.1080/0891296320222085570>. <https://doi.org/10.1080/08912963.2022.2085570>

Grant R (1989) Ectraxction of fossils from carbonates by acid. En: Feldman RM, Chapman R., Hannibal J. (eds) Paleotechniques. The paleontological society special publication. N° 4

Graziani G, Sassoni E, Franzoni E, Scherer GW (2016) Hydroxyapatite coatings for marble protection : Optimization of calcite covering and acid resistance. *Appl Surf Sci* 368:241-257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.202>

Graziani G, Sassoni E, Scherer GW, Franzoni E (2017) Penetration depth and redistribution of an aqueous ammonium phosphate solution used for porous limestone consolidation by brushing and immersion. *Constr Build Mater* 148:571-578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.097>

Greiner M, Rodríguez-Navarro A, Heinig MF, et al (2019) Bone incineration: An experimental study on mineral structure, colour and crystalline state. *J Archaeol Sci Reports* 25:507-518. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.05.009>

Grissom CA, Charola AE, Boulton A, Mecklenburg MF (1999) Evaluation over Time of an Ethyl Silicate Consolidant Applied to Ancient Lime Plaster. *Stud Conserv* 44:113-120. <https://doi.org/10.2307/1506723>

Grupe G, Piepenbrink H (1989) Impact of microbial activity on trace element concentrations in excavated bones. *Appl Geochemistry* 4:293-298. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90031-0)

Gutiérrez M, Martínez G, Nielsen-Marsh C (2000) Alteracion diagenetica y preservacion diferencial de los conjuntos oseos de la localidad arqueologica paso otero (provincia de Buenos Aires, Argentina). *Estud Geol* 56:291-299

H

Haake S, Simon S, Favaro M (2004) The Bologna cocktail – evaluation of consolidation treatments on monuments in France and Italy after 20 years of natural aging. En: Kwiatkowski D, Löfvendahl R (eds) *The Bologna cocktail – evaluation of consolidation treatments on monuments in France and Italy after 20 years of natural aging*. pp 423-430

Han L, Guo J, Tian X, et al (2022) Evaluation of PEG and sugars consolidated fragile waterlogged archaeological wood using nanoindentation and ATR-FTIR imaging. *Int Biodeterior Biodegrad* 170:105390. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2022.105390>

Hansen E, Doehne E, Fidler J, et al (2003) A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Stud Conserv* 48:13-25. <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.supplement-1.13>

Hansen E, Reedy CL (1994) *Research priorities in Art and Architectural conservation*. Washington DC

Hansen EF (1995) The effect of solvent quality on some properties of thermoplastic amorphous polymers used in conservation. *Mater Res Soc* 352:807-812

Hansen EF, Lowinger R, Sadoff E (1993) Consolidation of porous paint in a vapor-saturated atmosphere. A technique for minimizing changes in the appearance of powdering, matte paint. *J Am Inst Conserv* 32:1-14

Hanson DB, Buikstra JE (1987) Histomorphological alteration in buried human bone from the

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

lower Illinois Valley: Implications for palaeodietary research. *J Archaeol Sci* 14:549-563. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(87\)90038-0](https://doi.org/10.1016/0305-4403(87)90038-0)

Hatchfield PB, Koestler RJ (1987) Scanning electron microscopic examination of archaeological wood microstructure altered by consolidation treatments. *Scanning Microsc* 1:1059-1069

He B, Huang S, Jing J, Hao Y (2010) Measurement of hydroxyapatite density and Knoop hardness in sound human enamel and a correlational analysis between them. *Arch Oral Biol* 55:134-141. <https://doi.org/10.1016/J.ARCHORALBIO.2009.12.005>

Hedges REM (2002) Bone diagenesis: An overview of processes. *Archaeometry* 44:319-328. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00064>

Hedges REM, Millard AR (1995) Bones and Groundwater: Towards the Modelling of Diagenetic Processes. *J Archaeol Sci* 22:155-164. <https://doi.org/10.1006/JASC.1995.0017>

Hedges REM, Millard AR, Pike AWG (1995) Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites. *J Archaeol Sci* 22:201-209. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0022>

Hernandez CJ, Keaveny TM (2006) A biomechanical perspective on bone quality. *Bone* 39:1173-1181. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2006.06.001>

Hernando A (2018) La fantasía de la individualidad. Sobre la construcción sociohistórica del sujeto moderno, 2nd Editio. Traficante de sueños, Madrid

Hollund HI (2007) Diagenetic screening of bone samples; tools to aid taphonomic and archeometrics investigations. Amsterdam

Hollund HI, Ariese F, Fernandes R, et al (2013) Testing an alternative high-throughput tool for investigating bone diagenesis: Ftir in attenuated total reflection (atr) mode. *Archaeometry* 55:507-532. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2012.00695.x>

Hollund HI, Blank M, Sjogren KG (2018) Dead and buried? Variation in post-mortem histories revealed through histotaphonomic characterisation of human bone from megalithic graves in Sweden. *PLoS One* 13:1-26. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204662>

Hollund HI, Jans MME, Collins MJ, et al (2012) What Happened Here? Bone Histology as a Tool in Decoding the Postmortem Histories of Archaeological Bone from Castricum, The Netherlands. *Int J Osteoarchaeol* 22:537-548. <https://doi.org/10.1002/oa.1273>

Horie V (1986a) Materials for Conservation. Organic consolidant and coating, EL Sevier.

Horie V (1986b) Acrylic polymers. En: Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings, Routledge. pp 153-178

Howie FMP (1984) Materials used for conserving fossil specimens since 1930: a review. En: Bromell NS, Bromell NS (eds) Adhesives and Consolidants : Preprints of the Contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, pp 92-97

Huguet Pàmies R, Díez Fernández-Lomana C, Rosell Ardèvol J, et al (2001) Le gisement de Galería (Sierra de Atapuerca, Burgos, Espagne) : Un modèle archéozoologique de gestion du territoire au Pléistocène. *Anthropologie* 105:237-257. [https://doi.org/10.1016/S0003-5521\(01\)80015-7](https://doi.org/10.1016/S0003-5521(01)80015-7)

Huguet R, Saladié P, Cáceres I, et al (2013) Successful subsistence strategies of the first humans in south-western Europe. *Quat Int* 295:168-182. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.11.015>

Huguet R, Vallverdú J, Rodríguez-Álvarez XP, et al (2017) Level TE9c of Sima del Elefante

- (Sierra de Atapuerca, Spain): A comprehensive approach. *Quat Int* 433:278-295. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.11.030>
- Huisman H, Ismail-Meyer K, Sageidet BM, Joosten I (2017) Micromorphological indicators for degradation processes in archaeological bone from temperate European wetland sites. *J Archaeol Sci* 85:13-29. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.06.016>
- Hunt-Foster RK (2009) Packing methods for domestic and international fossil shipping. En: Brown M., Kane J., Parker W. (eds) *Methods In Fossil Preparation: Proceedings of the First Annual Fossil Preparation and Collections Symposium*
- I**
- ICOM-CC (2008) Terminología para definir la conservación del patrimonio cultural tangible. En: ICOM- CC 15ª Conferencia Trienal, New Delhi, 22-26 de septiembre. p 1163
- ICOMOS (1994) El Documento de Nara en Autenticidad. En: Nara, Japón
- J**
- J. M. Davis S (1987) *The Archaeology of Animals* .
- Jacks M (2001) Destruction of Microstructure in Archaeological Bone : a Case Study from Portugal. *Int J Osteoarchaeol* 432:415-432. <https://doi.org/10.1002/oa.583>
- Jans MME (2022) Microscopic destruction of bone. En: Pokines JT, L'Abbé EN, Symes SA (eds) *Manual of Forensic Taphonomy*, 2nd edn. pp 23-39
- Jans MME (2005) Histological characterisation of diagenetic alteration of archeological bone. Vrije University
- Jans MME, Kars H, Nielsen-Marsh CM, et al (2002) In situ preservation of archaeological bone: A histological study within a multidisciplinary approach. *Archaeometry* 44:343-352. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00067>
- Jans MME, Nielsen-Marsh CM, Smith CI, et al (2004) Characterisation of microbial attack on archaeological bone. *J Archaeol Sci* 31:87-95. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.07.007>
- Jensen ES, Gatenholm P, Sellitti C (1992) An ATR-FTIR study on penetration of resins in wood. *Die Angew Makromol Chemie* 200:77-92. <https://doi.org/10.1002/apmc.1992.052000107>
- Johnson E, Nielsen-Marsh CM, Gutierrez MA (2008) Exploration of diagenetic profiles at mammoth localities on the North American grasslands. *Neues Jahrb für Geol und Palaontologie - Abhandlungen* 250:113-127. <https://doi.org/10.1127/0077-7749/2008/0250-0113>
- Johnson JS (1994) Consolidation of Archaeological Bone: A Conservation Perspective. *J F Archaeol* 21:221. <https://doi.org/10.2307/529866>
- Johnson JS (2006) Conservation and Archaeology in Great Britain and the United States: A Comparison. *J Am Inst Conserv* 32:249. <https://doi.org/10.2307/3179548>
- Jroundi F, Schiro M, Ruiz-Agudo E, et al (2017) Protection and consolidation of stone heritage

by self-inoculation with indigenous carbonatogenic bacterial communities. Nat Commun 8:.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00372-3>

K

- Karatasios I, Theoulakis P, Kalagri A, et al (2009) Evaluation of consolidation treatments of marly limestones used in archaeological monuments. Constr Build Mater 23:2803-2812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.03.001>
- Kaszowska Z, Kot M, Białek-kostecka D, Forczek-sajdak A (2019) Application of micro-indentation tests to assess the consolidation procedure of historic wall paintings. J Cult Herit 36:286-296. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.08.005>
- Kattimani VS, Kondaka S, Lingamaneni KP (2016) Hydroxyapatite—Past, Present, and Future in Bone Regeneration. Bone Tissue Regen Insights 7:BTRL.S36138. <https://doi.org/10.4137/BTRL.S36138>
- Keenan SW (2016) From bone to fossil: A review of the diagenesis of bioapatite. Am Mineral 101:1943-1951. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5737>
- Kendall C, Eriksen AMH, Kontopoulos I, et al (2018) Diagenesis of archaeological bone and tooth. PalaeogeogrPalaeoclimatolPalaeoecol491:21-37. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.11.041>
- Khouzani MF, Chevrier DM, Güttlein P, et al (2015) Disordered amorphous calcium carbonate from direct precipitation. CrystEngComm 17:4842-4849. <https://doi.org/10.1039/c5ce00720h>
- Kodaka T, Debari K, Yamada M, Kuroiwa M (1992) Correlation between Microhardness and Mineral Content in Sound Human Enamel (Short Communication). Caries Res 26:139-141. <https://doi.org/10.1159/000261498>
- Kontopoulos I, Presslee S, Penkman K, Collins MJ (2018) Preparation of bone powder for FTIR-ATR analysis: The particle size effect. Vib Spectrosc 99:167-177. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.09.004>
- Koob SP (1986) The use of Paraloid B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials. Stud Conserv 31:7-14. <https://doi.org/10.1179/sic.1986.31.1.7>
- Koob SP (1985) The continued use of shellac as an adhesive – why? En: Adhesives and consolidants: preprints of the contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984. pp 103-103
- Koob SP (1981) Consolidation with acrylic colloidal dispersions. 86-94
- Koob SP (2009) Paraloid-25 years of use as a consolidant. En: Ambers J, Higgitt C, Harrison L, Saunders D (eds) Holding it All Together, Archetype. London, pp 113-119
- Koob SP (1984) The consolidation of archaeological bone. Adhes consolidants Prepr Contrib to Paris Congr 2-8 Sept 1984 3630:98-102. <https://doi.org/10.1179/sic.1984.29.Supplement-1.98>
- Kotlik P (1998) Impregnation under low pressure. Studi 43:42-48
- Kres LA, Lovell NC (1995) A Comparison of Consolidants for Archaeological Bone. J F Archaeol 22:508-515. <https://doi.org/10.1179/009346995791974134>
- Kučerová I (2012) Methods to measure the penetration of consolidant solutions into «dry» wood. J Cult Herit 13:191-195. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.04.012>
- Kumar R, Ginell WS (1997) A New Technique for Determining the Depth of Penetration of Consolidants into Limestone Using Iodine Vapor. J Am Inst Conserv 36:143-150. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.04.012>

