



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales

Programa de Conservación y Restauración del Patrimonio Histórico-Artístico

TESIS DOCTORAL

**LA CONSERVACIÓN DEL MARFIL DE PROCEDENCIA
SUBACUÁTICA: LAS DEFENSAS DE ELEFANTE DEL BAJO DE LA
CAMPANA (SAN JAVIER, MURCIA) DEL MUSEO NACIONAL DE
ARQUEOLOGÍA SUBACUÁTICA**

Presentada por: M^a del Milagro Buendía Ortuño

Dirigida por: Dra. M^a Teresa Doménech Carbó

Dra. Trinidad Pasíes Oviedo

Valencia, enero de 2016

A mi madre, el ejemplo a seguir para mí

RESUMEN

La presente tesis doctoral se concibe como una investigación original llevada a cabo a raíz del proyecto de intervención arqueológica en el yacimiento subacuático del Bajo de la Campana, San Javier (Murcia), que se desarrolló en virtud del Convenio firmado entre el Ministerio de Cultura de España y el *Institute of Nautical Archaeology* de la *Texas A&M University* durante el periodo 2007-2011. Como resultado de estos trabajos de intervención arqueológica se ha recuperado el extraordinario cargamento de un pecio fenicio, que se encuentra depositado en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena. Por su singularidad destacan sesenta y seis ejemplares de defensas y fragmentos de defensa de elefante de época fenicia, algunas de ellas con inscripciones que documentan, por primera vez, el comercio eborario en época fenicia en nuestra península.

El laboratorio de conservación y restauración del museo ha continuado con los trabajos iniciados en el arriba mencionado convenio y actualmente tiene, como una de sus líneas de trabajo, la conservación de los materiales recuperados del mismo que se concreta en la implementación de un programa de conservación que contempla actuaciones ANTES, DURANTE y DESPUÉS de la intervención arqueológica subacuática.

La investigación realizada en esta tesis doctoral tiene como objetivo establecer estrategias óptimas para la conservación del marfil de procedencia subacuática. Esta investigación nace de la necesidad de conservar estas defensas de elefante, ya que son escasos los procedimientos de conservación conocidos por su escasa presencia en los yacimientos arqueológicos.

En la investigación se han contemplado diferentes aspectos, tales como el estudio de la composición y estructura jerárquica del marfil, la comprensión del impacto de los factores de alteración propios del medio subacuático así como de los procesos de deterioro que generan. Todos estos aspectos han aportado luz acerca de los

procedimientos de conservación más adecuados, que responden a las especiales características del marfil de procedencia subacuática, en concordancia con los criterios deontológicos de la conservación.

A través de la fase práctica del trabajo de investigación hemos caracterizado marfil arqueológico anegado procedente del Bajo de la Campana que, por comparación con marfil no degradado y el estudio de las condiciones de enterramiento en el yacimiento, nos ha permitido definir su estado de conservación, la extensión de su degradación y cómo afecta a sus propiedades físico-mecánicas originales.

Debido a que los tratamientos de secado y consolidación tradicionales no resultan efectivos para este tipo de material, hemos profundizado en la valoración de la aplicabilidad a piezas de marfil arqueológico subacuático de un procedimiento diseñado inicialmente para otras disciplinas, como es el procedimiento de la plastinación en medicina. El estudio llevado a cabo ha ensayado este procedimiento en el marfil arqueológico anegado del Bajo de la Campana, demostrándose una satisfactoria efectividad, lo cual hace que este método constituya una posible alternativa a la conservación del marfil de procedencia subacuática.

RESUM

La present tesi doctoral es concep com una investigació original duta a terme arran del projecte d'intervenció arqueològica al jaciment subaquàtic del Bajo de la Campana, San Javier (Múrcia), que es va desenvolupar gràcies al conveni signat entre el Ministeri de Cultura d'Espanya i l'Institute of Nautical Archaeology de la Texas A & M University durant el període 2007-2011. Com a resultat d'aquests treballs d'intervenció arqueològica s'ha recuperat un carregament extraordinari d'un vaixell fenici, que es troba dipositat en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena. Per la seva singularitat destaquen seixanta-sis exemplars de defenses i fragments de defensa d'elefant d'època fenícia, algunes d'elles amb inscripcions que documenten, per primera vegada, el comerç d'ivori en època fenícia a la Península Ibèrica.

El laboratori de conservació i restauració del museu ha continuat amb els treballs iniciats en l'esmentat conveni i actualment té, com una de les seves línies de treball, la conservació dels materials recuperats del mateix que es concreta en la implementació d'un programa de conservació que contempla actuacions ABANS, DURANT i DESPRÉS de la intervenció arqueològica subaquàtica.

La investigació realitzada en aquesta tesi doctoral té com a objectiu establir estratègies òptimes per a la conservació de l'ivori de procedència subaquàtica. Aquesta investigació neix de la necessitat de conservar aquestes defenses d'elefant, perquè són escassos els procediments de conservació coneguts per la seva escassa presència en els jaciments arqueològics.

En la investigació s'han tingut en compte diferents aspectes, com ara l'estudi de la composició i estructura jeràrquica de l'ivori, la comprensió de l'impacte dels factors d'alteració propis del medi subaquàtic, així com dels processos de deteriorament que generen. Tots aquests aspectes han aportat llum sobre els procediments de

conservació més adients, que responen a les especials característiques de l'ivori de procedència subaquàtica, en concordança amb els criteris deontològics de la conservació.

A través de la fase pràctica del treball de recerca hem caracteritzat l'ivori arqueològic negat per les aigües procedent del Bajo de la Campana que, per comparació amb ivori no degradat i l'estudi de les condicions de soterrament en el jaciment, ens ha permès definir l'estat de conservació, l'extensió de la seva degradació i com afecta a les propietats físico-mecàniques originals.

Perquè els tractaments d'assecatge i consolidació tradicionals no resulten efectius per a aquest tipus de material, hem aprofundit en la valoració de l'aplicabilitat a peces d'ivori arqueològic subaquàtic d'un procediment dissenyat inicialment per a altres disciplines, com és el procediment de la plastinació en medicina. L'estudi dut a terme ha assajat aquest procediment en l'ivori arqueològic negat per les aigües del Bajo de la Campana, demostrant-se una satisfactòria efectivitat, la qual cosa fa que aquest mètode constitueixi una possible alternativa a la conservació de l'ivori de procedència subaquàtica.

SUMMARY

This thesis has been conceived as an original research work due to the development of archaeological excavation at underwater site Bajo de la Campana, San Javier (Murcia), under the agreement signed between The Ministry of Culture of Spain and The Institute of Nautical Archaeology, Texas A&M University, throughout 2007-2011. As a result of these works an extraordinary cargo of a Phoenician shipwreck was recovered, which is deposited at The National Museum of Underwater Archaeology of Cartagena. They stand out for their uniqueness, sixty six Phoenician elephant tusks and tusks fragments, some with inscriptions. This find testify, for the first time, Phoenician ivory trade in the Iberian Peninsula.

The museum's conservation laboratory has continued the work begun with the agreement and currently has, as one of its main working lines, the conservation of Bajo de la Campana's Phoenician cargo, for which has been implemented a conservation program that provides actions before, during and after underwater archaeological excavation.

Due to the fact that not many conservation procedures are known, the research done as part of this thesis aims to establish the best strategies for waterlogged archaeological ivory conservation.

In this research different issues have been dealt with, such as the study of the composition and hierarchical structure of ivory, the impact of marine environment alteration factors as well as the deterioration processes it generates. These tasks have helped us to find appropriate conservation procedures suitable to waterlogged ivory special features, according to conservation ethical codes.

Through the practical phase of this research we have characterized waterlogged archaeological ivory from Bajo de la Campana, undegraded modern ivory and site

burial conditions, that have allowed us to define their conservation initial state, the extent of degradation and how it affects their original physical-mechanical properties. Since traditional drying and consolidation procedures are not effective for waterlogged archaeological ivory, we have worked with plastination procedure, a method borrowed from medicine. This study has tested this procedure on Bajo's waterlogged archaeological ivory and, as a result, the satisfactory effectiveness of this method has been demonstrated, becoming a suitable alternative to preserve ivory.

AGRADECIMIENTOS

La conservación de los materiales procedentes del pecio fenicio del Bajo de la Campana, entre los que se encuentran el magnífico conjunto de defensas de elefante objeto de este trabajo de investigación, se realiza en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena, dirigido por el Dr. Iván Negueruela Martínez. La recuperación y preservación del extraordinario cargamento de este pecio ha sido posible, gracias a los recursos de los que disponemos, el personal que ha colaborado en el proyecto de intervención arqueológica y la coordinación entre instituciones, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, *Institute of Nautical Archaeology* y la Dirección General de Cultura de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Este trabajo de investigación ha sido una realidad gracias a mis directoras de tesis, la Dra. Trinidad Pasés Oviedo y la Dra. Teresa Doménech Carbó. Sus trayectorias profesionales y su experiencia en conservación de bienes culturales han sido una inspiración y un modelo a seguir. Su confianza en el proyecto, su orientación, enseñanzas y consejos me han hecho crecer y disfrutar del camino recorrido. La permanente disponibilidad y su aliento me han hecho superar los momentos difíciles.

Quiero agradecer de forma especial la contribución al estudio analítico para esta tesis del Instituto Universitario de Conservación y Restauración de la Universitat Politècnica de València, bajo la dirección de la Dra. Teresa Doménech-Carbó. La conservación del patrimonio cultural comienza con el estudio de los materiales, y sólo cuando podemos comprender su naturaleza y la degradación que presentan, iniciamos el camino que lo hace posible.

La Dra. Laura Osete Cortina del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València, por su ayuda para la realización de cromatogramas.

El estudio analítico llevado a cabo en esta investigación ha sido financiado a través del proyecto “I+D+I MINECO” projects CTQ2011-28079-CO3-01 y 02 y del proyecto “I+D+I MINECO” CTQ2014-53736-C3-1-P y 2-P, co-financiado con fondos FEDER.

La autora desea agradecer la colaboración de D. Manuel Planes y el Dr. José Luis Moya, técnicos responsables del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

Debo dedicar un lugar destacado de mis agradecimientos a los directores de la intervención arqueológica del Bajo de la Campana 2007-2011, Juan Pinedo Reyes y Mark E. Polzer. Su trabajo durante todos estos años ha sido una inspiración. El amor a su profesión y la dedicación al proyecto han hecho posible que hayamos podido recuperar y conocer el cargamento de uno de los escasos ejemplos de pecios fenicios en el Mediterráneo. La confianza que siempre han demostrado en el trabajo que desarrollamos en el laboratorio de conservación del museo, su apoyo incondicional y la permanente disponibilidad, han sido de gran ayuda para mí.

Gracias a Wendy Van Duivenvoorde, el tiempo que compartimos, aunque breve, fue muy fructífero y gratificante, su experiencia y generosidad también han contribuido a esta investigación. Gracias igualmente a Annunziata Ponce, su dedicación al proyecto de intervención arqueológica, su ayuda constante y ánimo, han sido muy valiosas para todos nosotros.

Quiero expresar mi agradecimiento, de forma especial al Dr. Ian Godfrey, sin cuya experiencia y consejo permanente durante todos estos años, el trabajo con el marfil de procedencia subacuática hubiera sido muy difícil.

Ha sido inestimable también la contribución del Dr. Rafael Latorre Reviriego, el Dr. Octavio López Albors, José Albarracín López y el laboratorio de plastinación de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Murcia. La implicación en este proyecto de investigación, la generosidad que siempre me han mostrado compartiendo su

reconocida y dilatada experiencia, así como los recursos del laboratorio que dirigen, han hecho realidad una parte muy importante de la tesis.

Gracias a Margit Balles y BIODUR®, la eficacia y contribución a las experiencias con el procedimiento de la plastinación han sido reseñables.

También quiero agradecer al Dr. Isidro Ibarra Berrocal y la Dra. M^a Dolores Ojados González, del Servicio de Asistencia a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena, por su participación en el proyecto de investigación y el apoyo que siempre me han manifestado.

No puedo olvidar al Dr. Manuel Bethencourt Núñez, como profesional siempre comprometido en la conservación del patrimonio cultural subacuático, que me ha animado y facilitado el poder participar en el proyecto ARQUEOMONITOR, bajo su dirección, así como a Tomás Fernández Montblanc. Gracias por todo lo que hemos aprendido como alumnos y como profesionales.

El ejemplar de marfil contemporáneo no degradado ha sido cedido por la Autoridad Administrativa CITES de España, cuya coordinadora nacional es Dña. Mercedes Lasso Liceras, de la Subdirección General de Inspección, Certificación y Asistencia Técnica del Comercio Exterior, Dirección General de Comercio e Inversiones, Secretaría de Estado de Comercio del Ministerio de Economía y Competitividad.

Gracias al Dr. Guilles Chaumat de Arc NuclèArt y Florent Duval por compartir su experiencia en la conservación de materiales orgánicos saturados. A la Dra. Marie Albéric, por ofrecerme parte de su experiencia con el marfil, como también lo hicieron los doctores Paul Simpson y Attila Virág.

A Isabel Feijao, por su gran generosidad y disposición a intercambiar experiencias en la conservación de marfil de procedencia subacuática.

Al Dr. Alfonso Arribas Herrera, del Instituto Geológico y Minero de España, por su apoyo y contribución. Margarita Darder Colom y Pilar Aranda Gallego del Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC, por el interés mostrado y el intercambio de información. No quiero olvidar a Tara Grant, por haberme ayudado desde el principio con su experiencia y haberme orientado en los primeros pasos del trabajo de conservación con marfil.

Mi agradecimiento para la Dra. Dirce Marzoli, el Dr. Thomas Schumacher y el Dr. Arun Banerjee, por su interés y motivación en colaborar en el estudio del marfil del Bajo de la Campana.

A mis compañeros Abraham Ramírez Pernía, Manuel Vera Gómez y Pedro David Conesa, por su trabajo y apoyo constante.

A mis colegas y compañeros arqueólogos y conservadores-restauradores, he sido muy afortunada en compartir tiempo y proyectos con vosotros.

A mis amigos, siempre en mi corazón y juntos desde hace mucho tiempo, gracias por lo que hemos vivido y aprendido juntos, Mercedes, Trini, Fátima, Patricia, Rocío, Carmen, José, Manuel.

A mis familiares, siempre a mi lado, regalándome su apoyo incondicional y cariño.

Para finalizar, no puedo olvidar a los evaluadores externos y tribunal de esta tesis doctoral, Dr. Juan José Baeza Baeza (Universidad de Valencia Estudi General), Dra. Margarita Belinchón García (Museo de Ciencias Naturales de Valencia), Dra. María Jesús Mosquera Díaz (Universidad de Cádiz), Dra. Milagros Rosa Sala (Universidad de Murcia) y Dr. Juan Cayetano Valcárcel Andrés (Universitat Politècnica de València).

ÍNDICE DE SIGLAS

Patrimonio Cultural Subacuático, PCS

Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Subacuáticas, CNIAS

Museo Nacional de Arqueología Marítima, MNAM

Museo Nacional de Arqueología Subacuática, MNAS

Institute of Nautical Archaeology, INA

Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte, ICROA

Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, ESCRBC

European Confederation of Conservator-Restorers Organizations, ECCO

Conservation Committee of International Council of Museums, ICOM-CC

International Council of Monuments and Sites, ICOMOS

Hidroxiapatito, HAP

Fibras de colágeno mineralizadas, FCM

Microscopía óptica, MO

Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X, SEM-EDX

Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, FTIR

Difracción de rayos X, XDR

Cromatografía de gases-espectrometría de masas, GC-MS

Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo, FESEM

Índice de cristalinidad, IC

Fourier Self-Deconvolution, FSD

Reflectancia total atenuada, ATR

Fast recovery deuterated triglycine sulphate, FR-DTGS

Kilovoltio, kV

Miliamperio, mA

Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico, SEDIC

Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, SAIT

Universidad Politécnica de Cartagena, UPCT

Universitat Politècnica de València, UPV

Archaeological Preservation Research Laboratory de la Texas A&M University, APRL

Consorzio per lo sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, CSGI

Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora,

CITES

Centro de Arqueología Subacuática de Cataluña, CASC

Centro de Arqueología Subacuática de la Comunidad Valenciana, CASCV

Centro de Arqueología Subacuática de Andalucía, CAS

International Centre of Ivory Studies, INCENTIVS

Archaeological Bone Conservation, ArBoCo

Polietilenglicol, PEG

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las diferentes zonas marítimas, según la Convención de la UNESCO de 2001 sobre la protección del PCS (Convención de la UNESCO de 2001 sobre la protección del PCS, p. 14)

Figura 2. Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS (Convención de la UNESCO sobre la protección del PCS. Portada)

Figura 3. Libro verde del Plan Nacional del PCS

Figura 4. Equipo de buceo autónomo y clásico (Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 5. Sede del Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 6. Laboratorio de restauración del Centro de Arqueología Submarina de Cartagena de Investigaciones Arqueológicas Submarinas (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 7. Julio Mas documentando piezas recuperadas por miembros del Patronato (Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 8. Sede del Museo Nacional de Arqueología Marítima en el Dique de Navidad (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 9. Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena en su sede actual (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 10. Interior ARQVAtec, laboratorio de conservación y restauración del MNAS (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 11. Texto retroiluminado de la navegación en época fenicia. Exposición permanente del Museo Nacional de Arqueología Subacuática

Figura 12. Relieve de las puertas del Palacio de Salmanassar (Abdelhamid, 2009: 159)

Figura 13. Pecios fenicios en el Mediterráneo (Imagen tomada de Google Earth y modificada por la autora)

Figura 14. Pecio Tanit (Stager, 2005, p. 234, Fig. 1)