org/10.2307/3179828

L

- Laborde Marqueze A (1987) Conservación y restauración de los restos óseos y líticos del yacimiento de Atapuerca.2 (Burgos). En: Aguirre E, Carbonell E, Bermúdez de Castro (eds) El hombre fósil de Ibeas y el Pleistoceno de la Sierra de Atapuerca, Junta de C. Burgos, pp 205-211
- Laborde Marqueze A (1986) Conservación y restauración en yacimientos pleistocenos (restos óseos, madera, piedra)
- Lafontaine RH, Wood PA (1982) The Stabilization of Ivory against Relative Humidity Fluctuations. *Stud Conserv* 27:109-117. <https://doi.org/10.2307/1506146>
- Lambert JB, Szpunar CB, Buikstra JE (1979) CHEMICAL ANALYSIS OF EXCAVATED HUMAN BONE FROM MIDDLE AND LATE WOODLAND SITES. 2:115-129
- Landucci F, Pecchioni E, Torre D, et al (2003) Toward an optimised laser cleaning procedure to treat important palaeontological specimens. *J Cult Herit* 4:106s-110s. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01185-8](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01185-8)
- Larkin NR (2010) Literally a «mammoth task»: The conservation, preparation and curation of the West Runton Mammoth skeleton. *Quat Int* 228:233-240. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.07.002>
- Larkin NR, Makridou E (1999) Comparing gap-fillers used in conserving sub-fossil material. *Geol curators Gr* 7:81-91
- Law IA, Housley RA, Hammond N, Hedges REM (1991) Cuello: Resolving the Chronology Through Direct Dating of Conserved and Low-Collagen Bone by AMS ¹. *Radiocarbon* 33:303-315. <https://doi.org/10.1017/S0033822200040339>
- Lazzarini L, Laurenzi-Tabasso M (1986) Il Restauro della Pietra, Dott. Padova
- Le Cabec A, Toussaint M (2017) Impacts of curatorial and research practices on the preservation of fossil hominid remains. *JASs Invit Rev J Anthropol Sci* 95:1-28. <https://doi.org/10.4436/jass.95002>
- Lebon M, Reiche I, Bahain JJ, et al (2010) New parameters for the characterization of diagenetic alterations and heat-induced changes of fossil bone mineral using Fourier transform infrared spectrometry. *J Archaeol Sci* 37:2265-2276. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.03.024>
- Lebon M, Reiche I, Gallet X, et al (2016) Rapid quantification of bone collagen content by ATR-FTIR spectroscopy. *Radiocarbon* 58:131-145. <https://doi.org/10.1017/RDC.2015.11>
- Lee Thorp JA, Sponheimer M (1999) Alteration of Enamel Carbonate Environments during Fossilization. *J Archaeol Sci* 26:143-150
- Leiggi P, May P (eds) (1994) Vertebrate paleontological techniques
- León Y, León CA (1998) New perspectives in mercury porosimetry. *Adv Colloid Interface Sci* 76-77:341-372. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00052-9)
- Leroux L, Tiano P, Snethlage R, et al (2000) Measuring the penetration depth of consolidating products: comparison of six methods. En: 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. pp 361-369
- Leung Y, Walters MA, LeGeros RZ (1990) Second derivative infrared spectra of hydroxyapatite.

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc 46:1453-1459. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(90\)80059-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(90)80059-8)
- Li D, Xu F (2022) Conservation of Tortoise Shell Using Hydroxyapatite/Collagen as a Consolidation Material. Stud Conserv 1-8. <https://doi.org/10.1080/00393630.2022.2038841>
- Licchelli M, Malagodi M, Weththimuni M, Zanchi C (2014) Nanoparticles for conservation of biocalcarene stone. Appl Phys A 114:673-683. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7973-z>
- Lingel J, Clark-Parsons R, Branciforte K (2022) More than handmaids: Nursing, labor activism and feminism. Gender, Work Organ 29:1149-1163. <https://doi.org/10.1111/gwao.12816>
- Liu Y, Hu Q, Zhang K, et al (2021) In-situ growth of calcium sulfate dihydrate as a consolidating material for the archaeological bones. Mater Lett 282:128713. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128713>
- Lombao D (2021) Reducció i gestió volumètrica: aproximació a la variabilitat i evolució de les dinàmiques d'explotació durant el Pleistocè inferior i mitjà europeu, a través de les conjunts de Gran Dolina i Galería (Sierra de Atapuerca, Burgos) i de El Barranc d. Universitat Rovira i Virgili
- Londoño-Restrepo SM, Jeronimo-Cruz R, Millán-Malo BM, et al (2019) Effect of the Nano Crystal Size on the X-ray Diffraction Patterns of Biogenic Hydroxyapatite from Human, Bovine, and Porcine Bones. Sci Rep 9:1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42269-9>
- López-Arce P, Gómez-Villalba LS, Martínez-Ramírez S, et al (2011) Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs. Powder Technol 205:263-269. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.09.026>
- López-Arce P, Gomez-Villalba LS, Pinho L, et al (2010) Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. Mater Charact 61:168-184. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.007>
- López-González F, Grandal-d'Anglade A, Vidal-Romani JR (2006) Deciphering bone depositional sequences in caves through the study of manganese coatings. J Archaeol Sci 33:707-717. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.10.006>
- López-Polín L (2015) Interventive conservation treatments (or preparation) of Pleistocene bones: Criteria for covering information from the archaeopalaeontological record. Quat Int 388:199-205. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.05.031>
- López-Polín L (2016) Metodología y criterios de restauración de restos óseos pleistocenos. El tratamiento de los fósiles humanos de TD6 (Gran Dolina, Sierra de Atapuerca). Universitat Rovira i Virgili
- López-Polín L (2012) Possible interferences of some conservation treatments with subsequent studies on fossil bones: A conservator's overview. Quat Int 275:120-127. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.07.039>
- López-Polín L, Bermúdez de Castro JM, Carbonell E (2017) The preparation and conservation treatments of the human fossils from Lower Pleistocene unit TD6 (Gran Dolina site, Atapuerca) – The 2003–2009 record. Quat Int 433:251-262. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.09.036>
- López-Polín L, Bermúdez de Castro JM, Carbonell E (2015) The preparation and conservation treatments of the human fossils from Lower Pleistocene unit TD6 (Gran Dolina site, Atapuerca) – The 2003–2009 record. Quat Int 6:.. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2015.09.036>
- López-Polín L, Bertral A, Font B, Ollé A (2010) Preparation and conservation treatments of the Pleistocene fossil vertebrate remains from the cave site of Tossal de la Font (Vilafamés, Castelló, Spain). I Conserve Work Find Glob Solut Nat Hist Collect Memòria es:225-231

- López-Polín L, Gomez G, García-Antón MD, et al (2008) La restauración de restos óseos e industria lítica en los yacimientos pleistocenos de la Trinchera del Ferrocarril (Sierra de Atapuerca, Burgos). *Patina* 15:33-44
- López-Polín L, Ollé A, Cáceres I, et al (2008a) Pleistocene human remains and conservation treatments: the case of a mandible from Atapuerca (Spain). *J Hum Evol* 54:539-545. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2007.07.011>
- López-Polín L, Ollé A, Chamón J, Barrio J (2008b) Laser for removing remains of carbonated matrices from Pleistocene fossils. *Lasers Conserv Artworks - Proc Int Conf LACONA 7* 477-481
- Lorente-Molina B, Luxardo N (2018) Towards a science of social work. Epistemologies, subalternity and feminization. *Cinta de Moebio* 61:95-109. <https://doi.org/10.4067/S0717-554X2018000100095>
- Lorusso S, Natali A, Metteucci C (2007) Colorimetry applied to the field of cultural heritage: examples of study cases. *Conserv Sci Cult Herit Hist J = Quad di Sci della Conserv* 7:187-220
- Loy C, Brock F, Dyer C (2023) Investigating diagenesis of archaeological bones from Etton Causewayed enclosure, UK. *Quat Int*. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2022.12.012>
- Lozano-Fernández I, Bañuls-Cardona S, Blain HA, et al (2014) Biochronological data inferred from the Early Pleistocene small mammals of the Barranc de la Boella site (Tarragona, north-eastern Spain). *J Quat Sci* 29:722-728. <https://doi.org/10.1002/jqs.2744>
- Łukowski M, Bridarolli A, Fujisawa N (2022) Nanoindentation of Historic and artist's paint. *Appl Sci* 12:. <https://doi.org/10.3390/app12031018>
- Lyman RL (1984) Bone density and differential survivorship of fossil classes. *J Anthropol Archaeol* 3:259-299. [https://doi.org/10.1016/0278-4165\(84\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0278-4165(84)90004-7)

M

- Macarrón Miguel AM (1995) *Historia de la conservación y restauración, tecnos*. Madrid
- Macarrón Miguel AM, Calvo Manuel A, Gil Macarrón R (2019) La profesión y la formación en conservación y restauración. *Criterios y Norm. en la Conserv. y restauración del Patrim. Cult. y Nat.* 137-155
- Madden O, Abraham M, Scheerer S, Werden L (2006) The Effects of Laser Radiation on Adhesives, Consolidants, and Varnishes. *Lasers Conserv Artworks* 247-254. https://doi.org/10.1007/3-540-27176-7_30
- Madsen SK (2009) *Wax On , Wax Off : A Guide to Fossil Vertebrate Micropreparation*
- Maguregui M, Knuutinen U, Martínez-Arkarazo I, et al (2012) Field Raman analysis to diagnose the conservation state of excavated walls and wall paintings in the archaeological site of Pompeii (Italy). *J Raman Spectrosc* 43:1747-1753. <https://doi.org/10.1002/JRS.4109>
- Maitteini M, Moles A (2001) *La química de la restauración*. Donostia-San Sebastian
- Mandl K, Carlson KSD, Brönnimann D, et al (2022) Substantiating microCT for diagnosing bioerosion in archaeological bone using a new Virtual Histological Index (VHI). *Archaeol Anthropol Sci* 14:. <https://doi.org/10.1007/s12520-022-01563-w>
- Maravelaki-Kalaitzaki P, Kallithrakas-Kontos N, Korakaki D, et al (2006) Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones. *Prog Org Coatings* 57:140-148. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.08.007>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Marcos-Fernández F, Fernández-Fernández E, Martínez-Fernández I, et al (2020) Controlled chemical cleaning in paleontological preparation: the use of gels on vertebrate fossil remains from the Late Cretaceous of Spain. *J Iber Geol* 46:335-349. <https://doi.org/10.1007/s41513-020-00129-w>
- Margariti E, Stathopoulou ET, Sanakis Y, et al (2019) A geochemical approach to fossilization processes in Miocene vertebrate bones from Sahabi, NE Libya. *J African Earth Sci* 149:1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.07.019>
- Marín-Arroyo AB, Landete-Ruiz MD, Seva-Román R, Lewis MD (2014) Manganese coating of the Tabun faunal assemblage: Implications for modern human behaviour in the Levantine Middle Palaeolithic. *Quat Int* 330:10-18. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2013.07.016>
- Marín-Monfort MD, Pesquero MD, Fernández-Jalvo Y (2014) Compressive marks from gravel substrate on vertebrate remains: A preliminary experimental study. *Quat Int* 330:118-125. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2013.10.028>
- Marín-Monfort MD, Suñer M, Fernández-Jalvo Y (2018) Characterization of recent marks produced on fossil bone surface during sullegic and trephic processes and their influence on taphonomic studies. *Quat Int* 481:3-13. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.07.039>
- Marín-Ortega S, Calvo i Torras MÀ, Iglesias-Campos MÁ (2022) Correlation Tests Between Relative Light Unit and Colony Forming Unit for Improving Adenosine Triphosphate Bioluminescence Analysis in Bacterial Consolidation Treatments on Palaeontological Heritage. *Luminescence* 1:1-10. <https://doi.org/10.1002/bio.4403>
- Martín Castellano E, Pozo Canales J (2016) Consolidación de material óseo fósil: estudio de penetración de consolidantes. *Ph Investig* 7:25-51
- Martin JE, Hoganson JW, Benton RC (1998) Understanding cyanocrylate adhesives and consolidants and their use in vertebrate paleontology. En: *Partners Preserving our past, planning our future*. pp 141-143
- Martin M., Domingo S, Antón T (1981) Estudio de las cavidades de la zona BU-IV-A (Sierra de Atapuerca). *Kaite, Estud Espeleol Burgalesa* 2:41-76
- Marxen-Wolska E (2013) Polyvinyl Acetate in the Conservation of the Wall Paintings. ECSC-EEC-EAEC, Brussels-Luxembourg
- Masi G, Sassoni E (2021) Air lime mortar consolidation by nanolimes and ammonium phosphate: Compatibility, effectiveness and durability. *Constr Build Mater* 299:. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123999>
- Masschelein-Kleiner L (1994) *Les solvants*, Inatitut R
- Matteini M (2008) Inorganic treatments for the consolidation and protection of stone artefacts. *Conserv Sci Cult Herit* 8:13-27. <https://doi.org/10.6092/issn.1973-9494/1393>
- Matteini M (1987) In review: An assessment of Florentine methods of wall painting conservation based on the use of mineral treatments. En: Cather S (ed) *The conservation of wall paintings. Proceedigs of a Symposium organized by the Cortauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute*. July 13-16. London
- Matteini M, Moles A (1984) Twenty years of application of «barium» on mural paintings: Fundamentals and discussion of the methodology. 15-19
- Matteini M, Rescic S, Fratini F, Botticelli G (2011) Ammonium phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: Preliminary research. *Int J Archit Herit* 5:717-736. <https://doi.org/10.1080/15583058.2010.495445>
- May E, Jones M, Barker B Des, et al (2006) *Conservation science Heritage materials*
- Melita LN (2018) *Development of nanomaterials applied to Tissue Engineering and Cultural Heritage*

- Conservation. Dr thesis, UCL (University Coll London)
- Milchin M, Weber J, Krist G, et al (2016) Ethyl-silicate Consolidation for Porous Limestone Coated with Oil Paint – A Comparison of Application Methods. En: 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone
- Millard A (2001) The deterioration of Bone. En: Handbook of Archaeological Science. p 637
- Mills JS, White R (1994) The organic chemistry of museum objects
- Moncrieff A, Weaver G, Ashley-Smith J (1992) Science for Conservators. Vol. 2, Cleaning. Conservation Science Teaching Series
- Montilla Jiménez E (2016) Nueva metodología de consolidación del hueso . Aplicación de nanopartículas para la remineralización de material óseo no fósil de cronologías pleistocénicas . Ensayos de aplicación en la sima del. Pátina 35-43
- Moore KM, Murray ML, Schoeninger MJ (1989) Dietary reconstruction from bones treated with preservatives. J Archaeol Sci 16:437-446. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(89\)90018-6](https://doi.org/10.1016/0305-4403(89)90018-6)
- Mora P, Mora L, Philippot P (2003) La conservación de pinturas murales, Universida
- Moradienayat M, González-Benito J, Olmos D (2023) Airbrushed PSF/ZnO Composite Coatings as a Novel Approach for the Consolidation of Historical Bones. Nanomaterials 13:. <https://doi.org/10.3390/nano13040625>
- Moreiras Reynaga DK, Munizzi JS, McMillan R, et al (2022) Effects of consolidants and their removal by polar solvents on the stable isotope compositions of bone. Quat Int. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2022.12.004>
- Mosquera M, Ollé A, Saladié P, et al (2016) The Early Acheulean technology of Barranc de la Boella (Catalonia, Spain). Quat Int 393:95-111. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.05.005>
- Mosquera M, Saladié P, Ollé A, et al (2015) Barranc de la Boella (Catalonia, Spain): An Acheulean elephant butchering site from the European late Early Pleistocene. J Quat Sci 30:651-666. <https://doi.org/10.1002/jqs.2800>
- Muñoz Viñas S (2022a) 60 minutos con...Salvador Muñoz Viñas. La restauración ayer, hoy y mañana. In: Catedra UNESCO Forum Univ. y Patrim. <https://www.youtube.com/watch?v=284dy7JESmI>. Accessed 2 feb 2023
- Muñoz Viñas S (2005) Contemporary Theory of Conservation, El Sevier
- Muñoz Viñas S (2022b) Conservation science, conservation practice and the conservator's knowledge: a naïve exploration. J Inst Conserv 45:173-189
- Murru A, Fort R (2020) Diammonium hydrogen phosphate (DAP) as a consolidant in carbonate stones: Impact of application methods on effectiveness. J Cult Herit 42:45-55. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.09.003>
- Musiba C (2021) Conbservation of the Laetoli FootprintS: What went wrong? In: Dearthmouth. <https://www.youtube.com/watch?v=S31Ejprjs0o>. Accessed 13 mar 2023

N

- Naidu S, Liu C, Scherer GW (2015) Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants. J Cult Herit 16:94-101. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.01.001>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Naidu S, Scherer GW (2014) Nucleation, growth and evolution of calcium phosphate films on calcite. *J Colloid Interface Sci* 435:128-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.018>
- Naitō M, Yokoyama T, Hosokawa K, Nogi K Nanoparticle technology handbook
- Natali I, Saladino ML, Andriulo F, et al (2014a) Consolidation and protection by nanolime: Recent advances for the conservation of the graffiti, Carceri dello Steri Palermo and of the 18th century lunettes, SS. Giuda e Simone Cloister, Corniola (Empoli). *J Cult Herit* 15:151-158. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.03.002>
- Natali I, Tempesti P, Carretti E, et al (2014b) Aragonite Crystals Grown on Bones by Reaction of CO₂ with Nanostructured Ca(OH)₂ in the Presence of Collagen. Implications in Archaeology and Paleontology. *Langmuir* 30:660-668. <https://doi.org/10.1021/la404085v>
- Natali I, Tempesti P, Carretti E, et al (2014c) Aragonite Crystals Grown on Bones by Reaction of CO₂ with Nanostructured Ca(OH)₂ in the Presence of Collagen. Implications in Archaeology and Paleontology. *Langmuir* 30:660-668. <https://doi.org/10.1021/la404085v>
- Nazel T (2016) Bioconsolidation of Stone Monuments. An Overview. *Restor Build Monum* 22:37-45. <https://doi.org/10.1515/RBM-2016-0001>
- Nesseri E, Boyatzis SC, Boukos N, Panagiaris G (2020) Optimizing the biomimetic synthesis of hydroxyapatite for the consolidation of bone using diammonium phosphate, simulated body fluid, and gelatin. *SN Appl Sci* 2:. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03547-8>
- Newesely H (1989) Fossil bone apatite. *Appl Geochemistry* 4:233-245. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90023-1](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90023-1)
- Nielsen-Marsh C., Hedges RE. (2000a) Patterns of Diagenesis in Bone I: The Effects of Site Environments. *J Archaeol Sci* 27:1139-1150. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0537>
- Nielsen-Marsh CM, Hedges REM (1999) Bone porosity and the use of mercury intrusion porosimetry in bone diagenesis studies. *Archaeometry* 41:165-174. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1999.tb00858.x>
- Nielsen-Marsh CM, Hedges REM (2000b) Patterns of diagenesis in bone I: The effects of site environments. *J Archaeol Sci* 27:1139-1150. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0537>
- Nielsen-Marsh CM, Hedges REM (2000c) Patterns of diagenesis in bone II: Effects of acetic acid treatment and the removal of diagenetic CO₃. *J Archaeol Sci* 27:1151-1159. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0538>
- Nielsen-Marsh CM, Hedges REM (2000d) Patterns of diagenesis in bone I: The effects of site environments. *J Archaeol Sci* 27:1139-1150. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0537>
- Nielsen-Marsh CM, Smith CI, Jans MME, et al (2007) Bone diagenesis in the European Holocene II: taphonomic and environmental considerations. *J Archaeol Sci* 34:1523-1531. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.012>
- North A, Balonis M, Kakoulli I (2016) Biomimetic hydroxyapatite as a new consolidating agent for archaeological bone. *Stud Conserv*. <https://doi.org/10.1179/2047058415Y.0000000020>

O

- O'grady CR (2017) The model conservator – Unpicking the past to understand discipline development. ICOM-CC 18th Trienn Conf Prepr Copenhagen, 4–8 Sept 2017
- Oddy WA (1977) The Conservation of Pyritic Antiquities. *Stud Conserv* 22:68-72
- Oddy WA, Carroll (1999) Reversibility does it exist. Londres

- Ohlídalová M, Kucerová I, Novotná M (2006) Identification of acrylic consolidants in wood by Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 37:1179-1185. <https://doi.org/10.1002/jrs>
- Öhman C, Zwierzak I, Baleani M, Viceconti M (2013) Human bone hardness seems to depend on tissue type but not on anatomical site in the long bones of an old subject. *Proc Inst Mech Eng Part H J Eng Med* 227:200-206. <https://doi.org/10.1177/0954411912459424>
- Oliver WC, Pharr GM (2004) Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res* 19:3-20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
- Ollé A, Mosquera M, Rodríguez-Álvarez XP, et al (2016) The Acheulean from Atapuerca: Three steps forward, one step back. *Quat Int* 411:316-328. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.01.042>
- Ollé A, Mosquera M, Rodríguez XP, et al (2013) The Early and Middle Pleistocene technological record from Sierra de Atapuerca (Burgos, Spain). *Quat Int* 295:138-167. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.11.009>
- Ollé A, Vergès JM (2014) The use of sequential experiments and SEM in documenting stone tool microwear. *J Archaeol Sci* 48:60-72. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.10.028>
- Olsen SL (1971) *Zooarchaeology: animal bones in archaeology and their interpretation*. Addison-Wesley Pub. Co.: Reading
- Olsen SL, Olsen JW (1981) A Comment on Nomenclature in Faunal Studies. *Am Antiq* 46:192-194
- Onishi A, Thomas PS, Stuart BH, et al (2007) TG-MS characterisation of pig bone in an inert atmosphere. *J Therm Anal Calorim* 88:405-409. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8135-8>
- Onishi A, Thomas PS, Stuart BH, et al (2008) TG-MS analysis of the thermal decomposition of pig bone for forensic applications. *J Therm Anal Calorim* 92:87-90. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8741-0>
- Orlando L, Ginolhac A, Zhang G, et al (2013) Recalibrating equus evolution using the genome sequence of an early Middle Pleistocene horse. *Nature* 499:74-78. <https://doi.org/10.1038/nature12323>
- Ortega M., Gracia A, Carretero J., et al (2009) Restauration d'un fémur fossile humain du site de la Sima de los Huesos (Atapuerca, Espagne). *Anthropologie* 113:233-244. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2009.01.010>
- Ortega M, Canseco OT, Pastor A, et al (2016) In situ conservation strategies at pleistocene sites of Pinilla del Valle, Madrid (Spain). En: Al S, García Steven Jabo Vicen Carrió RJ, Tschopp E, et al. (eds) 2nd International conservation symposium- workshop. *Natural History Collections*. pp 84-111
- Ortega Martínez AI (2009) La evolución geoformológica del karst de la Sierra de Atapuerca (Burgos) y su relación con los yacimientos pleistocenos que contiene. Universidad de Burgos
- Ortega Martínez AI, Martín Merino MÁ (2017) Cueva Fantasma: quinto yacimiento con fósiles humanos de la Sierra de Atapuerca. *Cubio* 21:22-25
- Otero J, Charola AE (2021) Evaluación de la cohesión de superficies_ Ensayos con cinta scotch. En: *Evaluación del patrimonio cosntruido. Manual de ensayos simples*. pp 14-18
- Otero J, Charola AE, Grissom CA, Starinieri V (2017) An overview of nanolime as a consolidation method for calcareous substrates. *Ge-Conservacion* 1:71-78
- Otero J, Pozo-Antonio JS, Montojo C (2021) Influence of application method and number of applications of nanolime on the effectiveness of the Doulling limestone treatments. *Mater Struct Constr* 54:1-19. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01607-4>
- Otero J, Starinieri V, Charola AE (2018) Nanolime for the consolidation of lime mortars: A comparison of three available products. *Constr Build Mater* 181:394-407. <https://doi.org/10.1016/j>

conbuildmat.2018.06.055

Otero J, Starinieri V, Charola AE (2019) Influence of substrate pore structure and nanolime particle size on the effectiveness of nanolime treatments. *Constr Build Mater* 209:701-708. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.130>