Figura 15. Restos de Mazarrón I *in situ*, disponible en *The Navis Project*: [En línea]. 22 abril 2015: <http://www2.rgzm.de/Navis/Home/NoFrames.htm>

Figura 16. Restos del pecio Mazarrón I, expuestos en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 17. Pecio Mazarrón II, conservado *in situ* (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 18. Excavación sistemática del cargamento del pecio Bajo de la Campana (Mark E. Polzer)

Figura 19. Situación del Bajo de la Campana, frente al Mar Menor, Murcia (Imagen tomada de Google Earth y modificada por la autora)

Figura 20. Polígono submarino de Cabo de Palos, según Julio Mas (Mas, 1985, p. 154, Fig. 1)

Figura 21. Dibujos del entorno de Isla Grosa y el Mar Menor al fondo. (Archivo de Julio Mas--64A2, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 22. Representación de Isla Grosa, islote del Farallón y la Laja en planta y alzado. (Archivo de Julio Mas-50C10, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 23. Cerámica fenicia recuperada en las intervenciones del Patronato en la década de los 70 (Roldán et al., 1995b, p. 53, Figs. 1-8)

Figura 24. Planos de prospección del Mar Menor y entorno de Isla Grosa, 1988 (Carta arqueológica, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 25. Difusión del proyecto Bajo de la Campana, disponible en en CER.ES: [En línea]. 24 abril 2015: <http://ceres.mcu.es/pages/SpecialSearch?Museo=ARQUANSMCAMPANA&Where=NSMCAMPANA>

Figura 26. Publicaciones trimestral y anual 2009 del *Institute of Nautical Archaeology* donde se presentan los trabajos realizados en el pecio del Bajo de la Campana desde 2007

Figura 27. Lingotes de estaño y galena de la campaña de 2008 (Mark E. Polzer)

Figura 28. Algunas de las defensas recuperadas en la campaña del año 2010 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 29. Algunos materiales fenicios significativos recuperados en el Proyecto de intervención arqueológica sobre el pecio del Bajo de la Campana 2007. (Mark E. Polzer)

Figura 30. Objetos manufacturados de cerámica de la campaña de 2011. De derecha a izquierda, botellita olearias SJBC_11_3117 y lámpara de aceite de cerámica de borde exvasado y dos picos SJBC_11_3030. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 31. Thymiaterion y brazo con flor de loto (Polzer, 2014: p. 236, cat. 128, nº de inventario SJBC_11_2932 y cat. 126, SJBC_08_0324)

Figura 32. 12 Peines de madera (*Buxus sp.*) de doble cara con decoración lineal incisa en el cuerpo central y fragmento de alabastro SJBC_11_3248 (Mark E. Polzer)

Figura 33. Pedestal de dolomía (Polzer, 2014: p. 236, cat. 125, nº de inventario SJBC_08_0324)

Figura 34. Empuñaduras de marfil con remaches metálicos, SJBC_09_1136, SJBC_11_2689 y soporte anular SJBC_11_2440 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 35. Ponderales de tipo cuboide (Polzer, 2014: p. 23, cat. 123 a-d, nº de inventario SJBC_11_3183, SJBC_11_3246, SJBC_3202, SJBC_11_3270) y piedra de afilar cilíndrica (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS, nº de inventario SJBC_11_3240.02)

Figura 36. Piezas extraídas por buceadores antes de la creación del Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena (Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 37. Área de trabajo del Bajo de la Campana, 2007-2011 (P. Bojakowski)

Figura 38. Distribución de materiales en la campaña de 2009, en el Bajo de la Campana (Mark E. Polzer)

Figura 39. Detalle de la inscripción sobre una defensa (Archivo fotográfico del MNAS, nº inventario 1529)

Figura 40. Detalle de la inscripción sobre una defensa (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS, nº de inventario SJBC_07_0210)

Figura 41. María Sanz tratando por primera vez las defensas de elefante del Bajo de la Campana donadas al museo (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 42. Visita de autoridades al Centro de Investigaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena, año 1980, en la que Julio Mas García muestra las defensas (Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 43. Ubicación de las defensas en la exposición permanente del MNAM, 1982-2006 (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 44. Detalle de los testigos colocados por los técnicos del Instituto de Patrimonio Cultural de España (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 45. Preparación de las defensas con personal de la empresa SIT para su traslado al IPCE (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 46. Detalle del embalaje individualizado de las defensas realizado por el personal de la empresa SIT para su traslado al IPCE (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 47. Imagen al microscopio electrónico de barrido de un agregado de piritita framboidal presente en las defensas del pecio Bajo de la Campana (IPCE)

Figura 48. Defensa con nº inv. 01540 antes del tratamiento de conservación-restauración en IPCE (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 49. Defensas de elefante del Bajo de la Campana en la exposición *LA MÉDITERRANÉE DES PHÈNICIENS, DE TYR À CARTHAGE*, en el *Institut du Monde Arabe*, de París, 2007 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 50. Defensas de elefante del Bajo de la Campana en la exposición *ASSYRIA TO IBERIA AT THE DAWN OF THE CLASSICAL AGE*, en el *Metropolitan Museum of Art* de Nueva York, 2014 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 51. Vitrina con una selección de materiales del Bajo de la Campana en la exposición *ASSYRIA TO IBERIA AT THE DAWN OF THE CLASSICAL AGE*, en el *Metropolitan Museum of Art* de Nueva York, 2014 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 52. Fuentes de suministro de marfil, elefante [En línea]. 1 agosto 2015: https://www.google.es/search?q=elefantes+africanos&hl=es&biw=1111&bih=655&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI7_Ouv9jkwIVQalUC h3iVAzB#imgrc=EUx4cq5gFVfTCM%3A), hipopótamo [En línea]. 1 agosto 2015: <http://deanimalia.com/rioslagosypantanoshipopotamo.html>, jabalí rugoso [En línea]. 1 agosto 2015: <http://www.faunatura.com/el-jabali-antecesor-del-cerdo-comun.html>

Figura 53. Fuentes de suministro de marfil, cachalote [En línea]. 1 agosto 2015: <http://www.blog.mcientifica.com.br/cachalote/>, narval [En línea]. 1 agosto 2015: <http://www.sciencepresse.qc.ca/blogue/2009/11/23/chant-licornes-mers>

Figura 54 .La batalla de Zama. Ilustración de Cornelis Cort (1567)

Figura 55. Dishekel cartaginés (s. III a. C.), disponible en catálogo online del Museo Arqueológico Nacional [En línea]. 5 agosto 2015: http://ceres.mcu.es/pages/Viewer?accion=4&Museo=MAN&AMuseo=MAN&Ninv=1993/67/1556&txt_id_imagen=5&txt_rotar=0&txt_contraste=0

Figura 56.—Comprando marfil en Brazzaville. Fotografía de los archivos del *Smithsonian National Museum of African Art* (Hornbeck, 2010, p. 10)

Figura 57. Evolución de los proboscídeos [En línea]. 2 agosto 2015: <http://www.sindioces.org/cienciaorigenes/charlesdarwin.html>

Figura 58. Arte Paleolítico. Venus Lespugue (Francia) [En línea]. 5 agosto 2015: https://www.google.es/search?q=Venus+Lespugue&es_sm=93&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI7OKC77qRxwIVJI7bCh3BSAjQ&biw=1243&bih=655#tbm=isch&q=Venus+lespugue+francia&imgrc=hZOshul-KJ_itM%3A) y Caballo de Les Espeluges, (Francia) [En línea]. 5 agosto 2015: <http://www.sculpture.prehistoire.culture.fr/sites/default/files/styles/zoom/public/96-006704.jpg?itok=ZY2fKchy>

Figura 59. Entrega de tributos sirios, detalle de la tumba de Rekhmire en Tebas. *Ivory and related materials: an illustrated guide*, (Krzyszowska, 1991, p. 14, Fig. 2)

Figura 60. Juego. Finales de la XII Dinastía-XIII Dinastía (ca. 1810-1710 B.C.), excavaciones Carter-Carnavon de 1910 en Tebas.

(<http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/543867?rpp=30&pg=10&ft=ivory&when=2000-1000+B.C.&pos=295>), 5 agosto 2015. *Metropolitan Museum of Art* de Nueva York

Figura 61. Joven nubio atacado por leona -marfil, oro, lapislázuli y cornalina, Nimrud s. VIII a.C., disponible en catálogo online del British Museum [En línea]. 5 agosto 2015:

https://www.britishmuseum.org/explore/online_tours/middle_east/agatha_christie_archaeology/ivory_plaque_of_a_lioness_devo.aspx

Figura 62. Plaquetas de marfil fenicias, disponibles en catálogo online del British Museum [En línea]. 5 agosto 2015:

http://www.britishmuseum.org/explore/online_tours/middle_east/agatha_christie_archaeology/openwork_ivory_panel_with_lion.aspx

Figura 63. Portada de libro con figuras de marfil (s.X), Constantinopla, disponible en catálogo online del Metropolitan Museum of Art [En línea]. 5 agosto 2015:

<http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/464306?rpp=30&pg=2&ft=ivory&pos=33> y Peine de doble cara con escenas de la historia de José (s.XVI), Flandes, disponible en catálogo online del Metropolitan Museum of Art [En línea]. 5 agosto 2015: <http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/464261?rpp=30&pg=1&ft=ivory+comb&pos=16>

Figura 64. Elefante africano y elefante asiático (*Elephants in the dust a rapid response assessment the african elephant crisis*, 2013, p. 24, Fig. 6 y p. 28, Fig.7)

Figura 65. Estructuras básicas de una defensa, según R. White. (Heckel, 2009, p. 75, Fig. 2)

Figura 66. Representación esquemática del movimiento de los procesos odontoblásticos y los túbulos dentinarios donde se alojan (Raubenheimer, 1999, p. 63, Fig. 5)

Figura 67. Tipos de fuerzas a las que se ve sometida una defensa [En línea]. 12 junio 2015:

<https://www.google.es/search?q=Figura+1:+Tipos+diferentes+de+for%C3%A7as+>

%C3%A0s+quais+os+materiais+podem+ser+impostos.+Adaptado+de+HALL+(2009)
.&es_sm=93&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI6fbm_7
_kxwIVArMUCh1vrgg2&biw=1111&bih=655#imgrc=cstO24shz7h5iM%3A

Figura 68. Diagrama jerárquico marfil de elefante de la macro a nano-escala inspirado Virág (2012), Su y Cui (1999) y Jantou-Morris et al. (2010). (Albéric, 2014, p. 28, Fig. 6)

Figura 69. Estructura jerárquica de los componentes estructurales del hueso y marfil. (Sadat-Shojai et al., 2013, p. 7592, Fig. 1)

Figura 70. Esquema de la conformación en triple hélice de la molécula de colágeno y disposición espacial de los agregados nanoscópicos de hidroxapatito que conforman el marfil. Propuesta de modelo de fibrillas de colágeno mineralizadas. Organización de los cristales de HAP en las moléculas de colágeno (Jantou et al., 2010, p. 5285, Fig. 12 a-c)

Figura 71. Estructura jerárquica de los componentes estructurales del hueso y marfil. (Sadat-Shojai et al., 2013, p. 7592, Fig. 1)

Figura 72. Dos tipos de disposición de las FCM (Weiner y Wagner 1998) (Albéric, 2014, p. 35, Fig. 11)

Figura 73. Organización de las fibras orgánicas en marfil de elefante propuestas por Su y Cui (1999) como explicación al patrón de Schreger (Albéric, 2014, p. 34, Fig. 6).

Figura 74. Red tridimensional de túbulos dentinarios en marfil de elefante propuestas por Espinoza y Mann, 1993 (a), Raubenheimer et al., 1998, 1999 (b), Locke, 2008 (c), Virág, 2012 (d), como explicación al patrón de Schreger (Albéric, 2014, p. 32, Fig. 9)

Figura 75. Detalle de estratos de crecimiento de la defensa con nº inv. SJBC_07_0212 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 76. Incremento de primer orden, b) de segundo orden, y c) de tercer orden en dientes de mamíferos. (CODRON, 2008, p. 129, Fig. 5.5)

Figura 77. Detalle del patrón de Schreger en sección transversal y longitudinal de la defensa con nº inv. SJBC_07_0212 y SJBC_09_1338.2 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 78. Mar Mediterráneo (Imagen tomada de Google Earth)

Figura 79. Flujos de corriente marina en el Mediterráneo a partir del modelo de la articulación del proyecto MIT/JPL: 'Estimación de la distribución y el Clima del Océano, Fase II o ECCO2'. (Giménez y Gomariz, 2012, p.19, Fig. 2)

Figura 80. Cuenca occidental del Mediterráneo y situación del entorno de Isla Grosa, frente al Mar Menor, en el litoral de la Región de Murcia (Imagen tomada de Google Earth)

Figura 81. Alineación de afloramientos de origen volcánico. (Mapa Geológico de la Comunidad de Murcia a escala 1:200.000), disponible en Cartografía Digital del IGME [En línea] .4 julio 2014: <http://www.igme.es/internet/cartografia/cartografia/regional.asp?mapa=murcia200>

Figura 82. Mapa topobatimétrico del litoral de la Región de Murcia. (Giménez y Gomariz, 2012, p.18, Fig. 1)

Figura 83. Medias mensuales de la salinidad en el entorno de Isla Grosa, desde julio de 2014 a-julio de 2015, disponible en Oceanografía de Puertos del Estado [En línea]. 22 julio 2015: <http://www.puertos.es/es-es/oceanografia/Paginas/portus.aspx>

Figura 84. Medias mensuales de la temperatura en el entorno de Isla Grosa, desde julio de 2014-a julio de 2015, disponible en Oceanografía de Puertos del Estado [En línea]. 22 julio 2015: <http://www.puertos.es/es-es/oceanografia/Paginas/portus.aspx>

Figura 85. Rosa de velocidad media del viento en Boya de Cabo de Palos, periodo 2014-2015, disponible en Oceanografía de Puertos del Estado [En línea] .22 julio 2015: http://calipso.puertos.es/tmp/d.html/VientoRos_14735.html

Figura 86. Fondo Tipo F1 con franja de fanerógamas (Cristina Eisman) disponible en Ecosistema marino de Región de Murcia digital [En línea]. 22 julio 2015: http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,2624&r=ReP-9358-DETALLE_REPORTAJESPADRE, 22 julio 2015)

Figura 87. Combinación de pH y Eh en la conservación de materiales orgánicos en un entorno subacuático (Campbell et al., 2011 en Simpson, 2011, p. 24, Fig. 1.1)

Figura 88. Área de trabajo del Bajo de la Campana. (Mark E. Polzer)

Figura 89. Topobatimetría del área de trabajo del yacimiento del Bajo de la Campana, (Pinedo, Polzer 2008, p. 7, Fig. 3)

Figura 90. Detalle de la erosión superficial sobre la defensa con nº de inventario SJBC_07_0211 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 91. Imágenes SEM de la muestra con nº de inventario SJBC_11_2471_6. Izquierda Túbulos dentinarios con inclusiones de material de textura amorfa. Derecha: Procesos de alteración sobre el cementum en contacto con medio subacuático

Figura 92. Campaña arqueológica 2008, Defensas de elefante del Bajo de la Campana, en un lecho marino sedimentario combinado con fragmentos rocosos, guijarros, y desprendimientos rocosos de mayor tamaño del propio Bajo. (Mark E. Polzer)

Figura 93. Campaña arqueológica 2008, Defensas de elefante del Bajo de la Campana, en un lecho marino sedimentario (Mark E. Polzer)

Figura 94. Depósito de sedimento en la defensa con nº de inventario SJBC_10_1927 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 95. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1925, recuperada sin fragmentar (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 96. Defensa con nº de inventario SJBC_09_0920, fragmentada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 97. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1929, con importantes depósitos calcáreos superficiales (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 98. Defensa con nº de inventario SJBC_11_3205, con importantes depósitos calcáreos superficiales, muy afectada por la acción de macro y microorganismos (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 99. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_10_1929 y SJBC_08_0492, con importantes fisuras y grietas (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 100. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_09_0920 y SJBC_09_0921, con fisuras y grietas longitudinales (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 101. Defensa con nº de inventario SJBC_08_0622, con manchas superficiales (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 102. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_10_1928 y SJBC_09_1356, con manchas superficiales. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 103. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_07_0210, con manchas superficiales de alquitrán (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 104. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_07_0212, con productos neoformados entre estratos y anillos de crecimiento (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 105. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_10_1752.2, con productos neoformados entre estratos y anillos de crecimiento (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 106. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_08_0697, con algas y raíces (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 107. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_08_0441, en la que se aprecia micro canales realizados por microorganismos (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 108. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_11_2161, en la que se aprecia las estructuras calcáreas formadas o asentadas en la superficie de la defensa (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 109. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_08_0697, en la que se aprecian los daños causados por la *Litophaga litophaga* (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 110. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_08_0697, en la que se aprecian los daños causados por la *Litophaga litophaga* (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 111. Vista del perfil transversal de la sección de defensa arqueológica. Las flechas indican los puntos de extracción de muestras: a) cara anterior; b) cara posterior (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 112. Sección de defensa moderna. Las flechas indican los puntos de extracción de muestras (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 113. Detalle del *cementum* de una muestra extraída de la sección de defensa arqueológica

Figura 114. Izquierda. Detalle del aspecto de la dentina en la interfase con el *cementum* en la sección de defensa arqueológica. Se observa gran número de microcristales de neoformación de color pardo-negro ocluidos en los intersticios de la matriz inorgánica de hidroxapatito de calcio. Centro. Perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa de la sección de defensa arqueológica: D (dentina); DI (dentina con inclusiones); C (*cementum*). Derecha. Perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa de la sección de defensa arqueológica: D (dentina); DP (dentina con inclusiones piritosas); DF (dentina con inclusiones ferrosas); C (*cementum*)