P

Pääbo S, Poinar H, Serre D, et al (2004) Genetic analyses from ancient DNA. *Annu Rev Genet* 38:645-679. <https://doi.org/10.1146/annurev.genet.37.110801.143214>

Palazzo A, Megna B, Reiche I, Levy J (2015) Comparative study between four consolidation systems suitable for archaeological bone artefacts. En: Reiche I (ed) *Archäometrie, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft*. Staatliche Museen zu Berlin, pp 103-108

Palomar T, Moure A (2022) Analysis of the Impact Factor and JCR Rankings in Conservation Science Journals: Why JCR Should Have a Heritage Category. *Stud Conserv* 0:1-11. <https://doi.org/10.1080/00393630.2022.2142283>

Pankowská A, Žižková A, Kapusta J, Moník M (2022) Variation in human bone bioerosion during the Late Eneolithic/Bronze Age in Moravia (Czech Republic): A novel approach to BSE-SEM image quality and quantity assessment. *Archaeometry* 1-21. <https://doi.org/10.1111/arc.12816>

Parés JM, Duval M, Arnold LJ (2013) New views on an old move: Hominin migration into Eurasia. *Quat Int* 295:5-12. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.12.015>

Parés JM, Pérez-González a (1995) Paleomagnetic age for hominid fossils at Atapuerca archaeological site, Spain. *Science* 269:830-832. <https://doi.org/10.1126/science.7638599>

Pañes JM, Pérez-González A, Rosas A, et al (2006) Matuyama-age lithic tools from the Sima del Elefante site, Atapuerca (northern Spain). *J Hum Evol* 50:163-169. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2005.08.011>

Paridisi A, Pennati G, D C, et al (2008) Mechanical test for the assessment of plaster consolidation method. En: *Proceedings of the 11th international congress on deterioration and conservation of stone*. pp 465-72

Pasies Oviedo T (2014) Los trabajos de conservación-restauración en el laboratorio del Museo de Prehistoria de Valencia: problemáticas de las antiguas intervenciones. *Ph Investig* 3:

Pate FD, Hutton JT (1988) The use of soil chemistry data to address post-mortem diagenesis in bone mineral. *J Archaeol Sci* 15:729-739. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(88\)90062-3](https://doi.org/10.1016/0305-4403(88)90062-3)

Peng X, Wang Y, Ma XF, et al (2020) Sol–Gel derived hybrid materials for conservation of fossils. *J Sol-Gel Sci Technol*. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05242-x>

Pérez Ema N, Álvarez De Buergo M, Bustamante R (2013) Integrated studies for the evaluation of conservation treatments on building materials from archeological sites. Application to the case of Merida (Spain). *Int J Conserv Sci* 4:693-700

Person A, Bocherens H, Saliège JF, et al (1995) Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *J Archaeol Sci* 22:211-221. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0023>

Pesquero MD, Ascaso C, Alcalá L, Fernández-Jalvo Y (2010) A new taphonomic bioerosion in a Miocene lakeshore environment. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 295:192-198. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.05.037>

- Peters RF (2017) Bridge over Olduvai Gorge : Capacity building and conservation of lithics and fossils. En: Bridgland (ed) ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017. International Council of Museums, Paris
- Piepenbrink H (1986) Two examples of biogenous dead bone decomposition and their consequences for taphonomic interpretation. *J Archaeol Sci* 13:417-430. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(86\)90012-9](https://doi.org/10.1016/0305-4403(86)90012-9)
- Piga G, Malgosa A (2012) Aplicaciones de técnicas físico-químicas en Antropología Forense. *Cuad Med Forense* 18:09-17
- Piga G, Santos-Cubedo A, Brunetti A, et al (2011) A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 310:92-107. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.05.018>
- Piga G, Santos-Cubedo A, Moya Solà S, et al (2009) An X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF) investigation in human and animal fossil bones from Holocene to Middle Triassic. *J Archaeol Sci* 36:1857-1868. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.04.013>
- Pineda A, Cáceres I, Saladié P, et al (2019) Tumbling effects on bone surface modifications (BSM): An experimental application on archaeological deposits from the Barranc de la Boella site (Tarragona, Spain). *J Archaeol Sci* 102:35-47. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.12.011>
- Pineda A, Saladié P (2022) Beyond the Problem of Bone Surface Preservation in Taphonomic Studies of Early and Middle Pleistocene Open-Air Sites. Springer US
- Pineda A, Saladié P, Expósito I, et al (2017a) Characterizing hyena coprolites from two latrines of the Iberian Peninsula during the Early Pleistocene: Gran Dolina (Sierra de Atapuerca, Burgos) and la Mina (Barranc de la Boella, Tarragona). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 480:1-17. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.04.021>
- Pineda A, Saladié P, Huguet R, et al (2015) Coexistence among large predators during the Lower Paleolithic at the site of La Mina (Barranc de la Boella, Tarragona, Spain). *Quat Int* 388:177-187. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.05.006>
- Pineda A, Saladié P, Huguet R, et al (2017b) Changing competition dynamics among predators at the late Early Pleistocene site Barranc de la Boella (Tarragona, Spain). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 477:10-26. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.03.030>
- Pineda A, Saladié P, Vergès JM, et al (2014) Trampling versus cut marks on chemically altered surfaces: An experimental approach and archaeological application at the Barranc de la Boella site (la Canonja, Tarragona, Spain). *J Archaeol Sci* 50:84-93. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.06.018>
- Pineda Alcalá A (2018) El rol de los homínidos en la formación de conjuntos arqueo-paleontológicos al aire libre: La Mina y El Forn (Barranc de la Boella, La Canonja, Tarragona) y Torralba (Torralba del Moral, Soria). Universitat Rovira i Virgili
- Pinto APF, Rodrigues JD (2008) Stone consolidation: The role of treatment procedures. *J Cult Herit* 9:38-53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>
- Piqué F, Dei L, Ferroni E (2013) Physicochemical aspects of the deliquescence of calcium nitrate and its implications for wall painting conservation. <http://dx.doi.org/10.1179/sic199237421737:217-227>. <https://doi.org/10.1179/SIC.1992.37.4.217>
- Plenderleith H (1934) The preservation of Antiquities, Museums As. London
- Podany J, Garland KM, Freeman WR, et al (2001) Paraloid B-72 as a structural adhesive and as a barrier within structural adhesive bonds: Evaluations of strength and reversibility. *J Am Inst Conserv* 40:15-33
- Poggi G, Giorgi R, Toccafondi N, et al (2010) Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper. *Langmuir* 26:19084-19090. <https://doi.org/10.1021/la10184a021>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

doi.org/10.1021/la1030944

- Poggi G, Toccafondi N, Melita LN, et al (2014) Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: New formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts. *Appl Phys A Mater Sci Process* 114:685-693. <https://doi.org/10.1007/S00339-013-8172-7/FIGURES/9>
- Pokines JT, Spiegel C (2021) Subaerial Weathering and Other Terrestrial Surface Taphonomic Processes. En: *Manual of Forensic Taphonomy*. pp 403-442
- Pondelak A, Kramar S, Kikelj ML, Sever Škapin A (2017) In-situ study of the consolidation of wall paintings using commercial and newly developed consolidants. *J Cult Herit* 28:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.05.014>
- Porpora F, Vai S, Caramelli D, et al (2021) Consolidation of ancient bones using diammonium hydrogen phosphate and Ca (OH)₂ nanoparticles: Evaluation of performance. En: *ICOM-CC 19th Triennial Conference*. Beijing
- Porpora F, Zaro V, Liccioli L, et al (2022) Performance of innovative nanomaterials for bone remains consolidation and effect on ¹⁴C dating and on palaeogenetic analysis. *Sci Rep* 12:1-16. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10798-5>
- Potze S, Thackeray JF (2010) Temporal lines and open sutures revealed on cranial bone adhering to matrix associated with Sts 5 («Mrs Ples»), Sterkfontein, South Africa. *J Hum Evol* 58:533-535. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2009.11.005>
- Pozo-Antonio JS, Otero J, Alonso P, Mas i Barberà X (2019) Nanolime- and nanosilica-based consolidants applied on heated granite and limestone: Effectiveness and durability. *Constr Build Mater* 201:852-870. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.213>
- Praticò Y, Caruso F, Rodrigues JD, et al (2019) Stone consolidation: A critical discussion of theoretical insights and field practice. *RILEM Tech Lett* 4:145-153. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2019.101>
- Price C, Ross K, White G (1988) A further appraisal of the 'lime technique' for limestone consolidation, using a radioactive tracer. *Stud Conserv* 33:178-186. <https://doi.org/10.1179/sic.1988.33.4.178>
- Prieto M (1988) *Los Antiguos soportes de madera. Fuentes de conocimiento para el restaurador*. Universidad Complutense de Madrid
- Prudêncio MI, Stanojev Pereira MA, Marques JG, et al (2012) Neutron tomography for the assessment of consolidant impregnation efficiency in Portuguese glazed tiles (16th and 18th centuries). *J Archaeol Sci* 39:964-969. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.11.010>
- Pummer E (2016) Vacuum-Circling Process Innovative Stone Conservation Method. En: *13th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Glasgow, p 1
- Purves P., Martin RS. (1950) Some developments in the use of plastic in museum technology. *Museum J* 49:293-296

Q

- Quirosa García V, Gómez Robles L (2010) El papel de la mujer en la conservación y transmisión del patrimonio cultural. *ASPARKIA* 21:75-90