Figura 115. Detalle del *cementum* (C), dentina en la unión con el *cementum* (DCJ) y dentina (D) de la sección de defensa arqueológica

Figura 116. A- Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados del perfil radial de la dentina (zona interna) de la sección de defensa moderna. B- *Cementum* (superficie externa) de la sección de defensa moderna. C- Perfil radial de la dentina (zona interna) de la sección de defensa arqueológica. D- *Cementum* (superficie externa) de la sección de defensa arqueológica

Figura 117. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados del perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la sección de defensa arqueológica

Figura 118. c.- espectro de rayos X obtenido en un grano de cuarzo; d.- espectro de rayos X obtenido en un grano de calcita

Figura 119. a.- Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados del perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la sección de defensa arqueológica; b.- espectro de rayos X obtenido en un grano de pirita

Figura 120. Imagen en electrones retrodispersados y mapas de distribución de señal de rayos X de los elementos S, Ca, P y Fe obtenido en una muestra extraída del *cementum* de la sección de defensa arqueológica

Figura 121. a.- Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la sección transversal de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la sección de defensa arqueológica mostrando microcristales de composición no-estequiométrica empobrecidos en azufre; b.- espectro de rayos X

Figura 122. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la-sección de defensa arqueológica mostrando microcristales de hidroxiapatito de calcio de composición no-estequiométrica enriquecidos en Na, Mg y Si. La segunda flecha indica el punto de la matriz de hidroxiapatito donde se ha efectuado el microanálisis de rayos X puntual

Figura 123. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra DA

Figura 124. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra CAI

Figura 125. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra CAO

Figura 126. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra DM

Figura 127. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra CM

Figura 128. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra DA. *Error residual: 0,009*. $\beta 1$: β -sheet intermolecular; $\beta 2$: β -sheet intramolecular; rc: random coil; α : α -helix; t: turns

Figura 129. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra CAI

Figura 130. Figura 6.2.4.2-3.-Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra CAO

Figura 131. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra DM

Figura 132. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra CM. *Error residual: 0,005*. $\beta 1$: β -sheet intermolecular; $\beta 2$: β -sheet intramolecular; rc: random coil; α : α -helix; t: turns

Figura 133. Razón de área de banda carbonato $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ /fosfato ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$) obtenidas mediante espectroscopía FTIR vs índice de cristalinidad obtenido mediante XRD

Figura 134. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DA. *Error residual: 0,02*

Figura 135. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAI. *Error residual: 0,012*

Figura 136. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAO. *Error residual: 0,02*

Figura 137. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DM. *Error residual: 0,03*

Figura 138. Banda ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$) original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CM. *Error residual: 0,012*

Figura 139. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ en la muestra CAO con las alturas de banda mediante las que se ha calculado el IRSF

Figura 140. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DA. *Error residual: 0,013*

Figura 141. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAI. *Error residual: 0,02*

Figura 142. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAO. *Error residual: 0,04*

Figura 143. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DM. *Error residual: 0,04*

Figura 144. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CM. *Error residual: 0,02*

Figura 145. Representación gráfica de las cantidades relativas de $\text{R}(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{apatítico}}$ obtenidos a partir del tratamiento de la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ mediante *curve fitting* en las muestras de defensa arqueológica frente a los índices de cristalinidad obtenidos mediante XRD. Coeficiente de regresión lineal r: 0,92

Figura 146. Representación gráfica de las cantidades relativas de $\text{R}(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{no apatítico}}$ obtenidos a partir del tratamiento de la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ mediante *curve fitting* en las muestras de defensa arqueológica frente a los índices de cristalinidad obtenidos mediante XRD. Coeficiente de regresión lineal r: 0,9981

Figura 147. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra DA. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina

Figura 148. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra CA. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico: OHPro

Figura 149. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra DM. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico: OHPro:

Figura 150. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra CM. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico: OHPr

Figura 151. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra DV. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico: OH

Figura 152. Diagrama de componentes principales obtenido a partir de los valores de composición de los amino ácidos identificados en el conjunto de muestras de marfil estudiadas (% calculados a partir de los valores de área de pico cromatográfico normalizados)

Figura 153. Diagrama de componentes principales mostrando el diferente nivel de contribución de cada uno de los amino ácidos en el proceso de discriminación

Figura 154. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra DA. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: Monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Chol: oleato de colestilo

Figura 155. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra CA. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: Monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Chol: oleato de colestilo

Figura 156. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra DM. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Olechol: oleato de colestilo

Figura 157. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra CM. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Olechol: oleato de colestilo

Figura 158. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra DV. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Olechol: oleato de colestilo

Figura 159. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1925 y reserva de sedimentos en el momento de su llegada al laboratorio del museo (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 160. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1961 y reserva de sedimentos en el momento de su llegada al laboratorio del museo (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 161. Imagen en electrones retrodispersados del sedimento A

Figura 162. Imagen en electrones retrodispersados del sedimento B

Figura 163. Imagen en electrones retrodispersados de partícula de pirita framboidal hallada en el sedimento A

Figura 164. Espectro IR del sedimento A

Figura 165. Espectro IR del sedimento B

Figura 166. Extracción de defensas de elefante de la fragata Fredensborg del s.XVIII. Tromøy, Noruega (Delgado, 1997, p. 165)

Figura 167. Recuperación de las defensas del yacimiento de *Les Poulins* s. XVIII (Albéric, 2014, p. 83, Fig. 35b)

Figura 168. Recuperación de las defensas del yacimiento Baia da Horta s. XVIII (Bettencourt y Carvalho, 2010, p. 147, Fig. 6)

Figura 169. María Sanz (segunda por la izquierda), Julio Mas (segundo por la derecha, y colaboradores con tres de las trece primeras defensas del Bajo de la Campana, después de los tratamientos de conservación (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 170. Fragmentos de defensas de elefante recuperados del pecio Uluburun (s.XIV a.C.) expuestos en Bodrum [En línea]. 22 abril 2015: https://commons.wikimedia.org/wiki/Shipwreck_from_Uluburun?uselang=de#/media/File:Uluburun12.jpg

Figura 171. Una defensa de Faial, antes y después del secado con disolventes (Isabel Feijão)

Figura 172. Secciones plastinadas del trabajo de investigación de Godfrey, de izquierda a derecha, métodos de von Hagens y del *Archaeological Preservation Research Laboratory* de la Texas A&M University (Godfrey et al., 2012, p. 637, Fig. 2b, d).

Figura 173. Preparación de equipos antes de cada inmersión (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 174. Preparación de materiales necesarios para la recuperación de las defensas in situ (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 175. Vendaje de defensas antes de subir a la superficie (Mark E. Polzer)

Figura 176. Vendaje de defensas antes de subir a la superficie (Mark E. Polzer)

Figura 177. Vendaje de defensas antes de subir a la superficie (Mark E. Polzer)

Figura 178. Elevación gradual de una defensa en un soporte rígido (Mark E. Polzer)

Figura 179. Traslado de defensas y fragmentos de defensa del yacimiento al museo. Las piezas se mantienen húmedas y protegidas de la luz (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 180. Las defensas en el laboratorio se sumergen de nuevo en agua de mar para adicionar de forma progresiva agua dulce (Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 181. Desengasado y limpieza de sedimentos y materia orgánica (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 182. Documentación de las piezas en el momento de ingreso en los laboratorios (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 183. Planimetría del área de trabajo y distribución de materiales del yacimiento del Bajo de la Campana, año 2009 (Mark E. Polzer)

Figura 184. Gráfica de la evolución de eliminación de sales solubles de las defensas de elefante del Bajo de la Campana, año 2010

Figura 185. Limpieza mecánica de restos deposicionales y de origen biológico (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 186. Antes y después de la limpieza mecánica de los fragmentos de defensa con nº de inventario SJBC_09_1357 y SJBC_09_1416 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 187. Módulo de catalogación de DOMUS con las pestañas de Identificación, Descripción/Clasificación y Datos administrativos cumplimentados. El módulo de conservación está vinculado a cada nº de inventario. (Catálogo museográfico, DOMUS, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 188. Módulo de conservación cumplimentado. (Catálogo museográfico, DOMUS, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Figura 189. Mapa de daños sobre una defensa, realizada con LEADtools, Catálogo museográfico, DOMUS, Museo Nacional de Arqueología Subacuática. Imagen modificada por la autora

Figura 190. Difusión de la colección permanente del Museo Nacional de Arqueología Subacuática, disponible en CER.ES [En línea]. 3 agosto 2015: http://museoarqua.mcu.es/museo/coleccion/acceso_catalogo/

Figura 191. Acceso a las colecciones de los museos estatales, disponible en CER.ES [En línea]. 3 agosto 2015: <http://ceres.mcu.es/pages/AdvancedSearchUnion?Museo=ARQUA>

Figura 192. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_2471, seleccionado para la fase experimental (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 193. Corte en secciones del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 194. Sección SJBC_11_2471_6 para caracterización (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 195. De izquierda a derecha, secciones SJBC_11_2471_4 y SJBC_11_2471_3 seleccionadas para experimentación (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 196. . Ejemplar cedido por la Autoridad administrativa CITES España (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 197. Secciones tomadas del ejemplar cedido por la Autoridad administrativa Cites España, con fines de investigación (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 198. Secciones de marfil moderno no degradado y marfil arqueológico (SJBC_11_2471_6) para caracterización inicial (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 199. Sección SJBC_11_2471_3 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 200. ARQVAtec, laboratorio de conservación del Museo Nacional de Arqueología Subacuática (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 201. Gráfica de temperatura y humedad relativa en ARQVAtec, durante la fase de secado de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 202. Evolución del secado de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471, aparición de las primeras fisuras (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 203. Evolución del secado de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 204. Final del proceso de secado sin tratamiento de la sección de marfil arqueológico SJBC_11_2471_3 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 205. Detalle del colapso de la sección de marfil arqueológico 3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 206. Evolución del secado sin control y pérdida de peso de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Gráfica realizada por la autora)

Figura 207. Secuencia de los daños observados durante la fase de secado de la sección de marfil arqueológico Evolución del secado sin control y pérdida de peso de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 208. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 209. Evolución del secado con HR controlada y pérdida de peso del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Gráfica realizada por la autora)

Figura 210. Evolución del secado con HR controlada y pérdida de peso del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 211. Imágenes antes y después del secado del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 212. Imágenes antes y después del secado del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 213. Imágenes antes y después del secado del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 214. Imagen del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 después del secado (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 215. Sección con nº de inventario SJBC_11_2471_4 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 216. Sección SJBC_11_2471_4 durante la deshidratación en acetona (Laboratorio de Plastinación, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia)

Figura 217. Sección SJBC_11_2471_4 durante la fase de impregnación a temperatura ambiente (Laboratorio de Plastinación, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia)

Figura 218. Sección SJBC_11_2471_4 impregnada (izquierda) y durante la fase de curado (derecha) (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 219. Escáner 3D del el Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico, del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 220. . Medición con calibre de la Longitud 1 y 2 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 34, Imágenes_012 y 013)

Figura 221. Medición con calibre de la Longitud 3 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 y posicionamiento antes de realizar las tomas de digitalización mediante macro con mesa giratoria (Ojados, 2015, p. 34, Imágen_014 y p. 33, Imágen_008)

Figura 222. (Izquierda) Malla de una cara, obtenida en RapidForm a través de la nube de puntos adquirida con el escáner COMET5 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 35, Imágen_029 y p. 36, Imágen_020)

Figura 223. Fotografía de la nube de puntos obtenida con el escáner COMET5 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 36, Imágen_017)

Figura 224. Incremento del tamaño de una fisura longitudinal de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4, sin que llegue a separarse o fracturar (Ojados, 2015, p. 43, Imágen_024 y _023)

Figura 225. Detalle de la medición de la fisura longitudinal de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 6, Fig. 5)

Figura 226. (Izquierda)Sección de marfil arqueológico anegado SJBC11-2471-4 antes de la plastinación. (Derecha) Fisura transversal de la sección de marfil arqueológico

SJBC11-2471-4 producida durante la fase de deshidratación, previa a la plastinación (Ojados, 2015, p. 12, Fig. 11 y p. 13, Fig. 12)

Figura 227. (Izquierda) Sección de marfil arqueológico anegado SJBC11-2471-4 antes de la plastinación. (Derecha) Sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 plastinado durante la fase de curado) (Ojados, 2015, p. 2, Figs. 18 y 19)

Figura 228. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 229. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 plastinada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 230. Detalle de la eliminación mecánica del polímero en superficie del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 plastinada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 231. Eliminación mecánica del polímero en superficie del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980. La línea central divide la zona izquierda, todavía con polímero en superficie, de la derecha, en la que hemos eliminado polímeros y parte de la superficie original (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 232. Prueba de rayado sobre el polímero en superficie para su eliminación mecánica, fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 233. Eliminación mecánica del polímero en superficie con escalpelo (derecha) y algodón (izquierda, sector inferior). En este último caso, el resultado es muy bueno y la superficie original no sufre ningún daño. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 234. Resultado final del fragmento de defensa SJBC_11_2980, plastinado, una vez eliminado el estrato de polímero superficial. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 235. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 236. . Burbujeo, que indica la salida de la acetona, durante la impregnación de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Laboratorio de Plastinación, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia)

Figura 237. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 plastinada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 238. Antes y después de la eliminación mecánica del polímero en superficie de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 239. Antes y después de la eliminación mecánica del polímero en superficie de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 240. Antes y después de la eliminación mecánica del polímero en superficie de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Figura 241. Esquema de muestras y ensayos efectuados para el control de la eficiencia del tratamiento de plastinación

Figura 242. Probetas extraídas para el estudio del cambio cromático sufrido tras la aplicación de tratamientos de envejecimiento acelerado. Las posiciones 1-3 corresponden a los puntos de extracción de muestras para evaluación de la eficiencia en profundidad y en las diferentes zonas de la defensa de la penetración del consolidante

Figura 243. Espectro de absorción IR del plastinante S15

Figura 244. Espectro de absorción IR del plastinante S15. Detalle de las región de grupos metilo y metileno con presencia de nuevas bandas asociadas a grupos CH₂ (2922 y 2851 cm⁻¹) y región de grupo carbonilo con banda a 1738 cm⁻¹ y a 1581 cm⁻¹ que se asocian a grupos éster y metal-carboxilato

Figura 245 . Estructura del dimetilpolisiloxano y del dilaurato de estaño dibutilo

Figura 246. Espectros de absorción IR del polímero de silicona S15: sin tratamiento de envejecimiento acelerado (negro), sometida a 4 h de envejecimiento térmico (línea roja), sometida a 50 h de envejecimiento térmico (línea fucsia), sometida a

500 h de envejecimiento térmico (línea azul). Detalle de las bandas asociadas a los grupos metilo a 2962 y 2906 cm^{-1}

Figura 247. Serie de muestras de polímero de silicona S15 sin tratar (línea negra) y sometidas a envejecimiento térmico durante 50 h (línea roja) y 500 h (línea azul). Detalle de las región de grupos metilo y metileno con presencia de nuevas bandas asociadas a grupos CH_2 (2922 y 2851 cm^{-1}) y región de grupo carbonilo con banda a 1738 cm^{-1} y a 1581 cm^{-1} que se asocian a grupos éster y metal-carboxilato. Se observa cómo, a consecuencia del tratamiento de envejecimiento artificial, hay una reducción de la intensidad de dichas bandas

Figura 248. Espectros de absorción IR del polímero de silicona S15: sin tratamiento de envejecimiento acelerado (negro), sometida a 4 h de envejecimiento por irradiación con luz UV (línea roja), sometida a 50 h de irradiación (línea fucsia), sometida a 500 h de irradiación (línea azul)

Figura 249. Espectros de absorción IR del polímero de silicona S15: sin tratamiento de envejecimiento acelerado (negro), sometida a 1 ciclo de envejecimiento en atmósfera saturada en SO_2 (línea roja), sometida a 2 ciclos de envejecimiento en atmósfera saturada en SO_2 (línea azul)

Figura 250. Espectro de reflectancia del plastinante S15. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

Figura 251. Curvas de reflectancia de las películas de polímero de silicona sin envejecer y envejecidas mediante tratamiento térmico. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

Figura 252. Curvas de reflectancia de las películas de polímero de silicona sin envejecer y envejecidas mediante irradiación con luz UV. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

Figura 253. Curvas de reflectancia de las películas de polímero de silicona sin envejecer y envejecidas mediante exposición a atmósfera contaminada con dióxido de azufre. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

Figura 254. Detalle de la superficie de la sección de defensa de elefante plastinada en la capa externa de *cementum*

Figura 255. Detalle de la superficie de la sección de defensa de elefante plastinada en la capa externa de dentina

Figura 256. Detalle de la superficie transversal de la sección de defensa de elefante plastinada. Se observa la junta de unión entre cemento y dentina que aún conserva los materiales piritosos. En la dentina se reconocen las líneas de Schreger

Figura 257. Detalle de la superficie transversal de la sección de defensa de elefante plastinada. Se observa que el polímero de silicona S15 ha penetrado de forma desigual en el interior de la defensa

Figura 258. Imagen en electrones secundarios de la superficie exterior del *cementum*

Figura 259. Imagen en electrones secundarios de la superficie externa de la dentina con tonalidad oscura

Figura 260. Detalle de la dentina en la junta de unión con el *cementum*. Se aprecian partículas de neoformación en el interior de los espacios intersticiales de la matriz microapatítica

Figura 261. Detalle de la dentina en la zona impregnada por el polímero de silicona S15. Se aprecian morfologías tubulares características de la materia dentinal

Figura 262. Detalle de la dentina en la zona aparentemente menos impregnada por el polímero de silicona S15. Se aprecian morfologías tubulares características de la materia dentinal

Figura 263. Espectros IR de polímero de silicona S15 (línea roja), dentina sin plastinar (línea azul), *cementum* plastinado (línea negra) y dentina plastinada (línea gris)

Figura 264. Probetas extraídas para el estudio del cambio cromático sufrido tras la aplicación de tratamientos de envejecimiento acelerado. Las posiciones 1-3 corresponden a los puntos de extracción de muestras para evaluación de la eficiencia en profundidad y en las diferentes zonas de la defensa de la penetración del consolidante

Figura 265. Espectros IR en muestras de dentina tomadas a diferente profundidad en la sección de defensa consolidada. Punto de muestreo en superficie (línea negra) (punto 1 en figura 264) y punto de muestreo a 1,5 cm de profundidad (línea roja) (punto 2 en figura 264)

Figura 266. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar

Figura 267. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar antes y después del tratamiento térmico durante 500 h

Figura 268. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar antes y después del tratamiento por irradiación con luz UV durante 250 h

Figura 269. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar antes y después del tratamiento por exposición a atmósfera contaminada con dióxido de azufre durante 2 ciclos

Figura 270. Curvas de reflectancia del marfil consolidado

Figura 271. Curvas de reflectancia del marfil consolidado y sin consolidar

Figura 272. Curvas de reflectancia del marfil consolidado antes y después del tratamiento térmico durante 500 h

Figura 273. Curvas de reflectancia del marfil consolidado antes y después del tratamiento por irradiación con luz UV durante 250 h

Figura 274. Curvas de reflectancia del marfil consolidado antes y después del tratamiento por exposición a atmósfera contaminada con dióxido de azufre durante 2 ciclos

Figura 275. Dos de las muestras de marfil moderno no degradado, procedente de un decomiso y cedido por la autoridad administrativa CITES España, aportadas por el MNAS (Imagen tomada por la autora, archivo fotográfico del MNAS)

Figura 276. Colocación de las muestras de marfil moderno no degradado en el pecio S.M.I. *Bucentaure* por Tomás Fernández Montblanc (ARQUEOMONITOR)

Figura 277. Datos de las muestras de marfil y su ubicación en el yacimiento

Figura 278. Muestras de marfil colocadas en los bastidores del yacimiento S.M.I. *Bucentaure*

Figura 279. Muestras de marfil recogidas un año después de ser colocadas en el yacimiento S.M.I. *Bucentaure*

Figura 280. Espectro de rayos X obtenido en un área microscópica en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Sn, Fe, Zn, Cu y Pb

Figura 281. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica en el que se identifica diversos metales tales como Cu y Zn

Figura 282. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Cd, Zn y Fe

Figura 283. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como V y Fe

Figura 284. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como V y Fe

Figura 285. Espectro de rayos X obtenido en un área microscópica en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Mn y Fe

Figura 286. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Mn, Fe, Cu, Zn y Pb

Figura 287. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica Ag

Figura 288. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica Fe

Figura 289. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica pirita

Figura 290. Espectro de rayos X obtenido de un área microscópica en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica Sr

Figura 291. Difractograma de la muestra de *cementum* extraída de la sección de defensa de elefante del Bajo de la Campana

Figura 292. Difractograma de la muestra en la interfase dentina-*cementum* extraída de la sección de defensa de elefante del Bajo de la Campana

Figura 293. Difractograma de la muestra de dentina extraída de la sección de defensa de elefante del Bajo de la Campana

Figura 294. Difractograma de la muestra de dentina extraída de la sección de defensa de elefante moderno

Figura 295. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DA. Error residual: 0,004

Figura 296. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAI. Error residual: 0,006.

Figura 297. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAO. Error residual: 0,005

Figura 298. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DM. Error residual: 0,16

Figura 299. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CM. Error residual: 0,007

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores medios de dureza y rigidez en marfil de elefante, cornamenta y hueso reportados por varios autores (Albéric, 2014, p. 47, Tabla 2)	145
Tabla 2. Variabilidad del ángulo de Schreger exterior en función de la taxa Proboscidea (Palombo y Villa, 2001)	208
Tabla 3. Valores medios (Vm) y su correspondiente desviación standard (Ds) de los contenidos (expresados en % en masa) en los diferentes elementos presentes en distintas zonas de las secciones de defensas arqueológica y moderna. Los valores de composición han sido sometidos a un proceso de normalización (<i>row scaling</i>)	212
Tabla 4. Valores teóricos y valores promedio experimentales de la razón estequiométrica Ca/P obtenidos en las diferentes muestras analizadas	220
Tabla 5. Valores experimentales de composición elemental obtenidos mediante análisis puntual con SEM-EDX en la matriz de bioapatito y en un grano formado por recristalización en el <i>cementum</i>	222
Tabla 6. Índices de cristalinidad (IC) obtenidos en las diferentes muestras analizadas	224
Tabla 7.	228
Tabla 8. Composición porcentual de las diferentes estructuras secundarias adoptadas por el material proteico presente en las muestras de defensa	233
Tabla 9. Composición porcentual de carbonatos tipo A y B hallada en las muestras de defensa estudiadas.....	238
Tabla 10. Razones de área de banda de colágeno y carbonato referidas a iones fosfato	239
Tabla 11. Razones de área de bandas individuales obtenidas en la banda n3(PO43) a partir del tratamiento de <i>curve fitting</i>	245
Tabla 12. Valores de IRSF obtenidos en la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ para el conjunto de muestras de defensa analizadas	247

Tabla 13. Intervalos establecidos dentro de la banda v4 (PO43-) asociados a especies iónicas constituyentes de la estructura de hidroxiapatito	248
Tabla 14. Cantidad relativa de especies iónicas presentes en la estructura de hidroxiapatito de las defensas en estudio	252
Tabla 15. Razón de áreas de pico cromatográfico relativo a la alanina correspondiente al conjunto de amino ácidos obtenidos a partir de la hidrólisis de la materia orgánica aun presente en las muestras de defensas arqueológica, moderno y en la muestra de referencia de hueso bovino. DA: dentina arqueológica; CA: <i>cementum</i> arqueológico; DM: dentina moderna; CM: <i>cementum</i> moderno; CV: hueso bovino	259
Tabla 16. Porcentaje normalizado de áreas de pico cromatográfico correspondientes al conjunto de compuestos lipídicos identificados en las defensas en estudio y en hueso bovino utilizado como material de referencia de colágeno fresco.....	265
Tabla 17. Composición química de los sedimentos del fondo marino de Bajo de la Campana.....	275
Tabla 18. Composición en especies minerales de los sedimentos del fondo marino de Bajo de la Campana.....	276
Tabla 19. Composición en sales solubles del sedimento A del fondo marino de Bajo de la Campana	276
Tabla 20. Baños de transición agua de mar / agua de red / agua desionizada para piezas de procedencia subacuática.....	313
Tabla 21. Deshidratación de la sección con nº de inventario SJBC_11_2471_4.....	347
Tabla 22. Impregnación de la sección de marfil arqueológico SJBC_11_2471_4	349
Tabla 23. Deshidratación del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980	358
Tabla 24. Impregnación del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980	359
Tabla 25. Deshidratación de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926	365
Tabla 26. Impregnación de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926	366

Tabla 27. Cambio cromático del polímero de silicona S15 tras ser sometida a diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado.....	392
Tabla 28. Valores del módulo elástico reducido (REM) y desviación estándar de las medidas efectuadas en tres diferentes muestras de una misma película de polímero de silicona S15	393
Tabla 29. Bandas IR de bioapatito y de polímero de silicona S15 seleccionadas para el cálculo de razones da área de banda	406
Tabla 30. Valores de razón de área de banda IR obtenidos en muestras de la sección de defensa consolidada con polímero de silicona S15	406
Tabla 31. Cambio cromático del marfil original tras el proceso de plastinación	414
Tabla 32. Cambio cromático del marfil original sin plastinar tras ser sometido a los diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado	415
Tabla 33. Cambio cromático del marfil plastinado tras ser sometido a los diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado.....	417

ÍNDICE

RESUMEN.....	5
RESUM.....	7
SUMMARY.....	9
AGRADECIMIENTOS.....	11
ÍNDICE DE SIGLAS.....	15
ÍNDICE DE FIGURAS.....	17
ÍNDICE DE TABLAS.....	44
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	47
INTRODUCCIÓN.....	54
MARCO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN	
Capítulo 1 Patrimonio Cultural Subacuático. Normativa e Instituciones	60
1.1. Normativa del Patrimonio Cultural Subacuático.....	60
1.1.1. La Constitución española de 1978.....	60
1.1.2. La ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español	62
1.1.3. La ley 4/2007, de 16 de marzo, de Patrimonio Cultural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.....	63
1.1.4. La Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del Patrimonio Cultural Subacuático y su Anexo.	64
1.1.5. Plan Nacional de protección del Patrimonio Cultural Subacuático español	67
1.1.6. El Libro verde del Plan Nacional de Protección del Patrimonio Cultural Subacuático español.....	69
1.2. El Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas para la Provincia Marítima de Cartagena y el Museo Nacional de Arqueología Subacuática	70

Capítulo 2	Los fenicios en el Mediterráneo	78
2.1.	Pecios fenicios en el Mediterráneo	80
2.1.1.	Tanit y Elissa, Israel (siglo VIII a.C.)	81
2.1.2.	Mazarrón I y II, Mazarrón, Murcia, España (siglo VII a.C.)	82
2.1.3.	Bajo de la Campana, San Javier, Murcia, España (siglo VII-VI a.C.)	85
2.2.	Presencia fenicia en el litoral de la Región de Murcia.....	86
2.3.	El yacimiento subacuático del Bajo de la Campana	87
2.3.1.	Intervenciones arqueológicas en el yacimiento subacuático del Bajo de la Campana, estudio de materiales y publicaciones.	89
2.3.2.	Descripción del cargamento del pecio fenicio del Bajo de la Campana, intervención arqueológica 2007-2011	98
2.3.3.	Las defensas de elefante del pecio fenicio del Bajo de la Campana. Estudio y epigrafía.....	106
2.3.3.1.	Epigrafía	110
2.3.3.2.	Problemas de conservación de las 13 primeras defensas. Evolución del estado de conservación desde las primeras actuaciones hasta la actualidad	112
2.3.3.3.	Préstamo de defensas de elefante del Bajo de la Campana a exposiciones temporales	122
Capítulo 3	El marfil.....	124
3.1.	Principales fuentes de suministro	125
3.2.	Taxonomía	130
3.2.1.	Filogenia: origen y evolución de las especies.....	131
3.3.	El marfil en la historia. Uso y aplicaciones	132
3.4.	Estructuras básicas de una defensa de elefante	139
3.4.1.	Formación y crecimiento	142
3.4.2.	Funciones y propiedades mecánicas	144
3.4.3.	Composición y configuración de los componentes estructurales del marfil	146

3.4.3.1. Componentes químicos. Moléculas de colágeno y cristales de hidroxiapatito	146
3.4.3.2. Nanoescala. Fibrillas de colágeno mineralizadas	147
3.4.3.3. Microescala. Fibras de colágeno mineralizadas y túbulos dentinarios 149	
3.4.3.4. Macroescala. Líneas de crecimiento y patrón de Schreger.....	153
Capítulo 4 El medio subacuático.....	157
4.1. El medio subacuático. El medio marino. Conceptos generales	157
4.2. El Mediterráneo.....	158
4.2.1. Litoral de la Región de Murcia. El entorno de Isla Grosa	160
4.3. FACTORES DE ALTERACIÓN DEL MEDIO MARINO	167
4.3.1. Anegación	168
4.3.2. Efecto de la composición química del agua de mar. Salinidad o fuerza iónica	169
4.3.2.1. Sales solubles e insolubles	170
4.3.2.2. Compuestos de hierro	170
4.3.2.3. Gases.....	171
4.3.3. pH / Eh	171
4.3.4. Incidencia de la luz solar.....	172
4.3.5. Entornos sedimentarios o reductores.....	173
4.3.6. Hidrodinamismo	175
4.3.7. Factor antrópico	175
4.4. Factores de alteración del Bajo de la Campana.	175
4.5. PROCESOS DE DETERIORO DE LAS DEFENSAS DE ELEFANTE DEL BAJO DE LA CAMPANA.....	178
4.5.1. Deterioro físico	179
4.5.2. Deterioro químico	184
4.5.3. Biodeterioro.....	189

4.6. Alteración de las propiedades mecánicas de una defensa de procedencia subacuática.....	193
---	-----

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 5 Caracterización de una defensa arqueológica del Bajo de la Campana	197
5.1. Materiales y métodos.....	197
5.1.1. Instrumentación	198
5.1.1.1. Microscopía óptica (MO)	198
5.1.1.2. Espectroscopía FTIR	198
5.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido-microanálisis de rayos X (SEM-EDX)	200
5.1.1.4. Difracción de rayos X (XRD)	200
5.1.1.5. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).....	201
5.1.2. Preparación de muestras.....	202
5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	204
5.2.1. Microscopía óptica	204
5.2.2. Microscopía electrónica de barrido-microanálisis de rayos X	208
5.2.2.1. Caracterización morfológica	208
5.2.2.2. Análisis elemental	211
5.2.3. Difracción de rayos X	222
5.2.4. Espectroscopía FTIR.....	224
5.2.4.1. Identificación de grupos funcionales.....	224
5.2.4.2. Caracterización del material proteico	229
5.2.4.3. Caracterización de la estructura inorgánica de hidroxiapatito de calcio	236
5.2.5. Cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	255
5.2.5.1. Fracción hidrosoluble.....	255

5.2.5.2. Fracción soluble en disolventes orgánicos	262
5.2.6. Conclusiones.....	266
Capítulo 6 Caracterización de sedimentos del sitio de Bajo de la Campana.....	269
6.1. Materiales y métodos.....	269
6.1.1. Instrumentación	269
6.1.1.1. Espectrofotometría.....	269
6.1.1.2. Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM)	269
6.1.1.3. Espectroscopía FTIR	270
6.1.2. Descripción de las muestras analizadas	270
6.2. Resultados y discusión.....	271
6.2.1. Caracterización morfológica.....	271
6.2.2. Composición química	273
Capítulo 7 Conservación del marfil de procedencia subacuática.....	277
7.1. CRITERIOS DEONTOLÓGICOS de CONSERVACIÓN	277
7.2. Estado de la cuestión.....	283
7.3. Requisitos de los tratamientos de conservación del marfil de procedencia subacuática.....	287
7.4. Revisión de tratamientos sobre marfil de procedencia subacuática.	289
7.4.1. Los procesos de limpieza.....	290
7.4.2. Eliminación de sales solubles	291
7.4.3. Consolidación	291
7.4.4. Adhesión y reintegración volumétrica	293
7.4.5. Recomendaciones sobre conservación preventiva.....	293
7.5. Algunos ejemplos documentados de tratamientos de conservación sobre marfil arqueológico de procedencia subacuática.....	293
7.5.1. Bajo de la Campana, defensas donadas en 1979	294
7.5.2. Uluburun.....	296

7.5.3. Goa.....	297
7.5.4. BH_001 Faial	298
7.5.5. Vergulde Draeck y Tantura B.....	299
7.6. Programa de conservación de la intervención arqueológica Bajo de la Campana 2007-2011.....	302
7.6.1. Conservación ANTES de la intervención.....	302
7.6.2. Conservación DURANTE la intervención	304
7.6.3. Conservación DESPUÉS de la intervención.....	307
7.7. Conservación-restauración de las defensas de elefante del Bajo de la Campana 2007-2011.....	312
7.7.1. Proceso de eliminación de sales solubles y limpieza	312
7.7.1.1. 1 ^a FASE DE TRANSICIÓN AGUA DE MAR-AGUA DE RED-AGUA DESIONIZADA.....	312
7.7.1.2. 2 ^a FASE. ELIMINACIÓN DE SALES SOLUBLES.....	313
7.7.2. Documentación	315
Capítulo 8 Experimentación.....	320
8.1. Secado sin tratamiento.....	325
8.2. Secado con HR controlada.....	333
8.3. El procedimiento de la plastinación	340
8.3.1. Aplicación del procedimiento de la plastinación, método Biodur® S15, a temperatura ambiente	344
8.3.2. Escaneado en 3D, antes y después del tratamiento de plastinación.....	350
8.3.3. Experimentación con un fragmento de defensa SJBC_11_2980 y una defensa completa SJBC_10_1926 del Bajo de la Campana.....	355
8.4. Nuevas propuestas en tratamientos de conservación.....	372
8.4.1. Los diácidos grasos saturados	372
8.4.2. Nanopartículas.....	373
8.4.3. Secado con CO ₂ supercrítico.....	373

Capítulo 9	Evaluación de la eficiencia del tratamiento de plastinación.....	375
9.1.	Materiales y métodos.....	376
9.1.1.	Instrumentación analítica.....	376
9.1.2.	Tratamientos de envejecimiento acelerado	378
9.1.3.	Preparación de probetas	379
9.2.	Resultados y discusión.....	381
9.2.1.	Evaluación de la estabilidad del agente plastinante	381
9.2.1.1.	Espectroscopia FTIR	381
9.2.1.2.	Espectrofotometría.....	386
9.2.1.3.	Colorimetría	390
9.2.1.4.	AFM-nanoindentación	392
9.2.1.5.	Ensayo de dureza	394
9.2.2.	Evaluación del tratamiento de plastinación.....	394
9.2.2.1.	Microscopía óptica.....	394
9.2.2.2.	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)	398
9.2.2.3.	Espectroscopia FTIR	402
9.2.2.4.	Espectrofotometría.....	407
9.2.2.5.	Colorimetría	413
CONCLUSIONES.....		420
BIBLIOGRAFÍA.....		426
ANEXOS.....		457

INTRODUCCIÓN

*Cuando salgas para hacer el viaje hacia Ítaca
has de rogar que sea largo el camino,
lleno de aventuras, lleno de conocimiento.
Has de rogar que sea largo el camino,
que sean muchas las madrugadas
que entrarás en un puerto que tus ojos ignoraban
que vayas a ciudades a aprender de los que saben.
Ten siempre en el corazón la idea de Ítaca.
Lluís Llach. Ítaca*

La conservación del patrimonio cultural comprende múltiples acciones, en forma y grado, que nos permiten conocer, estudiar o difundir los bienes y testimonios que conforman nuestra identidad histórico-artística. La responsabilidad y alcance inherentes a estos trabajos hace necesario la cualificación de los profesionales implicados y la ineludible presencia de las ciencias como base para el conocimiento de los materiales con los que trabajamos, su grado de alteración, el diseño de procedimientos de conservación y su efectividad.