R

- Rahman A, De F, Carretero M, et al (2023) Ultra-Short Pulse Laser Cleaning of Contaminated Pleistocene Bone : A Comprehensive Study on the Influence of Pulse Duration and Wavelength. 2503-2519
- Rahman MA, de la Fuente GF, Carretero JM, et al (2021) Sub-ns-pulsed laser cleaning of an archaeological bone from the Sierra de Atapuerca, Spain: a case study. SN Appl Sci 3:. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04850-8>
- Ream JD (1995) Observations on the Penetration of Two Consolidants Applied to Insecure Gouache on Paper. En: AIC 23th Annual Meeting, June 4-1, 1995, St. Paul, Minnesota. The Book and Paper Group of the American Institute for Conservation
- Reggiani P, Ghezzi E (2015) Dal sequestro al completo recupero : il restauro della lince della “Grotta del Gattopardo”(Savona). Museol Sci Nuova Ser 9:62-68
- Reiche I, Vignaud C, Menu M (2000) Heat induced transformation of fossil mastodon ivory into turquoise «odontolite». Structural and elemental characterisation. Solid State Sci 2:625-636. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)01067-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01067-0)
- Reiche I, Vignaud C, Menu M (2002) The crystallinity of ancient bone and dentine: New insights by transmission electron microscopy. Archaeometry 44:447-459. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00077>
- Rho JY, Kuhn-Spearing L, Zioupos P (1998) Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. Med Eng Phys 20:92-102. [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(98\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(98)00007-1)
- Riches PE, Everitt NM, McNally DS (2000a) Knoop microhardness anisotropy of the ovine radius. J Biomech 33:1551-1557. [https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(00\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(00)00148-2)
- Riches PE, Everitt NM, McNally DS (2000b) Knoop microhardness anisotropy of the ovine radius. J Biomech 33:1551-1557. [https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(00\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(00)00148-2)
- RILEMIV.1 Surface hardness measurement determined by scratch width. En: RILEM 25-PEM 1980 - Recommandations provisoires. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. Matériaux et Construction , Vol.13, N°75.
- Riley MS, Collins MJ (1994) The polymer model of collagen degradation. Polym Degrad Stab 46:93-97. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90113-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90113-9)
- Rixon A. (1949) The use of acetic and formic acids in the preparation of fossil vertebrates. Museums J
- Rodgers BA (2004) The archeologist's manual for conservation, Kluwer aca
- Rodrigues JD, Grossi A (2007) Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. J Cult Herit 8:32-43. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.007>
- Rodríguez-Gordillo J, Durán-Suárez JA, García-Casco A (2000) Evaluation of the penetration of restoration materials in stone. A new method. Mater Constr 50:15-26
- Rodríguez-Hidalgo A (2016) Dinámicas Subsistenciales durante el Pleistoceno Medio en la Sierra de Atapuerca: los conjuntos arqueológicos del TD10.1 y TD10.2
- Rodríguez-Hidalgo A, Saladié P, Ollé A, et al (2017) Human predatory behavior and the social implications of communal hunting based on evidence from the TD10 . 2 bison bone bed at Gran. J Hum Evol 105:89-122. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2017.01.007>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Rodriguez-Navarro AB, McCormack HM, Fleming RH, et al (2018) Influence of physical activity on tibial bone material properties in laying hens. *J Struct Biol* 201:36-45. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2017.10.011>
- Rodriguez-Navarro C, Elert K, Ševčík R (2016a) Amorphous and crystalline calcium carbonate phases during carbonation of nanolimes: Implications in heritage conservation. *CrystEngComm* 18:6594-6607. <https://doi.org/10.1039/c6ce01202g>
- Rodriguez-Navarro C, Jimenez-Lopez C, Rodriguez-Navarro A, et al (2007) Bacterially mediated mineralization of vaterite. *Geochim Cosmochim Acta* 71:1197-1213. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.031>
- Rodriguez-Navarro C, Rodriguez-Gallego M, Chekroun K Ben, Gonzalez-Muñoz MT (2003) Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus*-induced carbonate biomineralization. *Appl Environ Microbiol* 69:2182-2193. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.2182-2193.2003>
- Rodriguez-Navarro C, Ruiz-Agudo E (2018) Nanolimes: From synthesis to application. *Pure Appl Chem* 90:523-550. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0506>
- Rodriguez-Navarro C, Ruiz-Agudo E, Burgos-Cara A, et al (2017) Crystallization and Colloidal Stabilization of Ca(OH)₂ in the Presence of Nopal Juice (*Opuntia ficus indica*): Implications in Architectural Heritage Conservation. *Langmuir* 33:10936-10950. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02423>
- Rodriguez-Navarro C, Suzuki A, Ruiz-Agudo E (2013) Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation. *Langmuir* 29:11457-11470. <https://doi.org/10.1021/la4017728>
- Rodriguez-Navarro C, Vettori I, Ruiz-Agudo E (2016b) Kinetics and Mechanism of Calcium Hydroxide Conversion into Calcium Alkoxides: Implications in Heritage Conservation Using Nanolimes. *Langmuir* 32:5183-5194. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01065>
- Rodríguez J, Burjachs F, Cuenca-Bescós G, et al (2011) One million years of cultural evolution in a stable environment at Atapuerca (Burgos, Spain). *Quat Sci Rev* 30:1396-1412. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.02.021>
- Roeder RK, Converse GL, Kane RJ, Yue W (2008) Hydroxyapatite-reinforced polymer biocomposites for synthetic bone substitutes. *JOM* 60:38-45. <https://doi.org/10.1007/S11837-008-0030-2/METRICS>
- Rogério-Candelera M. (ed) (2014) *Science, Technology and Cultural Heritage*, CRC Press
- Rootare HM (1970) A Review of Mercury Porosimetry. *Adv Exp Tech Powder Metall* 225-252. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8981-5_9
- Ropret P, Legan L, Retko K, et al (2017) Evaluation of vibrational spectroscopic techniques for consolidants' penetration depth determination. *J Cult Herit* 23:148-156. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.07.004>
- Rosas A, Huguet R, Pérez-Gonzalez A, et al (2006) The «Sima del Elefante» cave site at Atapuerca (Spain). *Estud* 62:327-348. <https://doi.org/10.3989/egeol.0662129>
- Rosas A, Pérez-González A, Carbonell E, et al (2001) Le gisement pléistocène de la « Sima del Elefante » (Sierra de Atapuerca, Espagne). *Anthropologie* 105:301-312. [https://doi.org/10.1016/S0003-5521\(01\)80018-2](https://doi.org/10.1016/S0003-5521(01)80018-2)
- Rosas A, Saladié P, Huguet R, et al (2015) Estudio preliminar de las tafofacies del Pleistoceno inferior del yacimiento de el Forn (Barranc de la Boella, Tarragona). *Una visión Glob del Cuaternario El hombre como condicionante procesos geológicos* 46-48
- Rosas González A, Pérez JF, Vives M de la R, et al (2005) Restos neandertales de la Cueva de El Sidrón: una restauración al servicio de la investigación paleontológica. *Rev ph* 53:70-73

- Rossi D, de Gruchy S, Lovell NC (2004) A Comparative Experiment in the Consolidation of Cremated Bone. *Int J Osteoarchaeol* 14:104-111
- Rothert E, Eggers T, Cassar J, et al (2007) Stone properties and weathering induced by salt crystallization of Maltese Globigerina Limestone. *Geol Soc Spec Publ* 271:189-198. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2007.271.01.19>
- Rotroff SI (2001) Archaeologists on Conservation: How Codes of Archaeological Ethics and Professional Standards Treat Conservation. *J Am Inst Conserv* 40:137-146. <https://doi.org/10.1179/019713601806113085>
- Roubach S (2015) Tests et analyses (microscopiques et spectroscopiques) du comportement des produits consolidant sur l'os archéologique, et application sur le matériel osseux des gisements Plio-pleistocènes de Camp dels Ninots, d'Atapuerca et de Barranc de la Boella (Péni. Dep d'Història i Història l'Art
- Roubach S, Gómez de Soler B, Campeny Vall-Llosera G, Morales JI (2014) Preparation of a turtle fossil from the Pliocene site of camp dels ninots (Caldes de Malavella, Girona, Spain). *J Paleontol Tech C*:
- Rudakova TE, Zaikov GE (1987) Degradation of collagen and its possible applications in medicine. *Polym Degrad Stab* 18:271-291. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(87\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(87)90015-2)
- Ruffolo SA, La Russa MF, Aloise P, et al (2014) Efficacy of nanolime in restoration procedures of salt weathered limestone rock. *Appl Phys A Mater Sci Process* 114:753-758. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7982-y>
- Ruiz-Agudo E, Burgos-Cara A, Ruiz-Agudo C, et al (2017) A non-classical view on calcium oxalate precipitation and the role of citrate. *Nat Commun* 8:. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00756-5>
- Rull i Aguilar M, Aymerich I Nuñez de Arenas X (2018) Evaluación de la eficacia de la función protectora del Paraloid® B72 en los tratamientos de preparación paleontológica con ácidos débiles. *Unicum* 145-148
- Ruskin J (1903) The seven lamps of architecture
- Russell R, Strilisky B (2017) Keep it together: An evaluation of the tensile strengths of three select adhesives used in fossil preparation. *Collect Forum* 30:85-95. <https://doi.org/10.14351/0831-4985-30.1.85>

S

- Saladié P, Huguet R, Díez C, et al (2011) Carcass transport decisions in Homo antecessor subsistence strategies. *J Hum Evol* 61:425-446. <https://doi.org/10.1016/J.JHEVOL.2011.05.012>
- Saladié P, Rodríguez-Hidalgo A, Marín J, et al (2018) The top of the Gran Dolina (Atapuerca, Spain) sequence: A zooarchaeological and occupational perspective. *Quat Sci Rev* 195:48-71. <https://doi.org/10.1016/J.QUASCIREV.2018.07.010>
- Saladié P, Vallverdú J, Bennàsar M, et al (2008) Resultats preliminars del nivell 2 del sondeig al Centre de Convencions del Barranc de la Boella. *Cota Zero* 23:13-19
- Salesse K, Dufour E, Lebon M, et al (2014) Variability of bone preservation in a confined environment: The case of the catacomb of Sts Peter and Marcellinus (Rome, Italy). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 416:43-54. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.021>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Salvatore A, Vai S, Caporali S, et al (2019) Evaluation of Diammonium hydrogen phosphate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for consolidation of ancient bones. *J Cult Herit*. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.07.022>
- Samarkin Y, Aljawad MS, Amao A, et al (2022) Carbonate Rock Chemical Consolidation Methods: Advancement and Applications. *Energy and Fuels* 36:4186-4197. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00232>
- Sameño Puerto M, García Rowe J (1995) 26. Biodeterioro. Alteración biológica de monumentos y obras de arte. *Rev ph* 10:26-27
- San Andrés Moya M, de la Viña Ferrer S (2004) Fundamentos de química y física para la conservación y restauración
- Sánchez Hernampérez A Paradigmas conceptuales en conservación. <https://cool.culturalheritage.org/byauth/hernampez/canarias.html>
- Sánchez Ortíz A (2012) Restauración de Obras de Arte: Pintura de Caballete, Akal. Madrid
- Sandrolini F, Franzoni E, Pigino B (2012) Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate. *Cem Concr Compos* 34:306-312. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.12.003>
- Sanford E (2016) Conservation of artifacts: A question of survival. *Hist Archaeol* 9:55-64. <https://doi.org/10.1007/bf03373430>
- Sassoni E (2018) Hydroxyapatite And Other calcium phosphates for the conservation of cultural heritage: A review. *Materials (Basel)* 11:. <https://doi.org/10.3390/ma11040557>
- Sassoni E, Franzoni E (2014) Influence of porosity on artificial deterioration of marble and limestone by heating. *Appl Phys A Mater Sci Process* 115:809-816. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7863-4>
- Sassoni E, Franzoni E (2020) Lime and cement mortar consolidation by ammonium phosphate. *Constr Build Mater* 245:118409. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118409>
- Sassoni E, Franzoni E, Scherer GW, Naidu S (2012) Consolidation of a porous limestone by means of a new treatment based on hidroxiapatite. En: 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone. Columbian University. New York
- Sassoni E, Franzoni E, Stefanova M, et al (2020a) Comparative Study Between Ammonium Phosphate and Ethyl Silicate Towards Conservation of Prehistoric Paintings in the Magura Cave (Bulgaria). *Coatings* 10:250. <https://doi.org/10.3390/coatings10030250>
- Sassoni E, Graziani G, Franzoni E (2016a) An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate. *Constr Build Mater* 102:918-930. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.026>
- Sassoni E, Graziani G, Franzoni E (2015) Repair of sugaring marble by ammonium phosphate: Comparison with ethyl silicate and ammonium oxalate and pilot application to historic artifact. *Mater Des* 88:. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.101>
- Sassoni E, Graziani G, Franzoni E (2016b) An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 2: Durability in comparison with ethyl silicate. *Constr Build Mater* 102:931-942. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.202>
- Sassoni E, Graziani G, Franzoni E, Scherer GW (2018) Calcium phosphate coatings for marble conservation: Influence of ethanol and isopropanol addition to the precipitation medium on the coating microstructure and performance. *Corros Sci* 136:255-267. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.019>
- Sassoni E, Graziani G, Scherer GW, Franzoni E (2016c) Preliminary study on the use of ammonium phosphate for the conservation of marble-imitating gypsum-stuccoes. En: 4th Historic Mortars