La última y más significativa intervención arqueológica en el yacimiento subacuático del Bajo de la Campana, San Javier, Murcia, se desarrolló entre los años 2007 a 2011 en el marco de un convenio de colaboración firmado entre el Ministerio de Cultura de España, a través del Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena, y el *Institute of Nautical Archaeology* de *Texas A&M University*. Las sucesivas campañas de excavación sistemática documentaron y recuperaron el extraordinario cargamento de un pecio fenicio datado entre los s. VII-VI a.C., conocido parcialmente desde los años setenta. De entre las materias primas que transportaba destaca un magnífico conjunto de sesenta y seis defensas y fragmentos de defensas de elefante, algunas de ellas con inscripciones.

La singularidad del hallazgo es doble; por un lado se trata de una de las escasas evidencias de la navegación fenicia en España y en el Mediterráneo, tan sólo cinco pecios documentados en la actualidad; por otro lado, es uno de los escasos ejemplos de cargamentos que transportaban marfil como materia prima, el tercero más antiguo de los diecisiete pecios conocidos hasta el momento en todo el mundo, datados entre el s. XIV a.C. al s. XIX. Como parte de nuestro patrimonio cultural y por su excepcionalidad, debemos preservarlo por el incalculable valor histórico y científico que posee.

Ese fue mi objetivo desde que entré a formar parte del equipo de profesionales que trabajan en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática, lo que me ha dado la oportunidad de trabajar y participar en múltiples proyectos de conservación sobre materiales de distinta naturaleza, pero nunca antes sobre marfil. Desde el momento en que las defensas de elefante del Bajo de la Campana fueron descubiertas, fuimos conscientes de la importancia del hallazgo y del reto al que nos enfrentábamos. Hasta la fecha, los procedimientos experimentados para su conservación son escasos, y de entre los que están documentados algunos han mostrado resultados desiguales y otros se encuentran en fase de desarrollo debido a los pocos ejemplares de estas características, además de que su composición y estructura hacen extremadamente difícil su impregnación.

Éste es el punto de partida del trabajo de investigación sobre la conservación del marfil de procedencia subacuática, y para ello se ha planteado un objetivo general y unos objetivos específicos, expuestos en la primera parte del trabajo, los antecedentes.

El objetivo general es desarrollar un procedimiento de conservación para las defensas de elefante del Bajo de la Campana que se ajuste a las especiales características del marfil, a sus necesidades según el grado de alteración que presentan y a los criterios de conservación vigentes. Los objetivos específicos son los contenidos que nos ayudan a conseguir el primero, como la presentación y contextualización del hallazgo, el cargamento fenicio del Bajo de las Campana, el marfil y el medio subacuático.

El trabajo se ha estructurado en dos partes: la primera de antecedentes, que incluye los temas más generales que contextualizan el yacimiento subacuático y sus materiales y nos sitúan en la problemática de su conservación, y una segunda parte experimental, en la que se desarrolla la aplicación de un procedimiento de conservación.

En el capítulo 1, *Patrimonio Cultural Subacuático: Normativa e Instituciones*, se hace un breve recorrido por la normativa sobre Patrimonio Cultural Subacuático, conoceremos su definición y los mecanismos previstos para preservarlo mediante la aplicación de protocolos de actuación y la coordinación entre las diferentes administraciones o países, tal y como expresa la Convención de la UNESCO sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático de 2001.

A continuación introducimos el Museo Nacional de Arqueología Subacuática, antecedentes, su creación e historia hasta nuestros días, estrechamente vinculado al descubrimiento del yacimiento del Bajo de la Campana y depositario de las piezas procedentes del mismo.

En el siguiente capítulo, *Los fenicios en el Mediterráneo*, se contextualiza cronológica y geográficamente el yacimiento subacuático del Bajo de la Campana, como evidencia de la navegación fenicia en España y en el litoral de la Región de Murcia. Haremos un recorrido por las intervenciones arqueológicas que se han realizado, el estudio de materiales, destacando las defensas de elefante que son el objeto de nuestro trabajo.

El capítulo 3 está dedicado al marfil, sus fuentes de suministro, de entre las que destaca notablemente el elefante, y la filogenia de estos mamíferos. Se expone brevemente el uso del marfil en la historia como soporte de exclusivas manifestaciones artísticas, elementos ornamentales, decorativos, objetos funcionales o suntuarios. El acceso restringido a los ejemplares de los que se obtenían las defensas, debido a su procedencia, Asia o África, la dificultad en su captura y sus extraordinarias cualidades mecánicas y estéticas, hacían del marfil un material muy valorado. A continuación se describe la morfología de una defensa, su formación y estructuras, se relacionan sus

componentes elementales y cómo se organizan jerárquicamente, lo que determina sus extraordinarias propiedades físico-mecánicas.

Una vez se ha presentado el material objeto de nuestro trabajo, se analiza en el capítulo 4 el medio subacuático, los factores de alteración y procesos de deterioro del entorno marino, en particular del Bajo de la Campana, que han conformado las condiciones de la diagénesis de las defensas y los diferentes estados de conservación que presentan.

La parte experimental del trabajo de investigación comienza con la caracterización del marfil arqueológico del Bajo de la Campana, en capítulo 5, teniendo como referencia marfil de un ejemplar contemporáneo no degradado. Las técnicas analíticas han sido microscopía, óptica y electrónica de barrido con microanálisis de rayos X, espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, difracción de rayos X y cromatografía de gases-espectrometría de masas. Los resultados arrojarán luz sobre el impacto que el medio subacuático ha tenido sobre el marfil del Bajo de la Campana. El capítulo 6 recoge la caracterización del sedimento del yacimiento, lo que nos ayuda a establecer las condiciones de enterramiento.

La conservación del marfil de procedencia subacuática es tratada en el capítulo 7; comienza con la definición y evolución del término y su contenido hasta nuestros días y la relación de los criterios que deben estar presentes en toda intervención de conservación-restauración. Respecto al marfil anegado, se enumeran los requisitos que deben reunir los tratamientos para su conservación, no sin antes hacer una revisión del estado de la cuestión, metodología y aplicación en los casos conocidos.

El programa de conservación implementado en la intervención arqueológica del Bajo de la Campana entre 2007 y 2011, es el siguiente punto a desarrollar; se describen todas las fases de trabajo contempladas en la recuperación de las defensas halladas en estas campañas y las acciones diseñadas para preservarlas hasta su llegada al laboratorio de conservación-restauración del museo y una vez en él, la secuencia de

tratamientos de conservación que terminan antes de la fase de secado, el punto de partida del trabajo de investigación, y uno de los momentos más críticos para los materiales de procedencia subacuática.

La experimentación con marfil arqueológico del Bajo de la Campana conforma el capítulo 8. Una sección y fragmento de defensa del Bajo de la Campana han sido secadas sin aplicación de tratamiento alguno, como piezas de control para registrar los daños que el prolongado periodo de inmersión ha provocado sobre las defensas. Con esta información se aplica el procedimiento de la plastinación, originalmente diseñado a finales de los años setenta para la preservación de especímenes orgánicos en la docencia de anatomía. Las características de sus componentes, buena difusión y estabilidad química, hacían de este procedimiento un posible candidato para la conservación de marfil arqueológico anegado. El procedimiento de la plastinación es aplicado en tres casos, una sección de defensa, un pequeño fragmento de defensa y una defensa completa, y los resultados documentados y valorados.

Finalmente, la caracterización de la sección plastinada y la evaluación de la eficacia del tratamiento se encuentran recogidas en el capítulo 9, que como última etapa de la fase de experimentación, nos permitirá elaborar nuestras conclusiones.

MARCO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN

Capítulo 1 Patrimonio Cultural Subacuático.

Normativa e Instituciones

1.1. Normativa del Patrimonio Cultural Subacuático

La realización de toda intervención arqueológica subacuática debe ajustarse a nuestro marco legislativo; la Constitución de 1978, la Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español, leyes autonómicas sobre patrimonio cultural o histórico, la Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del Patrimonio Cultural Subacuático¹, su anexo y los documentos de desarrollo como el Plan Nacional para la protección del PCS español y el Libro Verde, que establecen los principios básicos para la intervención y preservación de éste patrimonio atendiendo a sus especiales características.

La conservación es uno de los pilares básicos en la investigación, estudio y difusión de este patrimonio y, por lo tanto, debe estar presente en toda intervención arqueológica, en cualquiera de sus fases.

1.1.1. La Constitución española de 1978

La Constitución española de 1978 recoge disposiciones y preceptos que regulan el hecho cultural en sentido genérico, a partir del derecho de los ciudadanos a la cultura

1 En adelante PCS

y su disfrute². Para ello es necesario garantizar la conservación del patrimonio cultural, promover su enriquecimiento y fomentar el acceso de los ciudadanos, competencias esenciales de la Administración del Estado, sin perjuicio de las que corresponden a los demás poderes públicos. Corresponde igualmente a la Administración del Estado la difusión internacional del conocimiento de los bienes integrantes del patrimonio, así como su recuperación si hubieran sido ilícitamente exportados.

La nueva organización administrativa del Estado propició la transferencia de las competencias en materia de cultura y patrimonio a las Comunidades Autónomas, y limita de forma significativa la actuación del Estado.

La materia de cultura es una competencia concurrente; la Administración del Estado y las Comunidades Autónomas pueden actuar a la vez y de un modo coordinado. Los artículos 148 y 149 establecen el sistema de reparto competencial³. El PCS pasa a ser gestionado por las Comunidades Autónomas, y lo harán a través de los Centros de Arqueología Subacuática u organismos e instituciones designadas con este objetivo.

En la década de los 90 se crearon los Centros de Arqueología Subacuática de Cataluña (CASC) en 1992, el de la Comunidad Valenciana (CASCV) en 1996, y el de Andalucía (CAS) en 1997. En las Comunidades del litoral norte de España o las Comunidades insulares no existen este tipo de centros y gestionan su PCS mediante la actuación

2 Artículo 44.1 encomienda a los poderes públicos la promoción y tutela del acceso a la cultura.

Artículo 46 de la Constitución que consagra el deber de los poderes públicos de garantizar la conservación y promover el enriquecimiento del patrimonio histórico, cultural y artístico de los pueblos de España y de los bienes que lo integran, cualquiera que sea su régimen jurídico y su titularidad.

3 El artículo 148 recoge las materias que asumen las Comunidades Autónomas, de entre las que destacamos los museos, bibliotecas y conservatorios de música de interés para la Comunidad Autónoma (148.1.15a), el patrimonio monumental de interés de la Comunidad Autónoma (148.1.16a) y el fomento de la cultura, de la investigación y, en su caso, de la enseñanza de la lengua de la Comunidad Autónoma (148.1.17a)

El artículo 149 establece que el Estado tiene competencia exclusiva sobre la defensa del patrimonio cultural, artístico y monumental español contra la exportación y la expoliación y los museos, bibliotecas y archivos de titularidad estatal, sin perjuicio de su gestión por parte de las Comunidades Autónomas (artículo 149.1.28a)

coordinada de administración local y autonómica, universidades, museos marítimos, etc.

En la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia se encuentra el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena, de gestión directa del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, y tiene asignadas entre sus funciones el estudio, valoración, investigación, conservación, difusión y protección de éste patrimonio. Toda actividad que realice deberá coordinarse con la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, que es la que tiene competencias sobre el PCS de su litoral; también podrá asistir a otras Comunidades Autónomas que no dispongan de los medios para la protección de su PCS.

1.1.2. La ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español

La ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español tiene entre sus objetivos asegurar la protección y fomentar la cultura material del hombre en sentido amplio, y la concibe como un conjunto de bienes que han de ser apreciados sin establecer limitaciones derivadas de su propiedad, uso, antigüedad o valor económico⁴.

En su Título V define patrimonio arqueológico⁵, terrestre y subacuático, y estipula el procedimiento para la realización de cualquier intervención arqueológica⁶. Los artículo

4 Esta Ley consagra una nueva definición de Patrimonio Histórico y amplía notablemente su extensión. En ella quedan comprendidos los bienes muebles e inmuebles que los constituyen, el Patrimonio Arqueológico y el Etnográfico, los Museos, Archivos y Bibliotecas de titularidad estatal, así como el Patrimonio Documental y Bibliográfico.

5 Concretamente, en el título V, sobre el Patrimonio Arqueológico, nos centraremos en el artículo 40.1 que dice lo siguiente: *“Conforme a lo dispuesto en el [artículo 1 de esta Ley](#), forman parte del Patrimonio Histórico Español los bienes muebles o inmuebles de carácter histórico, susceptibles de ser estudiados con metodología arqueológica, hayan sido o no extraídos y tanto si se encuentran en la superficie o en el subsuelo, en el mar territorial o en la plataforma continental.[.....]”*.

41 a 45 diferencian entre las intervenciones que pueden darse y los procedimientos para su realización por parte de las Administraciones competentes⁷.

1.1.3. La ley 4/2007, de 16 de marzo, de Patrimonio Cultural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia

La ley 4/2007, de 16 de marzo, de Patrimonio Cultural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, con un esquema y contenidos semejantes a los de la ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español, recoge en su Título I las diferentes categorías de bien cultural, según el cual se establecerán los diferentes grados de protección, para los Bienes de Interés Cultural, bienes catalogados o inventariados.

En el Título II quedan reflejados, entre otros aspectos, los criterios de intervención para la conservación y restauración de bienes muebles e inmuebles.

En el Título III se define el régimen jurídico aplicable al patrimonio arqueológico y paleontológico⁸, las autorizaciones de las actuaciones arqueológicas o paleontológicas, y el destino de los bienes recuperados a través de ellas o hallados por azar.

6 Art. 22. 1. *“Cualquier obra o remoción de terreno que se proyecte realizar en un Sitio Histórico o en una Zona Arqueológica declarados Bien de Interés Cultural deberá ser autorizada por la Administración competente para la protección de dichos bienes, que podrá, antes de otorgar la autorización, ordenar la realización de prospecciones y, en su caso, excavaciones arqueológicas, de acuerdo con lo dispuesto en el Título V de la presente Ley.”*

7 Art. 42. 2. *“La autorización para realizar excavaciones o prospecciones arqueológicas obliga a los beneficiarios a entregar los objetos obtenidos, debidamente inventariados, catalogados y acompañados de una Memoria, al Museo o centro que la Administración competente determine y en el plazo que se fije, teniendo en cuenta su proximidad al lugar del hallazgo y las circunstancias que hagan posible, además de su adecuada conservación, su mejor función cultural y científica. [...]”*

8 Preámbulo “[...] La Ley del Patrimonio Cultural de la Región de Murcia se dicta en el ejercicio de la competencia exclusiva de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia en materia de patrimonio cultural de interés para la misma, de conformidad con los artículos 10.Uno, 13, 14 y 15 de su Estatuto de Autonomía y 148.1. 15.ª y 16.ª de la Constitución Española y sin perjuicio de las competencias que, en virtud del artículo 149.1.28.º del mismo texto, correspondan al Estado, y tiene por objeto la protección, conservación, acrecentamiento, investigación, conocimiento, difusión y fomento del patrimonio cultural de la Región de Murcia”. Además, en el artículo 54, dice lo siguiente: *“Integran el patrimonio arqueológico de la Región de Murcia los bienes muebles e inmuebles de carácter*

En el título VI, la legitimidad de la administración autonómica en la defensa del patrimonio cultural, reconoce la adopción de medidas cautelares o coercitivas, según los casos, y a obligación de reparar los daños causados, para lo que se establece una tipificación de las infracciones y las sanciones correspondientes.

1.1.4. La Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del Patrimonio Cultural Subacuático y su Anexo.

Los países tienen jurisdicción sobre sus aguas territoriales, que puede extenderse de forma limitada hasta la zona económica exclusiva, y ninguna en las aguas internacionales, sobre las que se aplica el Derecho Marítimo Internacional (Figura 1).



Figura 1. Esquema de las diferentes zonas marítimas, según la Convención de la UNESCO de 2001 sobre la protección del PCS (Convención de la UNESCO de 2001 sobre la protección del PCS, p. 14)

La aplicación del Derecho Marítimo Internacional sobre el PCS, de naturaleza privada, no es adecuado porque *reconoce un título de propiedad o un premio sobre objetos*

histórico susceptibles de ser estudiados con método arqueológico, fuesen o no extraídos, tanto si se encuentran en la superficie como en el subsuelo o bajo las aguas”.

hallados en el mar (Aznar Gómez, M. J., (2004) “Patrimonio cultural en el mar” en El País. 14 de enero de 2012 [En línea]. 12 de mayo de 2015. http://elpais.com/diario/2012/01/14/opinion/1326495604_850215.html), el conocido como derecho de hallazgo o de salvamento, defendido en los procesos de *Admiralty law*.