- Conference. pp 391-395
- Sassoni E, Naidu S, Scherer GW (2011) The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *J Cult Herit* 12:346-355. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.005>
- Sassoni E, Ugolotti G, Pagani M (2020b) Nanolime, nanosilica or ammonium phosphate? Laboratory and field study on consolidation of a byzantine marble sarcophagus. *Constr Build Mater* 262:120784. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120784>
- Sassoni E, Ugolotti G, Pagani M (2020c) Nanolime, nanosilica or ammonium phosphate? Laboratory and field study on consolidation of a byzantine marble sarcophagus. *Constr Build Mater* 262:120784. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.120784>
- Sattler L, Snethlage R (1988) Durability of stone consolidation treatments with silicic acid ester. En: *The engineering geology of ancient works, monuments and historical sites: preservation and protection*. Atena, pp 953-956
- Scheerer S, Abraham M, Madden O (2003) Study of the effects of laser radiation on epoxy resins and epoxy systems on stone, ceramic, and glass surfaces. *J Cult Herit* 4:223s-229s. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01201-3](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01201-3)
- Scherer GW, Wheeler GS (2009) Silicate consolidants for stone. *Key Eng Mater* 391:1-25. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.391.1>
- Schiavon N, Caro T, Kiros A, et al (2013) A multianalytical approach to investigate stone biodeterioration at a UNESCO world heritage site: the volcanic rock-hewn churches of Lalibela, Northern Ethiopia. *Appl Phys A* 113:843-854. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7757-5>
- Schmahl WW, Kocsis B, Toncala A, Grupe G (2014) Mineralogic Characterisation of Archaeological Bone. En: Grupe G, McGlynn GC (eds) *Isotopic Landscapes in Bioarchaeology*. pp 91-110
- Schniewind AE, Kronkright D (1984) Strength evaluation of deteriorated consolidants. 1984:146-150
- Schniewind AP, Eastman PY (1994) Consolidant distribution in deteriorated wood treated with soluble resins. *J Am Inst Conserv* 33:247-255. <https://doi.org/10.1179/019713694806083069>
- Scott DA (1992) Metallography and microstructure of ancient and historic metals. *Endeavour* 16:152. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(92\)90083-2](https://doi.org/10.1016/0160-9327(92)90083-2)
- Scott DA (2002) *Copper and bronze in art : corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute
- Scott DA, Eggert G (2009) *Iron and steel in art : corrosion, colorants, conservation*. Archetype
- Scott M (2015) Normal and extraordinary conservation knowledge: Toward a post-normal theory of cultural material conservation. *Bull Aust Inst Conserv Cult Mater* 36:3-12
- Sease C (1996) A short history of archaeological conservation. *Stud Conserv* 41:157-161. <https://doi.org/10.1179/sic.1996.41.supplement-1.157>
- Sease C (1994) *A conservation manual for the field archaeologist*
- Selwitz C (1988) *Cellulose nitrate in conservation*
- Selwitz C (1992) *Epoxy Resins in Stone Conservation*
- Sena da Fonseca B, Ferreira Pinto AP, Piçarra S, et al (2021a) Consolidating efficacy of diammonium hydrogen phosphate on artificially aged and naturally weathered coarse-grained marble. *J Cult Herit* 51:145-156. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.08.003>
- Sena da Fonseca B, Ferreira Pinto AP, Rodrigues A, et al (2021b) The role of properties on the decay susceptibility and conservation issues of soft limestones: Contribution of Ançã stone (Portugal). *J Build Eng* 44:102997. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102997>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Sena Fonseca B (2023) Current Trends in Stone Consolidation Research : An Overview
- Shahack-Gross R, Weiner S (1997) Black-Coloured Bones in Hayonim Cave , Israel : Differentiating. *J Archaeol Sci* 24:439-446
- Shashoua Y (2009) Plastics-has the dream material of the 20th century become the nightmare of the 21st? *Incred Ind NKF 18th Conf*
- Shashoua Y, Bradley SM, Daniels VD (1992) Degradation of cellulose nitrate adhesive. *Stud Conserv* 37:113-119. <https://doi.org/10.1179/sic.1992.37.2.113>
- Shekofteh A, Ahmadi H, Arizzi A, et al (2019a) Effectiveness Assessment of Nano Silicate Application to Improve Mechanical Properties of a Limestone Used in the Architecture of Pasargadae World Heritage Site. *J Ferdowsi Civ Eng* 31:
- Shekofteh A, Molina E, Rueda-Quero L, et al (2019b) The efficiency of nanolime and dibasic ammonium phosphate in the consolidation of beige limestone from the Pasargadae World Heritage Site. *Archaeol Anthropol Sci* 11:5065-5080. <https://doi.org/10.1007/s12520-019-00863-y>
- Shelton SY, Chaney DS (1994) An evaluation of adhesives and consolidants recommended for fossil vertebrates. En: Leiggi P, May P (eds) *Vertebrate paleontological techniques*, Cambridge. pp 35-44
- Shelton SY, Johnson JS (1995) The conservation of sub-fossil. En: Collins C (ed) *The care and conservation of Palaeontological material*. Butterworth-Heinemann, pp 59-72
- Siegert CC, Hamilton MD, Erhart EM, Devlin JB (2020) A comparative assessment of consolidation materials applied to burned bone. *Forensic Sci Int*. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110224>
- Sierra-Fernandez A, Gomez-Villalba LS, Rabanal ME, Fort R (2017) New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review. *Mater Construcción* 67:107. <https://doi.org/10.3989/mc.2017.07616>
- Smith CI, Faraldos M, Fernández-Jalvo Y (2016) Bone diagenesis at azokh caves. En: *Vertebrate Paleobiology and Paleoanthropology*. pp 251-269
- Smith CI, Faraldos M, Fernández-Jalvo Y (2008) The precision of porosity measurements: Effects of sample pre-treatment on porosity measurements of modern and archaeological bone. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 266:175-182. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.028>
- Smith CI, Nielsen-Marsh CM, Jans MME, et al (2002) The strange case of Apigliano: early «fossilization» of medieval bone in southern Italy. *Archaeometry* 44:405-415. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00073>
- Smith CI, Nielsen-Marsh CM, Jans MME, Collins MJ (2007) Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms. *J Archaeol Sci* 34:1485-1493. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.006>
- Smith JA (ed) (1984) *Science for conservator. Vol 3. Adhesives and coating*, Conservati
- Smith WC (2003) *Archaeological Conservation Using Polymers*
- Snethlage R, Wendler E, Sattler L (1991) The application of laboratory processes and studies to real structures. *Sci Technol Eur Cult Herit* 255-268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-0237-2.50030-7>
- Snow CE, Weisser TD (1984) The examination and treatment of ivory and related materials. En: *Adhesives and consolidants*. pp 141-145
- Solecki R. (1971) *Shanidar. The first flower people*. Nueva York
- South S (1972) The Role of the Archaeologist in the Conservation- Preservation Process. *Res*

Manuscr Ser Book 22:

- Spirydowicz KE, Simpson E, Blanchette RA, et al (2001) Alvar and Butvar : The Use of Polyvinyl Acetal Resins for the Treatment of the Wooden Artifacts from Gordion , Turkey Schniewind , Mauray K . Toutloff and Alison Murray Published by : Taylor & Francis , Ltd . on behalf of American Institute for Conservati. 40:
- Sponheimer M, Lee-Thorp JA (1999) Alteration of enamel carbonate environments during fossilization. *J Archaeol Sci* 26:143-150. <https://doi.org/10.1006/jasc.1998.0293>
- Stahmann CN, Soppa K, Glösen B, et al (2022) Aerosols for the consolidation of cohesively weak paint layers. 13:1583-1602
- Stathopoulou ET, Psycharis V, Chryssikos GD, et al (2008) Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 266:168-174. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.022>
- Stephan E (2000) Oxygen isotope analysis of animal bone phosphate: Method refinement, influence of consolidants, and reconstruction of palaeotemperatures for Holocene sites. *J Archaeol Sci* 27:523-535. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0480>
- Stewart T. (1959) The Restored Shanidar I Skull. *Smithsonian Inst Annu Rep* 473-480
- Stiner MC, Kuhn SL, Surovell TA, et al (2001) Bone preservation in Hayonim Cave (Israel): A macroscopic and mineralogical study. *J Archaeol Sci* 28:643-659. <https://doi.org/10.1006/jasc.2000.0634>
- Stiner MC, Kuhn SL, Weiner S, Bar-Yosef O (1995) Differential Burning, Recrystallization, and Fragmentation of Archaeological Bone. *J Archaeol Sci* 22:223-237. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0024>
- Stone TT, Dickel DN, Doran GH (1990) The Preservation and Conservation of waterlogged bone from the Windover site, Florida: A comparison of methods. *J F Archaeology* 17:177-186
- Stoner JH, Rushfield RA (2012) The conservation of easel paintings / edited by Joyce Hill Stoner and Rebecca Rushfield. 406
- Storch PS (1983) Field and Laboratory Methods for Handling Osseous Materials. *Conservation Notes* 6:1-8
- Stratmann M (1990) The Atmospheric Corrosion of Iron - A Discussion of the Physico-Chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process Invited Review. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys Chemie* 94:626-639. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940603>
- Stucker GF (1961) Salvaging Fossils by Jet. *Curator* IV:332-340. <https://doi.org/10.1111/j.2151-6952.1961.tb01565.x>
- Surovell TA, Stiner MC (2001) Standardizing infra-red measures of bone mineral crystallinity: An experimental approach. *J Archaeol Sci* 28:633-642. <https://doi.org/10.1006/jasc.2000.0633>
- Szczęś A, Hołysz L, Chibowski E (2017) Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Adv Colloid Interface Sci* 249:321-330. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2017.04.007>

T

- Tabasso ML (1995) Acrylic Polymers for the Conservation of Stone: Advantages and Drawbacks. *J*

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

- Preserv Technol 26:17-21. <https://doi.org/10.2307/1504445>
- Tahira A, Howard W, Pennington ER, Kennedy A (2017) Mechanical strength studies on degraded waterlogged wood treated with sugars. *Stud Conserv* 62:223-228. <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1169364>
- Takahashi CM, Nelson DE, Southon JS (2002) Radiocarbon and stable isotope analyses of archaeological bone consolidated with hide glue. Arizona Board of Regents (University of Arizona)
- Tapol B de (2005) ¿Qué orientación tiene la ciencia en la conservación? *Investig en Conserv y restauración II Congr del Grup Español del IIC* (9, 10 y 11 noviembre 2005, Barcelona) 469-480
- Tennent NH (1979) Clear and Pigmented Epoxy Resins for Stained Glass Conservation: Light Ageing Studies. *Stud Conserv* 24:153-164. <https://doi.org/10.2307/1505777>
- Tennet N (1999) The Conservation of Glass and Ceramics, James X Ja
- Teutonico JM (1988) A laboratory manual for architectural conservation
- Teutonico JM, Charola AE, De Witte E, et al (1996) How can we ensure the responsible and effective use of treatments (cleaning, consolidation, protection). *Dahlem Work Rep Sav Our Archit Herit Conserv Hist Stone Struct* 293-313
- The Getty Conservation Institute (1997) The Laetoli Conservation Project. A visual summary
- Thompson TJU, Gauthier M, Islam M (2009) The application of a new method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of burned bone. *J Archaeol Sci* 36:910-914. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.11.013>
- Tiano P, Delgado Rodrigues J, De Witte E, et al (2000a) The conservation of monuments: A new method to evaluate consolidating treatments. *Restor Build Monum* 6:. <https://doi.org/10.1515/rbm-2000-5461>
- Tiano P, Filaretto C, Ponticelli S, et al (2000b) "Drilling force measurement system, a new standardisable methodology to determine the "superficial hardness" of monument stones: prototype design and validation". *Int J Restor Build Monum* 6:115-132
- Tiennot M, Paardekam E, Iannuzzi D, Hermens E (2020) Mapping the mechanical properties of paintings via nanoindentation: a new approach for cultural heritage studies. *Sci Rep* 10:1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64892-7>
- Timar MC, Croitoru C, Patachia S (2011) An Investigation of Consolidants Penetration in Wood. Part 1: General Methodology and Microscopy. *Pro Ligno* 7:25-38
- Toniolo L, Paradisi A, Goidanich S, Pennati G (2011) Mechanical behaviour of lime based mortars after surface consolidation. *Constr Build Mater* 25:1553-1559. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.08.010>
- Torraca G (1975) Solubility and solvents for conservation problems, ICCROM. Roma
- Torraca G (1991) The application of science and technology to conservation practice. En: Baer N., Sabbioni C, Sors AI (eds) *Science, Technology and European Cultural Heritage. Proceedings of the European Symposium*. Oxford: Butterworth-Heinemann, Bologna, Italy, pp 221-232
- Torraca G (1999a) The Scientist in Conservation. *GCI Newsletter* 14:8-11
- Torraca G (1999b) The scientist in conservation. *Conserv GCI News* 14:8-11
- Torraca G (1981) Solubilidad y disolventes en los problemas de conservación. ICCROM
- Trinkaus E (1985) Pathology and the posture of the La Chapelle-aux-Saints Neandertal. *Am J Phys Anthropol* 67:19-41. <https://doi.org/10.1002/ajpa.1330670105>

- Tripp JA, Squire ME, Hedges REM, Stevens RE (2018) Use of micro-computed tomography imaging and porosity measurements as indicators of collagen preservation in archaeological bone. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 511:462-471. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.09.012>
- Trueman CN, Martill DM (2002) The long-term survival of bone: the role of bioerosion. *Archaeometry* 44:371-382. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00070>
- Trueman CN, Privat K, Field J (2008) Why do crystallinity values fail to predict the extent of diagenetic alteration of bone mineral? *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 266:160-167. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.038>
- Trueman CNG, Behrensmeyer AK, Tuross N, Weiner S (2004) Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: Diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *J Archaeol Sci* 31:721-739. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.11.003>
- Tseng YH, Kuo CS, Li YY, Huang CP (2009) Polymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticle. *Mater Sci Eng C* 29:819-822. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.07.028>
- Tuduce Trăistaru AA, Crina Anca Sandu I, Cristina Timar M, et al (2013) SEM-EDX, water absorption, and wetting capability studies on evaluation of the influence of nano-zinc oxide as additive to paraloid B72 solutions used for wooden artifacts consolidation. *Microsc Res Tech* 76:209-218. <https://doi.org/10.1002/jemt.22155>
- Turner-Walker G (2012) The Nature of Cleaning: Physical and Chemical Aspects of Removing Dirt, Stains and Corrosion. En: Conference: International Symposium on Cultural Heritage Conservation.
- Turner-Walker G (2019) Light at the end of the tunnels? The origins of microbial bioerosion in mineralised collagen. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 529:24-38. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.05.020>
- Turner-Walker G (2011) The mechanical properties of artificially aged bone: Probing the nature of the collagen-mineral bond. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 310:17-22. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.03.024>
- Turner-Walker G, Gutierrez Galiacho A, Armentano N, Hsu C-Q (2022) Bacterial bioerosion of bones is a post-skeletonisation phenomenon and appears contingent on soil burial. *Quat Int x*: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2022.12.009>
- Turner-Walker G, Hung Y, Yang Y (2020) How reversible are consolidants used on fragile archaeological bones? A practical evaluation of B-72 impregnation. *J Innov Technol* 2:19-26. [https://doi.org/10.29424/JIT.202003_2\(1\).0003](https://doi.org/10.29424/JIT.202003_2(1).0003)
- Turner-Walker G, Jans M (2008) Reconstructing taphonomic histories using histological analysis. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 266:227-235. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.03.024>
- Turner-Walker G, Nielsen-Marsh CM, Syversen U, et al (2002) Sub-micron Spongiform Porosity is the Major Ultra-structural Alteration Occurring in Archaeological Bone. *Int J Osteoarchaeol* 12:407-414. <https://doi.org/10.1002/oa.642>
- Turner-Walker G, Parry T V (1995) The Tensile Strength of Archaeological Bone. *J Archaeol Sci* 22:185-191
- Turner-Walker G, Syversen U (2002) Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis. *Archaeometry* 44:461-468. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.t01-1-00078>
- Turner-Walker G (2011) The West Runton fossil elephant: A pre-conservation evaluation of its condition, chemistry and burial environment. *Conserv* 22:26-35. <https://doi.org/10.1080/01410096.1998.9995124>

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

Tuross N, Fogel ML (1994) Exceptional Molecular Preservation in the Fossil Record: The Archaeological, Conservation, and Scientific Challenge. En: Scott DA, Meyers P (eds) Archaeometry of Pre-Columbian Sites and Artifacts. Proceedings of a Symposium organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute Los Angeles, California March 23-27, 1992. The J. Paul Getty Trust, Los Angeles, pp 367-380

U

Ugolotti G (2021) Interaction between sodium chloride and ammonium phosphate on Carrara marble: Two laboratory approaches. En: 5th International SWBSS conference. Delft, pp 119-128

Ugolotti G, Masi G, Boanini E, Sassoni E (2022) Influence of salt contamination on consolidation of slaked lime mortar by ammonium phosphate and nanolimes. Constr Build Mater 356:129245. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129245>

Ugolotti G, Sassoni E (2022) Effect of solvents and pH on in situ formation of hydroxyapatite for stone conservation. Ceram Int. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.12.282>

V

Vallverdú J, Saladié P, Bennàsar M, et al (2008) El barranc de la Boella de la Canonja (Tarragonès) revisitat en la intervenció arqueològica preventiva de l'any 2007. Trib d'Arqueologia 7-28

Vallverdú J, Saladié P, Rosas A, et al (2014) Age and Date for Early Arrival of the Acheulian in Europe (Barranc de la Boella, la Canonja, Spain). PLoS One 9:e103634. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103634>

Valtierra N, Courtenay LA, López-Polín L (2020) Microscopic analyses of the effects of mechanical cleaning interventions on cut marks. Archaeol Anthropol Sci 12:. <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01153-8>

Valtierra N, Díaz-Cortés A, Courtenay LA, et al (2022) Microscopic modifications produced by mechanical cleaning interventions on archaeological bone. J Cult Herit 55:107-116. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.03.001>

Van Der Reyden D (2013) Recent Scientific Research in Paper Conservation. <http://dx.doi.org/10.1179/019713692806156394>

van der Valk T, Pečnerová P, Díez-del-Molino D, et al (2021) Million-year-old DNA sheds light on the genomic history of mammoths. Nature 591:265-269. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03224-9>

Vaz MF, Pires J, Carvalho AP (2008) Effect of the impregnation treatment with Paraloid B-72 on the properties of old Portuguese ceramic tiles. J Cult Herit 9:269-276

Vergès JM, Allué E, Angelucci DE, et al (2008) Los niveles neolíticos de la cueva de El Mirador (Sierra de Atapuerca, Burgos): nuevos datos sobre. Actas del IV Congr del Neolítico Penins 418-427

Vestergaard IK., Horie C V (1996) A comparison of the interaction of five adhesives with mastodon tooth adherends,. En: Bridgland J (ed) ICOM Committee for Conservation. 11th Triennial

- Meeting. International Council of Museums (ICOM),. Edinburgo, pp 938-943
- Vilaseca S (1973) Reus y su entorno en la prehistoria, Asociación
- Villagran XS, Huisman DJ, Mentzer SM, et al (2017) Bone annd other skeletal tissues. En: Nicosia C, Stoops G (eds) Archaeological soil and sediment micromorphology, Wiley Blac. pp 11-38
- Villarquide A (2005a) La pintura sobre tela II alteraciones, materiales y tratamientos de restauración, Nerea. San Sebastian
- Villarquide A (2005b) La piuntura sobre tela I: historiografía, técnicas y materiales, Nerea. San Sebastian
- Viollet Le Duc E (1866) Restauration. En: Bance et Morel (ed) Dictionnaire Raisonné de l' Architecture Française du XIe au le XVIe Siècle, VIII. Paris, pp 14-34
- Vivancos Ramon V (2007) La conservación y restauración de Pintura de Caballete. Pintura sobre Tabla., Editorial. Madrid
- VV.AA (1997) The interface between science and conservation. The British Museum. Occasional Paper.
- VV.AA (2003) Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservaciójn de los edificios históricos., Junta de A
- VV.AA (1989) Paleotechniques. The paleontological society special publication. Nº 4.
- VV.AA (2014) Manual of Forensic Taphonomy

W

- Warscheid T, Braams J (2000) Biodeterioration of stone: a review. Int Biodeterior Biodegradation 46:343-368. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00109-8](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00109-8)
- Washburn EW (1921) Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. Proc Natl Acad Sci 7:115-116. <https://doi.org/10.1073/pnas.7.4.115>
- Wedekind W, Pötzi C, López Doncel RA, et al (2016) NoSurface hardness testing for the evaluation of consolidation of porous stone. En: Science and Art: A Future for Stone: Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone. Paisley: University of the West of Scotland., pp 491-499
- Weiner S, Bar-Yosef O (1990) States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: A survey. J Archaeol Sci 17:187-196. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90058-D](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90058-D)
- Weiner S, Price PA (1986) Disaggregation of bone into crystals. Calcif Tissue Int 39:365-375. <https://doi.org/10.1007/BF02555173>
- Weiner S, Traub W, Elster H, DeNiro MJ (1989) The molecular structure of bone and its relation to diagenesis. Appl Geochemistry 4:231-232. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90022-X)
- Weiner S, Wagner HD (1998) The material bone: Structure-mechanical function relations. Annu Rev Mater Sci 28:271-298. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.271>
- Wheeler G, Goins ES (2005) The Getty Conservation Institute Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone
- White L, Booth TJ (2014) The origin of bacteria responsible for bioerosion to the internal bone microstructure: Results from experimentally-deposited pig carcasses. Forensic Sci Int 239:92-

Consolidando huesos: evaluación de la eficacia en huesos arqueológicos pleistocenos

102. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.03.024>
- White TD, Ambrose SH, Suwa G, WoldeGabriel G (2010) Paleoenvironment of *Ardipithecus ramidus*. *Science* (80-) 328:1105-e. <https://doi.org/10.1126/science.1185466>
- White TD, Asfaw B, Beyene Y, et al (2009) *Ardipithecus ramidus* and the paleobiology of Early Hominids. *Science* (80-) 326:64-86. <https://doi.org/10.1126/science.1175802.C>
- White TD, Toth N (1989) Engis: Preparation damage, not ancient cutmarks. *Am J Phys Anthropol* 78:361-367. <https://doi.org/10.1002/ajpa.1330780305>
- Whybrow PJ (1985) A history of fossil collecting and preparation techniques. *Curator* 28:5-26. <https://doi.org/10.1111/j.2151-6952.1985.tb01686.x>
- Wiest LA, Ferraro J V., Binetti KM, et al (2018) Morphological characteristics of preparator air-scribe marks: Implications for taphonomic research. *PLoS One* 13:e0209330. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0209330>
- Williams MD, Oostrom M (2000) Oxygenation of anoxic water in a fluctuating water table system: An experimental and numerical study. *J Hydrol* 230:70-85. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00172-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00172-4)
- Williams SLS, Rogers SSP (1989) Effects of initial preparation methods on dermestid cleaning of osteological material. *Collect Forum* 5:11-16
- Wilson J (1995) Conservation and processing-cleaning and mechanical preparation. En: Collins C (ed) *The care and conservation of Palaeontological material*. Butterworth-Heinemann, pp 89-94
- Wilson RL (1965) Techniques and materials used in the preparation of vertebrate fossils. *Curator* 8:135-143
- Witte EDE (1975) Shorter Contributions. *Int Rev Mission* 38:341-346. <https://doi.org/10.1111/j.1758-6631.1949.tb02782.x>
- Wittmann FH, Prim P (1983) Mesures de l'effet consolidant d'un produit de traitement. *Matériaux Constr* 16:235-242. <https://doi.org/10.1007/BF02473688>
- Wolbers R (2020) Aqueous methods for the cleaning of paintings. En: *Conservation of Easel Paintings*, 2nd edn. Routledge, p 23
- Wolbers R, Landrey G (1987) The use of direct reactive fluorescent dyes for the characterization of binding media in cross sectional examinations. *Prepr Pap Present fifteenth Annu Meet Vancouver, Br Columbia, Canada, 20-24 May 1987* 168-202
- Woodbury G (1936) The use of polymerized vinyl acetate and related compounds in the preservation and hardening of bone. *Am J Phys Anthropol* 21:449-450
- Wopenka B, Pasteris JD (2005) A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Mater Sci Eng C* 25:131-143. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.008>
- Wylie CD (2019) The plurality of assumptions about fossils and time. *Hist Philos Life Sci* 41:1-21. <https://doi.org/10.1007/s40656-019-0260-3>
- Wylie CD (2021) What Fossil Preparators Can Teach Us About More Inclusive Science. *Issues Sci Technol* 38:14-16

Y

- Yang F, He D, Liu Y, et al (2016) Conservation of bone relics using hydroxyapatite as protective material. *Appl Phys A Mater Sci Process* 122:1-5. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0015-x>
- Yang F, Zhang B, Liu Y, et al (2011) Biomimic conservation of weathered calcareous stones by apatite. *New J Chem* 35:887-892. <https://doi.org/10.1039/c0nj00783h>
- Yravedra Sainz de los Terrenos J (2013) *Tafonomía aplicada a la zooarqueología*, UNED-Uni. Madrid

Z

- Zazzo A, Saliège JF (2011) Radiocarbon dating of biological apatites: A review. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 310:52-61. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.12.004>
- Ziv V, Wagner HD, Weiner S (1996) Microstructure-microhardness relations in parallel-fibered and lamellar bone. *Bone* 18:417-428. [https://doi.org/10.1016/8756-3282\(96\)00049-X](https://doi.org/10.1016/8756-3282(96)00049-X)
- Zornoza-Indart A (2016) Assessment with non-destructive techniques (NDT) of stone consolidation efficacy from architectural and archaeological Cultural Heritage: Influence of relative humidity to slow down damage and increase durability
- Zornoza-Indart A, López-Arce P (2016) Silica nanoparticles (SiO₂): Influence of relative humidity in stone consolidation. *J Cult Herit* 18:258-270. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.06.002>
- Zornoza-Indart A, López-Arce P, López-Polín L (2016) Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: Chert artifacts from Atapuerca sites (Burgos, Spain). *J Cult Herit*. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.10.019>
- Zucker J, Bettlejjeskii M, Moroney E (2011) *Nanotechnology and materials testing: Using Nanoparticles Tag consolidant to determine depth of penetration*. New York
- (1933) Preservation of Fossil Bones. *Nature* 131:127. <https://doi.org/10.1038/131127c0>

Anexo I

Absorción de los consolidantes

Con cada tratamiento de consolidación de cada muestra se registró el número de aplicaciones, el tiempo y el peso ganado por cada muestra durante el proceso de consolidación. La Figura I. a recoge los gráficos de absorción de cada tratamiento.

En los gráficos I.a y I.b se puede observar la consolidación de dos muestras que fueron tratadas primero con nanocales y posteriormente con DAP. Se aprecia una diferencia entre las dos fases del tratamiento. Mientras que en la consolidación con CaLoSil® E25 se requiere un tiempo prolongado hasta que el peso de la muestra se estabiliza, en la consolidación con DAP se logra esa estabilidad más rápidamente.

Con respecto al resto de tratamientos, se observa una diferencia entre los tratamientos de productos inorgánicos y el de Paraloid® B72. En la resina orgánica hay una absorción muy rápida, mientras que con los consolidantes inorgánicos esa absorción es mucho más lenta.

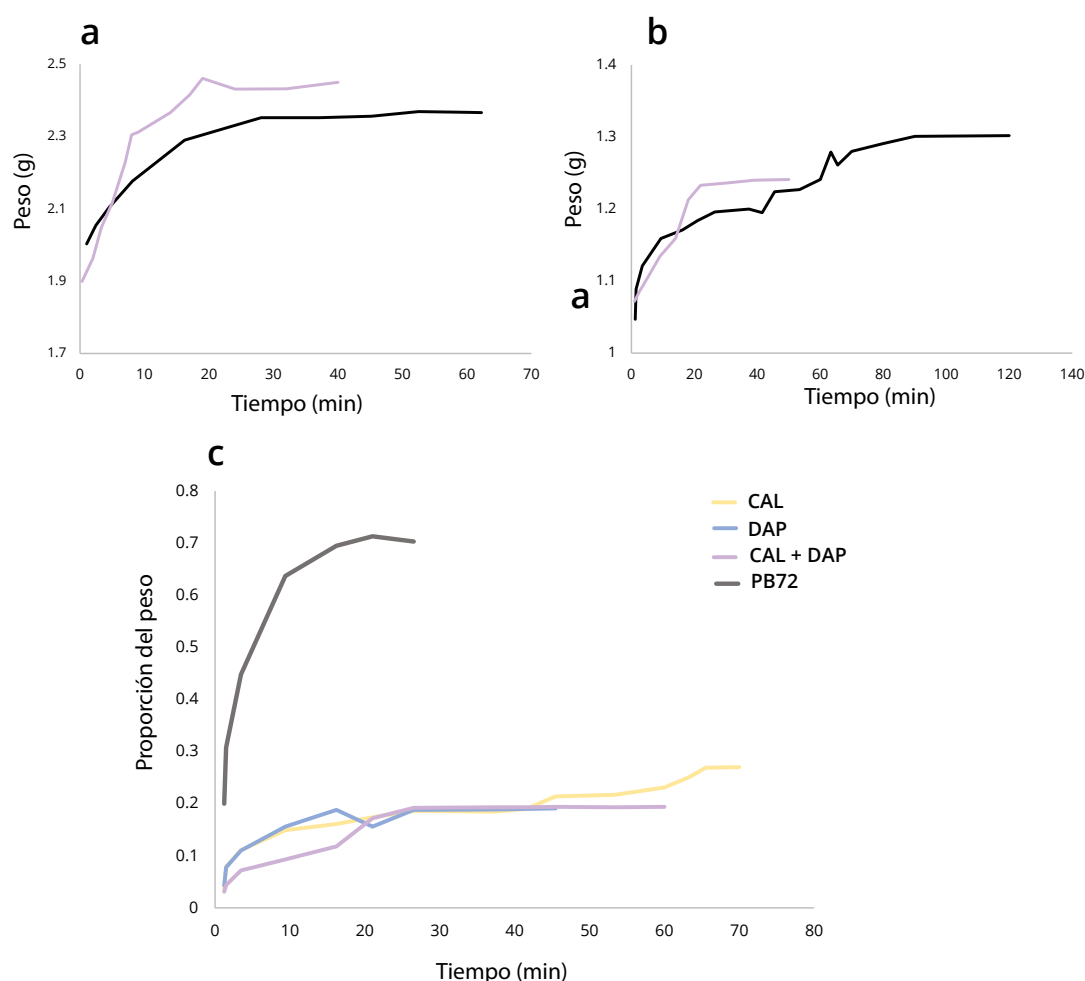


Figura I. Gráficos de absorción en función del peso y el tiempo de aplicación del consolidante. a) Absorción de CaloSil (línea negra) y DAP (línea morada) de una muestra de hueso. b) Absorción de CaloSil (línea negra) y DAP (línea morada) de una muestra de hueso. c) Absorción de los diferentes productos CAL, DAP, CAL+ DAP y PB72

Anexo II

Datos del equipo Instron 3345 (Instron Co., Canton, US). Figura II, ensayo de flexión. Figura III, ensayo de compresión.

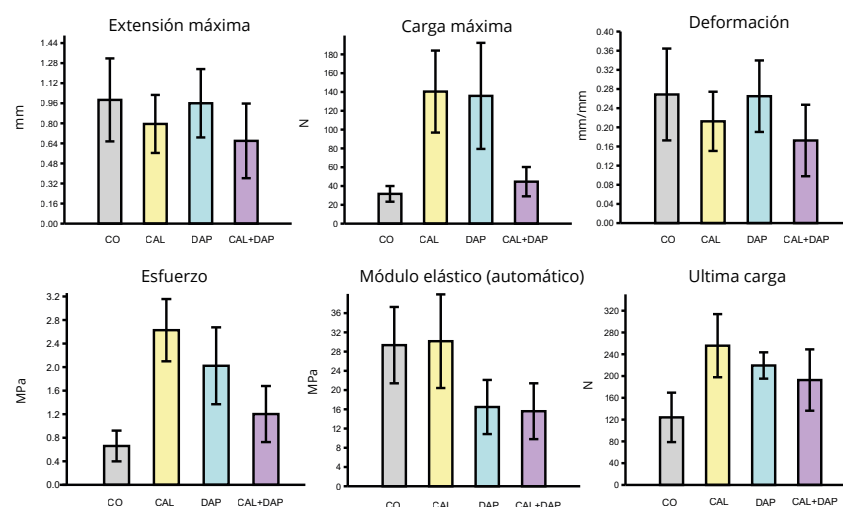


Figura II. Gráficos de barra de los ensayos de flexión en tres puntos: Extensión máxima, carga máxima, defromación, esfuerzo, módulo elástico y última carga de flexión. Calculados por la maquina Instron 3345 (Instron Co., Canton, US).

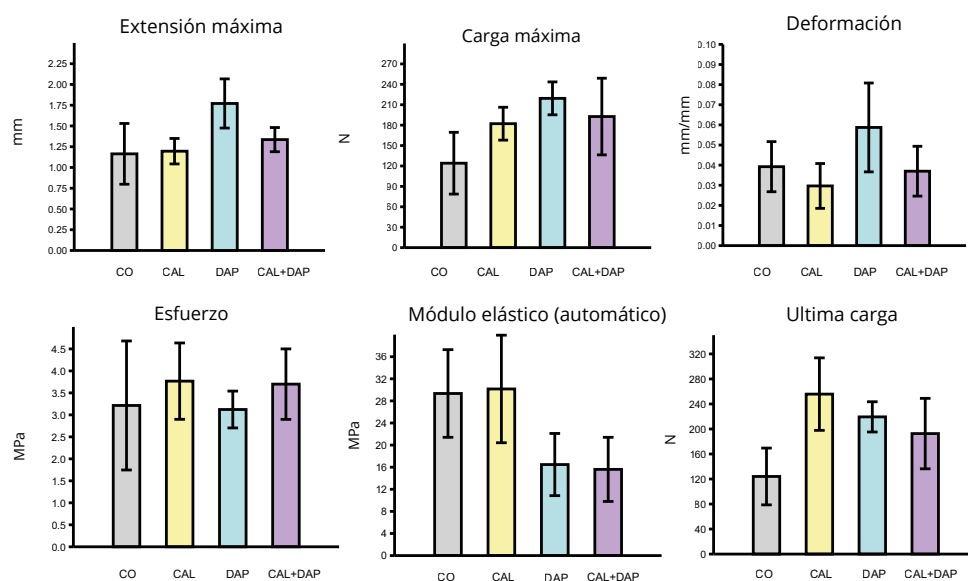


Figura III. Gráficos de barra de los ensayos de compresión. Calculados por la máquina Instron 3345 (Instron Co., Canton, US).