Las sentencias como las que reconocieron el principio de inmunidad soberana⁹ sobre las fragatas Juno y Galga en el año 2000, o la fragata Nuestra Señora de las Mercedes en 2012, por parte de los tribunales de Estados Unidos, pusieron de manifiesto la necesidad de la aplicación del Derecho Internacional Público sobre el PCS por ser de interés público, y por lo tanto, su preservación pasa a ser competencia del Estado.

La Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS¹⁰ fue aprobada el 2 de noviembre de 2001, como acuerdo entre Estados Parte para garantizar su salvaguardia, tanto para los Estados sin legislación específica sobre PCS, como para los

9 El principio de inmunidad soberana, defendido tanto por España como por otras potencias navales (incluido Estados Unidos) implica que un Estado, salvo abandono expreso, mantiene sus derechos soberanos sobre todo buque de Estado hundido, indistintamente del lugar donde se halle e indistintamente del tiempo transcurrido desde su hundimiento. Sigue siendo propiedad pública, regida por el derecho público, que defiende y ordena los intereses públicos. Aznar Gómez, M. J., (2004) “Patrimonio cultural en el mar” en El País. 14 de enero de 2012 [En línea] 12 de mayo de 2015. http://elpais.com/diario/2012/01/14/opinion/1326495604_850215.html

10 Desde 1956, la UNESCO *Recommendation on International Principles Applicable to Archeological Excavations* se aplica a los sitios subacuáticos dentro de las aguas territoriales. Sin embargo, la protección de este patrimonio donde sea, es decir también en las aguas internacionales solicita todavía un instrumento legal internacional específico y de alcance más importante.

Entonces elaboraron la Convención de 2001 de la UNESCO. Adoptó los principios desarrollados por la Carta del ICOMOS sobre la Protección y la gestión del Patrimonio Cultural Subacuático (Sofía, Bulgaria, 1996). También es complementaria de la Convención de la UNESCO sobre las medidas que deben adoptarse para Prohibir e Impedir la Importación, la Exportación y la Transferencia de Propiedad Ilícitas de Bienes Culturales (1970). (UNESCO (2010) “Historia de la Convención sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático (2001)”. 2012 [En línea]. 12 de mayo de 2015. <http://unesdoc.unesco.org/images/0018/001894/189450S.pdf>)

que sí la tenían, evitando posibles vacíos jurídicos, principalmente en la Zona económica exclusiva¹¹(Figura 2).



Figura 2. Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS (Convención de la UNESCO sobre la protección del PCS. Portada)

Los principios de la Convención son la obligación de preservar el PCS, la preservación *in situ* como opción prioritaria¹², la no explotación comercial y la formación e intercambio de información.

11 En la *Zona económica exclusiva*, sobre la *plataforma continental* y en la “zona” (es decir, las aguas que se hallan fuera de la jurisdicción nacional) los derechos soberanos y la jurisdicción de los Estados es muy limitada. En la *zona* un Estado no tiene jurisdicción con excepción de la jurisdicción sobre sus nacionales o un buque que enarbole su pabellón. Respetando esto, la Convención de 2001 establece disposiciones explícitas con respecto a un sistema internacional de información y cooperación que tiene por objeto lograr que la protección sea eficaz en todas las zonas marítimas. En función de la ubicación del patrimonio cultural subacuático, se aplicarán los regímenes siguientes para la información y coordinación de las actividades: Aguas interiores y archipelágicas y mar territorial. Los Estados Partes tienen el derecho exclusivo de reglamentar las actividades en sus *aguas interiores*, *aguas archipelágicas* y *mar territorial* (Artículo 7 de la Convención de 2001). Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del Patrimonio Cultural Subacuático.

12 En la preservación del PCS, van a primar las acciones encaminadas a la conservación *in situ*, sólo se procederá a su recuperación cuando los hallazgos supongan una contribución significativa al conocimiento o estén en peligro.

La Convención establece compromisos jurídicos vinculantes para los Estados Partes, todos aquellos Estados que manifiesten su compromiso a nivel internacional a través de su ratificación¹³.

España ratificó la Convención el 6 de junio de 2005 y desde entonces pasó a formar parte de nuestro ordenamiento jurídico, con rango superior a ley, salvo la Constitución.

La Convención de la UNESCO de 2001 entró en vigor el 2 de enero de 2009, cuando fue ratificada por el vigésimo país.

En el Anexo de la Convención de 2001 podemos encontrar normas prácticas para las actividades dirigidas al PCS, procedimientos para la planificación y realización de cualquier intervención arqueológica subacuática, las competencias y cualificaciones de los profesionales implicados, los métodos de conservación (normas 24 y 25¹⁴) y gestión de sitios.

1.1.5. Plan Nacional de protección del Patrimonio Cultural Subacuático español

Después de que España ratificara la Convención de la UNESCO de 2001 el 10 de octubre de 2007, pasó a formar parte de nuestro marco legislativo. A partir de ese momento, el Ministerio de Cultura elaboró el Plan Nacional de Protección del PCS

13 Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del Patrimonio Cultural Subacuático y Manual para actividades dirigidas al Patrimonio Cultural Subacuático Directrices para el Anexo de la Convención de la UNESCO de 2001, 2013.

14 Norma 24: "En el programa de conservación estará previstos el tratamiento de los restos arqueológicos durante las actividades dirigidas al patrimonio cultural subacuático, en el curso de su traslado y a largo plazo. La conservación se efectuará de conformidad con las normas profesionales vigentes.". La Norma 25, establece que: "En el programa de gestión del sitio estarán previstas la protección y la gestión in situ del patrimonio cultural subacuático durante el trabajo de campo y una vez que éste haya concluido. El programa abarcará actividades de información pública, medidas adecuadas para la estabilización del sitio, su control sistemático y su protección de las intrusiones".

español, un decálogo¹⁵ de medidas para la protección del PCS español, que fue aceptado el 30 de noviembre de 2007 por el Consejo del Patrimonio Histórico¹⁶, y posteriormente aprobado por el Consejo de Ministros.

El Plan establece la necesidad de documentación e inventario del PCS, la creación de un Programa de Gestión integrado de información geográfica del PCS, y el compromiso de todas las Administraciones Públicas de declarar como Bien de Interés Cultural (BIC) las zonas Arqueológicas Subacuáticas más emblemáticas de nuestro litoral. De la misma manera, es de vital importancia promover la protección física y jurídica, la formación de profesionales, contar con los medios necesarios para llevar a cabo los trabajos de intervención arqueológica y conservación, con la coordinación entre administraciones y centros; igualmente necesario es la elaboración de un protocolo de actuación para las obras de infraestructuras portuarias, la elaboración de acuerdos entre Ministerios (Ministerio de Cultura - Ministerio de Defensa; Ministerio de Cultura

15 1. Documentación e inventario: Se elaborarán 'Cartas Arqueológicas Subacuáticas' de todo el país. 2. Creación de un 'Programa de Gestión integrado de Información Geográfica del Patrimonio Cultural Subacuático'. 3. Compromiso de todas las Administraciones Públicas de declarar como BIC (Bien de Interés Cultural) las zonas Arqueológicas Subacuáticas más emblemáticas de nuestro litoral. 4. Protección física y jurídica: Desarrollo de un programa de vigilancia en coordinación con los Cuerpos y Fuerzas de Seguridad del Estado para evitar el expolio y la destrucción de los yacimientos. 5. Formación: Es imprescindible impulsar los Planes de Formación en Patrimonio Arqueológico Subacuático. Con este fin, el Nuevo Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena se debe convertir a medio plazo en un centro de formación de referencia nacional e internacional. 6. Suficiencia de medios: Es necesaria la dotación presupuestaria adecuada a los Centros de Arqueología Subacuática, para contar con los recursos humanos y materiales suficientes. 7. Coordinación: Se creará una Comisión Interdepartamental para coordinar las actuaciones tanto en el Mar Territorial como en la Plataforma Continental, incluyendo en ella a los Ministerios del Interior, Defensa, Fomento y Medio Ambiente. 8. Elaboración de un protocolo de actuación para las obras de infraestructuras portuarias. 9. Elaboración de dos acuerdos. El Ministerio de Cultura y el Ministerio de Defensa trabajarán de forma conjunta para proteger el Patrimonio Subacuático; y por otra parte, el Ministerio de Cultura y el Ministerio de Asuntos Exteriores colaborarán para la defensa de los intereses españoles en aguas de terceros países o internacionales. 10. Divulgación-sensibilización: Es preciso desarrollar una eficaz política de sensibilización, divulgación y revalorización del Patrimonio Cultural Subacuático.

16 Órgano de coordinación de las acciones que se llevan a cabo en España en el campo del Patrimonio Cultural y en el que figuran representantes del Estado y de todas las Comunidades Autónomas.

-Ministerio de Asuntos Exteriores), así como la divulgación-sensibilización de nuestro PCS.

1.1.6. El Libro verde del Plan Nacional de Protección del Patrimonio Cultural Subacuático español

El Libro verde del Plan Nacional de Protección del PCS español (Figura 3) de 2010 recoge una serie de actuaciones normalizadas para las intervenciones arqueológicas, su documentación, conservación y difusión, de tal manera que la preservación del PCS sea efectiva, con el compromiso de todas las Administraciones e Instituciones implicadas, según establece el Plan Nacional y en el marco de la Convención UNESCO de 2001.

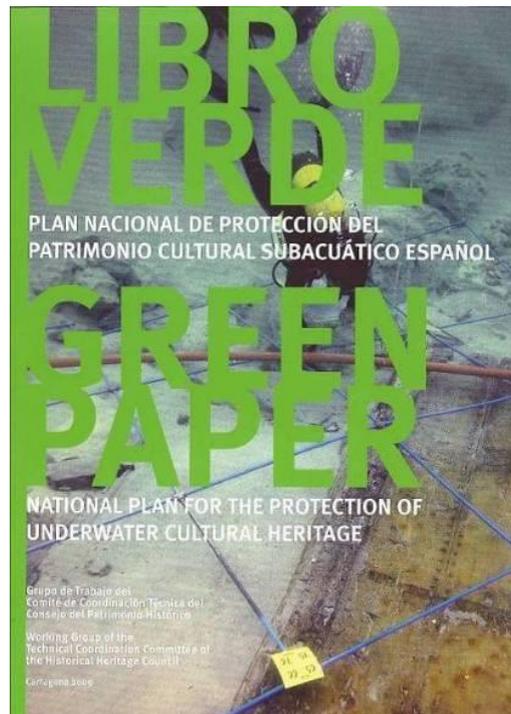


Figura 3. Libro verde del Plan Nacional del PCS

1.2. El Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas para la Provincia Marítima de Cartagena y el Museo Nacional de Arqueología Subacuática

La arqueología terrestre en España ha tenido una trayectoria consolidada desde el siglo XX y su regulación lo demuestra, la Ley de 7 de julio de 1911 de Excavaciones Arqueológicas, la Ley de 13 de mayo de 1933 del Patrimonio Artístico Nacional y el Reglamento de 16 de abril de 1936, entre las más destacadas.

No ha ocurrido lo mismo con la arqueología subacuática, puesto que no es el medio natural del hombre y trabajar en él requiere una adaptación muy importante. De hecho, en las primeras décadas del siglo XX las inmersiones con buzos clásicos, con muy poca autonomía, no permitía desarrollar la actividad con los medios y la metodología adecuada.

A finales de la década de los 40, gracias a la contribución de Cousteau y Gagnan, se perfecciona el equipo de buceo autónomo, y el acceso al entorno subacuático en unas condiciones aptas para el trabajo empezó a ser una realidad (Figura 4). Esta nueva técnica de buceo se incorporó progresivamente a otros campos profesionales además del militar, entre ellos a la arqueología subacuática, desarrollando una metodología de trabajo propia, acorde con el estudio científico e histórico de los hallazgos arqueológicos, lo que contribuyó a protegerlos del expolio indiscriminado y, consecuentemente, a poder ser conservados y estudiados.

En 1947, Antonio Beltrán, fundador del Museo Arqueológico Municipal de Cartagena¹⁷ y Comisario Provincial de Excavaciones Arqueológicas¹⁸, realizó en colaboración con el capitán de navío J.J. Jáuregui (Jáuregui y Beltrán, 1947), una prospección en el entorno de la isla de Escombreras y San Pedro del Pinatar, motivado probablemente por los hallazgos fortuitos de procedencia subacuática que llegaban a este museo (Mas, 2004). Esta intervención subacuática fue una de las primeras en España y se realizó con buzos

17 Inaugurado en 1945

18 Entre 1945 y 1949

clásicos (Mas, 1979). Los restos recuperados confirmaron el potencial e importancia del patrimonio cultural bajo las aguas del litoral de la Región de Murcia.



Figura 4. Equipo de buceo autónomo y clásico (Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

En 1970 se creó el Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas para la Provincia Marítima de Cartagena¹⁹ (Figura 5), al igual que el de las islas Baleares, y posteriormente los de Gerona (1972), Cádiz y Algeciras (1974) (Negueruela, 2003), que canalizaron la actividad arqueológica subacuática en nuestro país y propiciaron su desarrollo, para dar respuesta a un patrimonio cultural que necesitaba ser protegido frente al expolio²⁰ y cuya contribución histórica y científica era innegable. La

19 (En adelante Patronato). Los Patronatos de Excavaciones Arqueológicas Submarinas, como el de Cartagena, fueron creados por la por la Comisaría General de Excavaciones Arqueológicas, dependientes de la Dirección General de Bellas Artes, del Ministerio de Educación y Ciencia en 1970, asumirían la actividad arqueológica subacuática. La estrecha colaboración entre el Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena y la Armada, responde a los medios de los que disponían y que pusieron a disposición del patronato, imprescindibles para la actividad subacuática, y al estar vinculados institucionalmente, dependía del Ministerio de Defensa.

20 [...] con jurisdicción sobre las provincias costeras y cuya misión, según concretan los Decretos fundacionales, a la unificación, vigilancia de todas las actividades arqueológicas submarinas que se realicen en su zona. (Mas, 1975: 60)

colaboración internacional y la difusión de los resultados de los trabajos caracterizaron la actividad del Patronato desde su fundación.



Figura 5. Sede del Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena (Archivo fotográfico del MNAS)

Años más tarde, en 1973 se inauguró el Centro de Arqueología Submarina de Cartagena (Negueruela, 2003), con una dotación de técnicos e infraestructuras imprescindibles para acometer cualquier intervención, ya sea arqueológica o de conservación de los materiales (Negueruela, 2003 y Nieto, 2012) (Figura 6).



Figura 6. Laboratorio de restauración del Centro de Arqueología Submarina de Cartagena de Investigaciones Arqueológicas Submarinas (Archivo fotográfico del MNAS)

Las actuaciones propuestas por Julio Mas, secretario del Patronato y posterior Centro Nacional, fueron pioneras y se adelantaron en varias décadas a los principios y metodología²¹ de trabajo que documentos como la Convención de la UNESCO de 2001 y su anexo expondrán años más tarde como principios rectores para el estudio y la protección del Patrimonio Cultural Subacuático (Figura 7).

El Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena estableció como objetivos principales, la constitución de un grupo de buceadores especializados y la aplicación de unas técnicas adecuadas para la protección del Patrimonio Cultural Subacuático, que priorizaban las intervenciones menos invasivas y de salvaguardia sobre los pecios ya conocidos con el fin de protegerlos frente al expolio. También contemplaban promocionar la actividad arqueológica submarina en la zona, hacer extensible el modelo de organización y trabajo, programar la exploración de nuevas zonas con potencial de albergar hallazgos arqueológicos y contar con el apoyo de los medios de la Marina, para la protección física de los pecios conocidos.

21 Plan de actividades submarinas, 1971-1972 del Patronato. Archivo Julio Mas, 69B1, Museo Nacional de Arqueología Subacuática

Todo ello fundamentado en la necesidad de llevarlas a cabo por personal especializado, multidisciplinar y ajustándose a un código deontológico. Tan importante como los objetivos expuestos era el intercambio de información, la sostenibilidad de los proyectos y aprovechar la aportación que los clubes y buceadores deportivos, bajo la dirección de un organismo oficial.



Figura 7. Julio Mas documentando piezas recuperadas por miembros del Patronato (Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Con la creación del Museo y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas²² Subacuáticas en 1980, por O.M. 14469 de 9 de Junio de 1980, el Ministerio de Cultura asumió la salvaguardia, el enriquecimiento y la difusión del PCS. Esta institución se inauguró en 1982, año en el que se celebró el VI Congreso Internacional Arqueología Submarina en esta misma sede.

En 1983 cambió la denominación del museo por la de Museo Nacional de Arqueología Marítima²³, O.M. 11344 de 23 de Febrero de 1983 (Figura 8) y pasó a formar parte de

²² En adelante CNIAS

²³ En adelante MNAM

los Museos Nacionales; la institución fue dotada con personal del Cuerpo Facultativo de Conservadores y Alicia Rodero asumió su dirección hasta 1986.



Figura 8. Sede del Museo Nacional de Arqueología Marítima en el Dique de Navidad (Archivo fotográfico del MNAS)

Con la Ley 16/1985 de 25 de Junio del Patrimonio Histórico Español, las competencias sobre Patrimonio Cultural pasan a las Comunidades Autónomas. El MNAM pasó a tener muy limitadas sus intervenciones, centrándose en labores de prospección sistemática, inspección de obras de infraestructura y dragados con arqueólogos y sistemas de teledetección.

La denominación actual del museo, Museo Nacional de Arqueología Subacuática y sus funciones, quedan recogidos en el RD 1508/2008²⁴, de 12 de septiembre, en el que la conservación tiene un protagonismo destacado (Figura 9).

Durante los años 2002 a 2007 se construyó la nueva sede del MNAS y entre 2006 y 2008 se elaboró el plan museológico (Garde e Izquierdo, 2005) y el proyecto museográfico (Azuar, 2009). En noviembre de 2008 se inauguró la nueva sede del

24 <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2008-16489>

museo y en 2010, el laboratorio de conservación del museo quedó instalado definitivamente en su nueva ubicación ARQVAtec (Figura 10).



Figura 9. Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena en su sede actual (Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 10. Interior ARQVAtec, laboratorio de conservación y restauración del MNAS (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Capítulo 2 Los fenicios en el Mediterráneo

El Museo Nacional de Arqueología Subacuática²⁵ conserva en su colección permanente un conjunto de defensas de elefante de época fenicia procedentes del pecio Bajo de la Campana, situado en el término municipal de San Javier, Murcia. Para conocer este hallazgo singular, por ser uno de los cinco únicos pecios de época fenicia documentados en el Mediterráneo, tres de ellos en España y dos en Israel²⁶, es necesario hacer referencia a la navegación fenicia y su expansión hasta el extremo occidental del Mediterráneo.

La navegación en la Antigüedad, la arquitectura naval, las rutas marítimas o el comercio, son áreas de conocimiento a las que podemos acceder a través del estudio de los yacimientos subacuáticos, y el pecio del Bajo de la Campana es un testimonio de la navegación en época fenicia, de los contactos establecidos a través del mar en el sureste peninsular y de la nueva realidad que se producía en las ciudades de origen y destino de esas rutas.

Los fenicios se caracterizaron por ser excelentes navegantes y por su habilidad para el comercio; la necesidad de encontrar nuevos recursos y territorios, pero también por causas internas de naturaleza política, económica y social (Aubet, 1987; Wagner y Alvar, 1989; Wagner, 1993), motivaron su salida desde el extremo oriental del Mediterráneo hacia occidente y superar sus límites, en el momento de máxima expansión del imperio asirio (siglo VIII a VII a.C.) (Figura 11).

²⁵ En adelante MNAS

26 Mazarrón I, Mazarrón II, Bajo de la Campana en España y Tanit y Elissa en Israel

El dominio de las técnicas de navegación, el conocimiento de la costa y de los condicionantes náuticos era imprescindible para alcanzar nuevos destinos. Los fenicios fueron capaces de integrarse en los diferentes territorios que iban alcanzando, introdujeron nuevos elementos económicos, políticos y culturales que en diverso grado de asimilación, transformaron otras sociedades.

En el siglo IX a.C., la presencia fenicia en la cuenca mediterránea occidental y salida hacia el Atlántico había sido establecida a través de diversas rutas marítimas, gracias a sus profundos conocimientos de navegación y la demanda de metales. Posteriormente, en los siglos VIII y VII a.C., se crearon nuevas rutas y los asentamientos en los nuevos destinos fueron más frecuentes, lo que favoreció la diversificación de las relaciones comerciales, la adopción y asimilación de nuevos modelos culturales (Mauro, 2014) (Figura 12).



Figura 11. Texto retroiluminado de la navegación en época fenicia. Exposición permanente del Museo Nacional de Arqueología Subacuática



Figura 12. Relieve de las puertas del Palacio de Salmanassar (Abdelhamid, 2009: 159)

2.1. Pecios fenicios en el Mediterráneo

Los pecios fenicios documentados en la cuenca mediterránea son escasos, cinco hasta el momento, de los cuales tres se encuentran en el litoral de la Región de Murcia (Abdelhamid, 2009; Mauro, 2014)²⁷. Su importancia, como ejemplos únicos de naves fenicias es indudable, por la información histórica y científica que su estudio aporta a un periodo cultural en el que el mar constituyó su principal vía de comunicación y expansión (Figura 13).

27 MAURO, Chiara Maria, "Los pecios fenicios en época arcaica, estado de la cuestión", Ab Initio, Núm. 10 (2014), pp. 3-29, disponible en www.ab-initio.es

»Ein Ostwind wird Dich mitten auf dem Meer zerbrechen«. Phönizische Schiffswracks vom 8. bis 6. Jh. v. Chr. Magisterarbeit am Seminar für Klassische Archäologie des Instituts für Altertumswissenschaften der Universität Heidelberg vorgelegt von Selma Abdelhamid Erstgutachter: Prof. Dr. M. Maaß Zweitgutachter: Prof. Dr. D. Panagiotopoulos Heidelberg 2009



Figura 13. Pecios fenicios en el Mediterráneo (Imagen tomada de Google Earth y modificada por la autora)

2.1.1. Tanit y Elissa, Israel (siglo VIII a.C.)

La localización en 1997 de dos pecios frente a las costas de Israel por el submarino nuclear americano NR-1, hizo que en 1999 Robert D. Ballard iniciara su estudio y documentación. Los pecios se encontraban a una profundidad de 400 m., por lo que el trabajo fue realizado con el apoyo de vehículos o robots de operación remota. Se trataba de dos naves tipo *gaulos*, Tanit y Elissa, datadas en el siglo VIII a.C., cuyo cargamento principal eran ánforas de tipo torpedo, muy comunes en éste enclave del Mediterráneo oriental, cuyo contenido más probable sería vino (Mauro, 2014) (Figura 14).

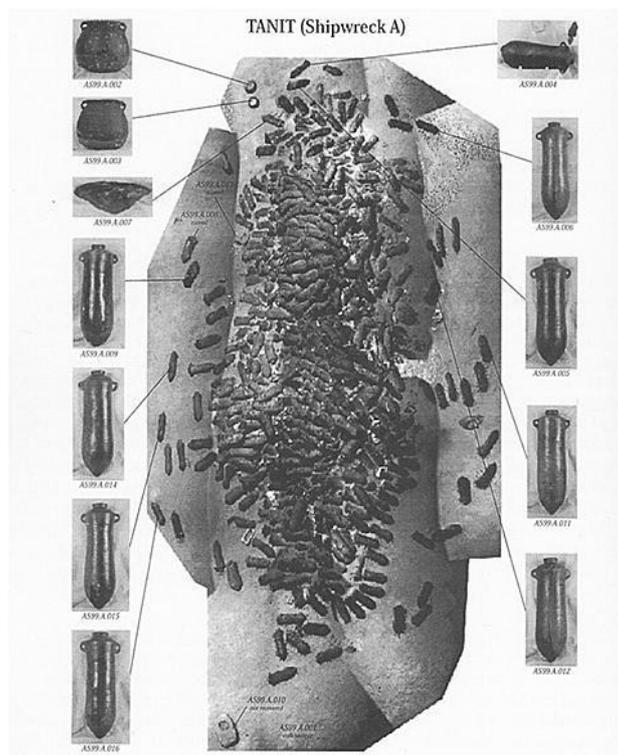


Figura 14. Pecio Tanit (Stager, 2005, p. 234, Fig. 1)

2.1.2. Mazarrón I y II, Mazarrón, Murcia, España (siglo VII a.C.)

Los restos del pecio Mazarrón I (siglo VII a.C.) fueron localizados en 1988 por un equipo de arqueólogos del Museo Nacional de Arqueología Marítima, durante unos trabajos de prospección en Mazarrón. Años más tarde, en 1993, se puso en marcha el “Proyecto Nave Fenicia”, liderado por el Director del museo, Iván Negueruela, para prospeccionar sistemáticamente la bahía de Mazarrón, la documentación y extracción de los restos de Mazarrón I (Figuras 15 y 16).



Figura 15. Restos de Mazarrón I *in situ*, disponible en *The Navis Project*: [En línea]. 22 abril 2015:

<http://www2.rgzm.de/Navis/Home/NoFrames.htm>

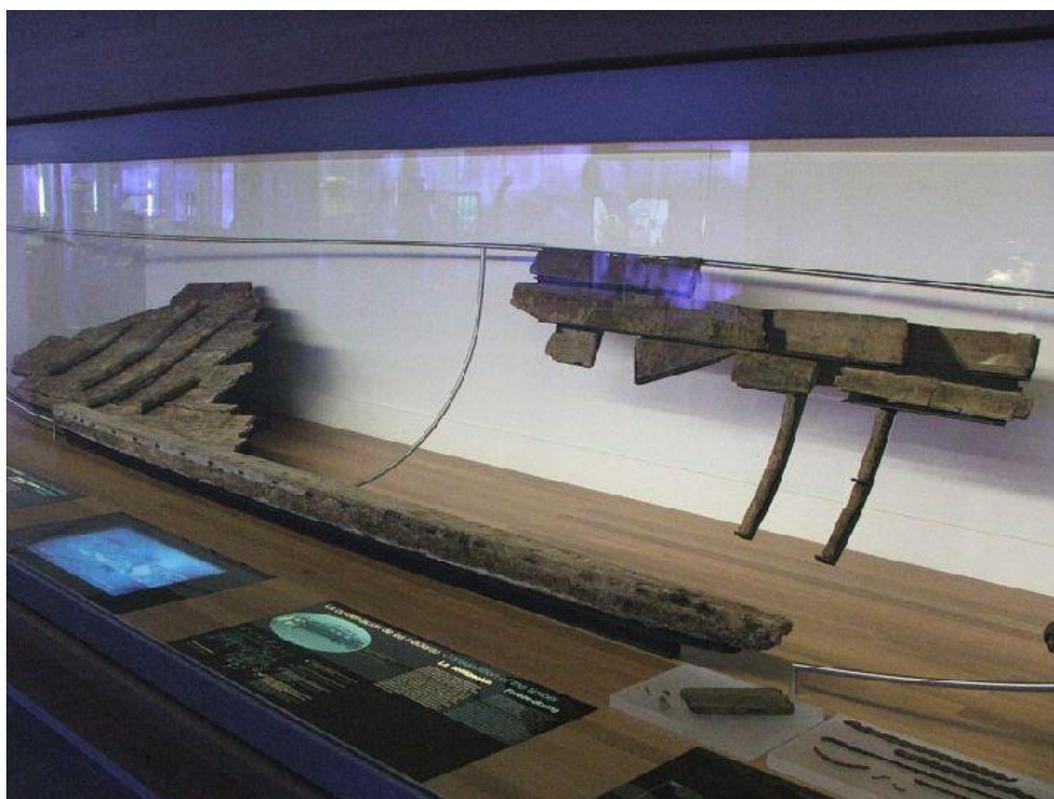


Figura 16. Restos del pecio Mazarrón I, expuestos en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática (Archivo fotográfico del MNAS)

En 1995 se localizó un segundo pecio, Mazarrón II (siglo VII a.C.), conservado casi completo con su cargamento, y ante la imposibilidad de abordar su documentación y estudio, por estar trabajando en la extracción de los restos de Mazarrón I, se decidió volver a enterrarlo con sedimento y protegerlo con una estructura metálica diseñada y construida para tal fin²⁸ (Negueruela, 2000), hasta que una nueva intervención fuera posible (Figura 17).

Entre octubre de 1999 y enero de 2001²⁹ se procedió a la extracción del cargamento de Mazarrón II, compuesto por fragmentos de mineral de plomo asentados sobre ramas de abarrote y objetos de la tripulación, un ánfora Trayamar-1, un molino de mano, restos de una espuerta de esparto, dos piezas pequeñas de madera cuyo uso no se ha identificado, fragmentos de cabo de diversos grosores y tipos y su ancla, de madera y plomo (Negueruela, 2003).

28 (NEGUERUELA, I., 1999-a), "Protection of Shipwrecks: the experience of the Spanish National Maritime Archeological Museum (Cartagena, Spain)". En *Underwater Archaeology and Coastal Management. Focus on Alexandria*, 1997 UNESCO. Paris, UNESCO, 2000, pp. 111 - 116).

29 (PANORAMA DEL MUSEO NACIONAL DE ARQUEOLOGÍA MARÍTIMA Y CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES ARQUEOLÓGICAS SUBACUÁTICAS (CARTAGENA), Iván NEGUERUELA, Monte Buciero 9, 2003, pp.151-187)

NEGUERUELA, Iván, "Hacia la comprensión de la construcción naval fenicia según el barco 'Mazarrón-2' del siglo VII a.C.", en MEDEROS MARTÍN, A., PEÑA, V., WAGNER, C. (Coords.), *La navegación fenicia: tecnología naval y derroteros: encuentro entre marinos, arqueólogos e historiadores*, Madrid, 2005, pp. 227-262.

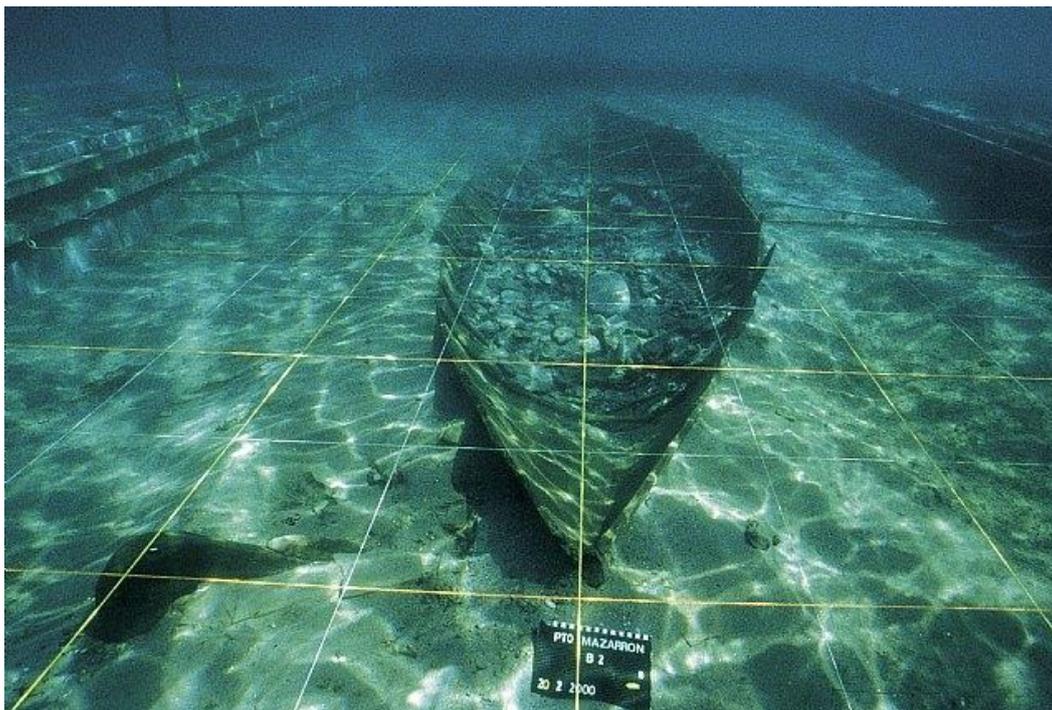


Figura 17. Picio Mazarrón II, conservado in situ (Archivo fotográfico del MNAS)

2.1.3. Bajo de la Campana, San Javier, Murcia, España (siglo VII-VI a.C.)

El pecio del Bajo de la Campana se documentó por primera vez en la década de los 70, y se ha excavado sistemáticamente entre 2007 y 2011 (Figura 18). Entraremos más adelante en la descripción detallada de este hallazgo, pero podría ser de una nave de comercio de redistribución por el estudio de su cargamento (materias primas, manufacturadas y objetos de lujo³⁰) (Polzer y Pinedo, 2011).

30 PINEDO REYES, J. and POLZER, M. (2011): "The Final Season of the Claude and Barbara Duthuit Expedition to Bajo de la Campana, Spain: Excavation of a Late Seventh-century B.C.E. Phoenician Shipwreck". The INA Annual. Projects and research. Institute of Nautical Archaeology. Texas: University of Texas pp 6-17

POLZER, M. (2014): "The Bajo de la Campana shipwreck and colonial trade in phoenician Spain". Capítulo del Catálogo de la exposición *Assyria to Iberia at the Dawn of the classical Age*, Metropolitan Museum of Art de Nueva York, 2014. pp 230-242



Figura 18. Excavación sistemática del cargamento del pecio Bajo de la Campana (Mark E. Polzer)

2.2. Presencia fenicia en el litoral de la Región de Murcia

El sureste peninsular ha sido un enclave con un extraordinario potencial económico desde la antigüedad; su riqueza en materias primas, principalmente metales, le ha otorgado un puesto privilegiado e ineludible en las rutas comerciales marítimas (Mas, 1979).

El periodo fenicio en la Región de Murcia está bien documentado desde finales del siglo VIII a.C., con asentamientos tanto en el interior como en el litoral de la Región. En el interior (Guerrero y Roldán, 1992) destacan: el Valle del Guadalentín, la Vega Baja del Segura, el Castellar de Librilla (Ros Sala, 1987, *Ibidem*, 1989), Finca Trujillo, las Cabezuelas de Totana (Ros Sala, 1986a), Cabezo de la Rueda en Alcantarilla (García e Iniesta, 1987), Santa Catalina del Monte en Verdolay (Ros Sala, 1986-87, *Ibidem*, 1991) y Cobatillas la Vieja en Santomera (Guerrero y Roldán, 1992; Ros Sala, 1986a; Ros Sala, 1986b; Ros Sala, 1989; García e Iniesta, 1987). Mientras que los enclaves más

importantes del litoral son Mazarrón, Punta de los Gavilanes (Ros Sala y López, 1989), Fuente Amarga y La Majada (Ros Sala 1987).

La falta de hallazgos subacuáticos en éste periodo cultural (Martín Camino, 1994) cambió de forma significativa con el descubrimiento de Mazarrón I (años 88, 93/95), Mazarrón II (años 95, 99/00) (Negueruela et al., 1995), y el Bajo de la Campana (desde la década de los 70, pero sobre todo, durante las campañas de excavación sistemática 2007-2011 (Pinedo y Polzer 2007, 2009, 2011, Polzer, 2008 a y b, 2009 a y b, 2011, 2014), de importancia extraordinaria por confirmar la existencia de rutas marítimas comerciales en época fenicia (siglo VII a VI a.C.) en el litoral de la Región, probablemente vinculados a establecimientos coloniales.

2.3. El yacimiento subacuático del Bajo de la Campana

Existe una unión indivisible entre un pecio y el entorno geográfico (Cerezo, 2013), las rutas marítimas se trazaban sobre puntos de referencia geográficos y en base a condicionantes náuticos cuyo conocimiento era vital para evitar accidentes, conseguir resguardo frente a los temporales o aprovechar los vientos favorables que permitieran alcanzar nuevos destinos o la entrada a puntos en el interior de los territorios, como es en el caso de la bahía de Cartagena, Cabo de Palos y el entorno de isla Grosa.

Tal era su importancia que los encontramos reflejados en las fuentes clásicas, como la *Ora Marítima* de Rufo Festo Avieno (*Strongyle Insula*, Isla Grosa), el Periplo de Hanón y referenciados por autores de los siglos VI y V a.C., el *Ges Periodos* de Hecateo de Mileto, el Libro IV. 6 de la *Strabonis Geographia* de Estrabón, o la Historia Natural de Plinio (Saturno, Cabo de Palos) son algunas de las más destacadas.

En la actualidad, la tecnología ha mejorado la cartografía y batimetría que vemos reflejadas en cartas náuticas y derroteros.

La isla Grosa, el islote del Farallón y La Laja son tres elevaciones de origen volcánico³¹, alineadas de SO a NE, al este de la Manga del Mar Menor, hacia su parte central, a una distancia de 1,50 millas y pertenecen al término municipal de San Javier (Figura 19).

El entorno de Cabo de Palos y la isla Grosa presentan numerosos escollos y bajos, por lo que su conocimiento y localización eran imprescindibles para evitar el naufragio de las embarcaciones, lo que por desgracia ocurrió en numerosas ocasiones, como es el caso del pecio del Bajo de la Campana, entre muchos otros posteriores.

De las tres elevaciones, La Laja³² se situaba originalmente a 0,5 m. por encima del nivel del mar, y había sido un punto peligroso para la navegación desde la antigüedad. A finales del siglo XIX, se instaló una boya tipo campana³³ para avisar de su localización, por la que acabó siendo conocido como el Bajo de la Campana.

Desde finales de 1950, actividades como las prácticas de tiro de la Armada o las explosiones controladas realizadas por buceadores profesionales para la recuperación de chatarra de barcos modernos en las inmediaciones de Isla Grosa, han hecho que la altura del Bajo de la Campana haya quedado por debajo del nivel del mar, tan sólo a -1,5 m.

31 Las andesitas son rocas volcánicas compuestas fundamentalmente por plagioclasa cálcica, piroxenos, biotita, cristales de cuarzo, andalucita, anfíboles (hornblenda), etc. Las andesitas proceden de magmas profundos básicos que experimentan un rápido enfriamiento y que han sufrido procesos de diferenciación magmática o que han sufrido procesos de contaminación por materiales continentales en zonas de subducción. Las Rocas, Andesitas, Ígneas de tipo volcánico, disponible en Geología. Región de Murcia digital [En línea]. 24 abril 2015. http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,108&r=ReP-27971-DETALLE_REPORTAJESABUELO

32 También conocida como La Losa, su situación es latitud 37°44'10.47" N y longitud 0°41'35.04" O y dista de tierra unos 4 km.

33 Revista de Obras Públicas pp. 156, Revista de Obras Públicas pp. 141. MINISTERIO DE LA MARINA-Mar Mediterráneo-Costa S.E. de España.-Boya de la Laja de la isla Grosa.-Según comunicación del Ingeniero Inspector de las obras del Puerto de Cartagena, el 25 de Mayo de 1878 quedó fondeada la boya de campana, modelo B, destinada a señalar la laja o bajo de la isla Grosa. La referida boya está situada a unos 40 metros al sur de dicho bajo y en un fondo de 32 metros, midiendo 60 metros de longitud la cadena que a une al ancla.

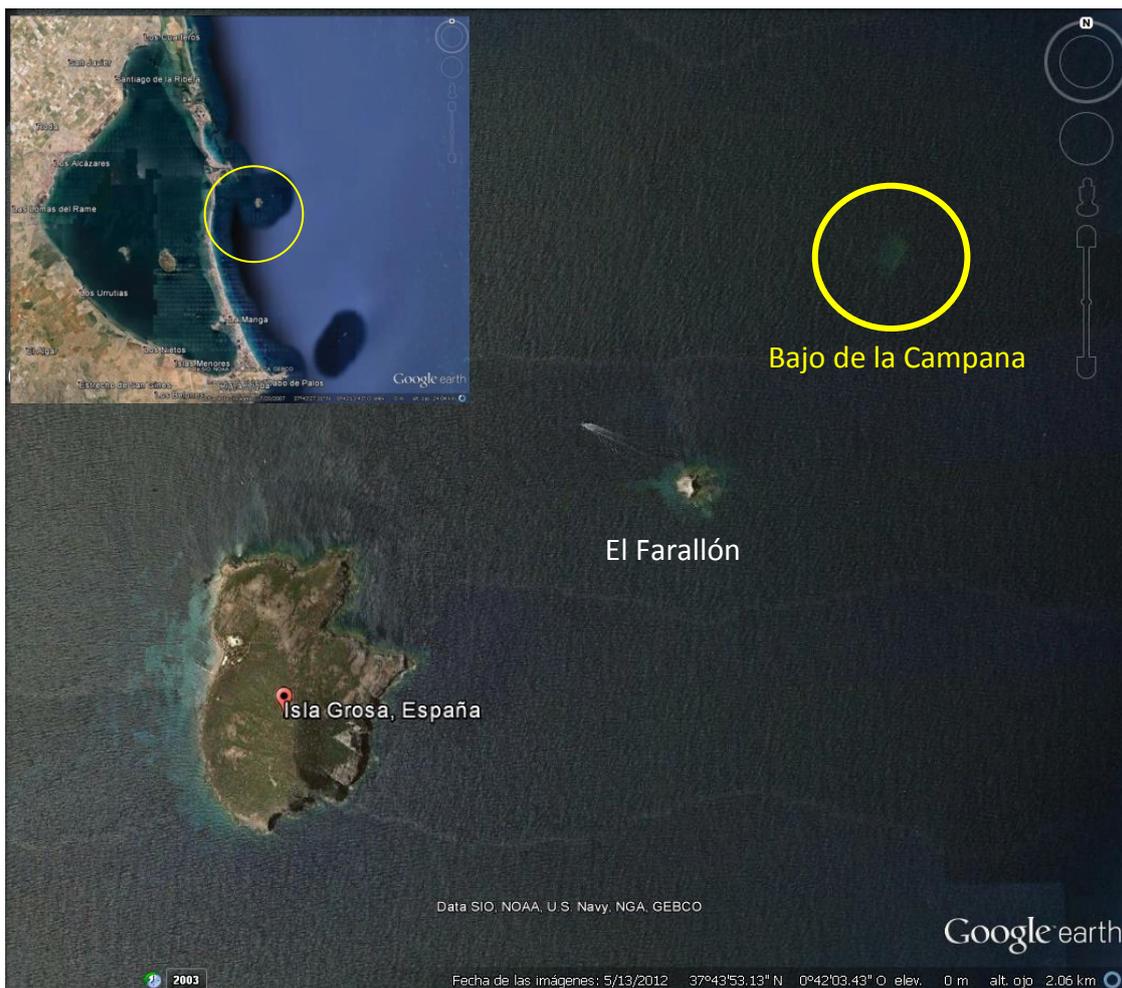


Figura 19. Situación del Bajo de la Campana, frente al Mar Menor, Murcia (Imagen tomada de Google Earth y modificada por la autora)

2.3.1. Intervenciones arqueológicas en el yacimiento subacuático del Bajo de la Campana, estudio de materiales y publicaciones.

Uno de los primeros proyectos de Julio Mas al frente del Patronato fue la prospección y excavación de los yacimientos arqueológicos subacuáticos del Polígono submarino de Cabo de Palos³⁴, un área comprendida por varios puntos situados en el límite de las

34 El Polígono Submarino de Cabo de Palos incluía los yacimientos de Punta de Algas, Bajo de la Campana, Bajo de Dentro, Los Escull, Escolletes 1, Escolletes 2 y Playa de las Amoladeras. En el Plan de actividades submarinas del

Comunidades de Valenciana y Murcia, la Manga del Mar Menor y Cabo de Palos por la costa, y las islas Hormigas e Isla Grosa por el mar, y de nuevo hasta el límite de Comunidades para cerrar el área (Figuras 20, 21 y 22).

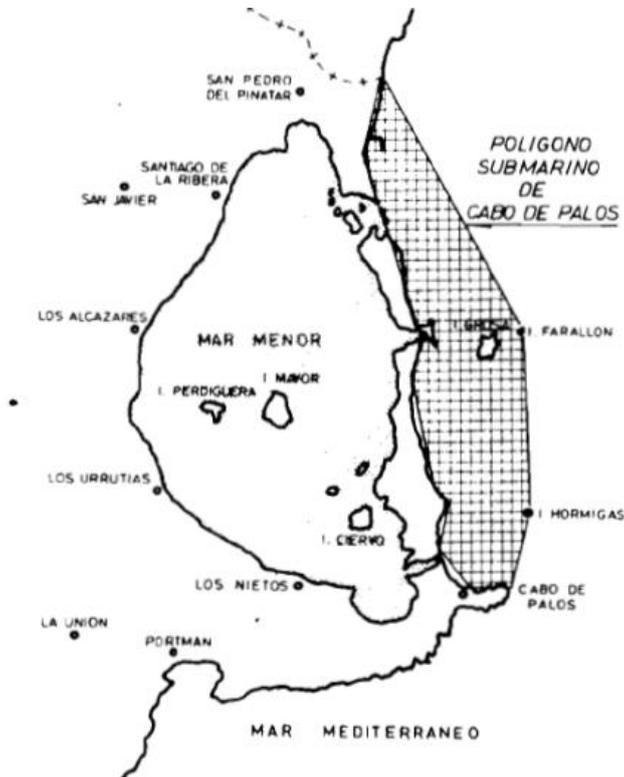


Figura 20. Polígono submarino de Cabo de Palos, según Julio Mas (Mas, 1985, p. 154, Fig. 1)

Julio Mas documentó dieciocho pecios y cinco fondeaderos en el Polígono submarino de Cabo de Palos, el pecio del Bajo de la Campana lo dató como fenicio-púnico, y el resto como romanos republicanos, altoimperiales, y bajoimperiales.

Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena de 1971-1972, entre otros yacimientos, se recoge la propuesta de sondeos de remoción sobre el Bajo de la Campana, con fines de valoración, y en función de los resultados obtenidos, se propondría una clausura o la total extracción de los restos que contuviera. (Plan de actividades submarinas 1971-1972 del Patronato. Archivo Julio Mas, 69B1. Museo Nacional de Arqueología Subacuática)



Figura 21. Dibujos del entorno de Isla Grosa y el Mar Menor al fondo. (Archivo de Julio Mas--64A2, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

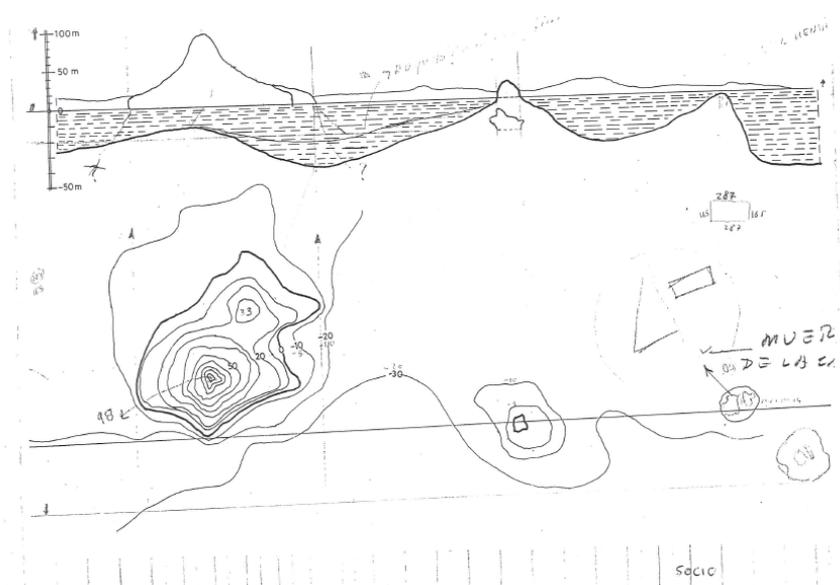


Figura 22. Representación de Isla Grosa, islote del Farallón y la Laja en planta y alzado. (Archivo de Julio Mas-50C10, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Los materiales del yacimiento del Bajo de la Campana eran conocidos por buceadores profesionales y deportivos³⁵, y su localización divulgada incluso en la prensa³⁶ Fue

³⁵ Se había notificado la presencia de materiales al Centro de Buceo de la Armada de Cartagena.

sometido a un intenso expolio durante años, por lo que su localización exacta, inventariado y protección, era una prioridad.

...siguiendo información de buzos que intervinieron en 1958 en el desguace de buques hundidos en esta zona, se localizó un yacimiento que comprende, al parecer, varios pecios intensamente expoliados, al menos en sus capas superiores.

Según se desprende de fotografía de las piezas sustraídas, se hallaron ánforas púnicas...otro ánfora procedente, indudablemente, de un pecio próximo ...

Entre las piezas extraídas y que formaban parte del cargamento de una de las naves, figuraban defensas de elefante en cantidad no determinada.

Las prospecciones preliminares de los buceadores del Patronato permitieron documentar el relieve del fondo y recuperar fragmentos cerámicos que quedaron expuestos durante las incursiones sufridas por este yacimiento (Mas, 1972: 71).

Se realizaron trabajos sistemáticos de prospección y excavación desde 1971 hasta 1981³⁷, y los materiales recuperados ingresaron en el Museo y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Submarinas³⁸ y pasaron a formar parte de su colección permanente (Figura 23):

Ánfora ovoide, Ánforas bitroncocónicas, Cerámica púnica (vasos trípodas y platos), Plancha de cobre, Lingotes de estaño, Materiales de plomo, Marfil, trece defensas de elefante con inscripciones *fenicio-púnicas*, que ingresaron por donación en 1979

36 Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática

37 Según consta en la documentación administrativa de la Carta Arqueológica de la Región de Murcia del Museo Nacional de Arqueología Subacuática y Archivo de Julio Mas, donado al museo en 2010.

38 Archivo administrativo del Museo Nacional de Arqueología Subacuática, acta de depósito de materiales 1979 y 1981

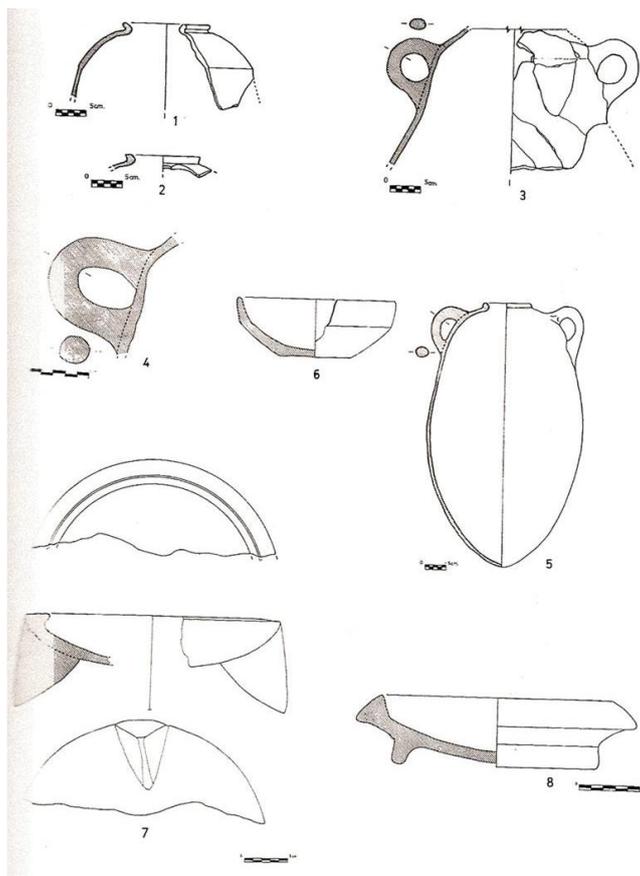


Figura 23. Cerámica fenicia recuperada en las intervenciones del Patronato en la década de los 70 (Roldán et al., 1995b, p. 53, Figs. 1-8)

El estudio que Julio Mas hizo de los materiales del Bajo de la Campana nos mostró, por primera vez, una imagen de las rutas de navegación en el sureste peninsular³⁹, de la explotación de los recursos naturales y de los asentamientos indígenas y coloniales, una realidad entendida en su verdadera magnitud por su vinculación a los hallazgos en tierra (Nieto, 1984).

La segunda intervención sobre el yacimiento se llevó a cabo en 1988, las competencias en materia de cultura habían sido transferidas a las Comunidades Autónomas y éstas debían autorizar toda intervención sobre un yacimiento arqueológico. El MNAM tenía

unas competencias muy limitadas y actuó siempre en coordinación con ella. La Dirección Regional de Cultura de la Consejería de Cultura y Educación de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, concedió el permiso de prospección arqueológica en el Bajo de la Campana al entonces Director del MNAM, Víctor Manuel Antona del Val. En la Memoria de actividades de 1988 quedaron reflejados los resultados de las prospecciones en el yacimiento del Bajo de la Campana, donde se distinguían agrupaciones de materiales que podrían corresponder a tres pecios diferentes, dos romanos y uno fenicio, sin que se produjera el ingreso de nuevos materiales (Figura 24).

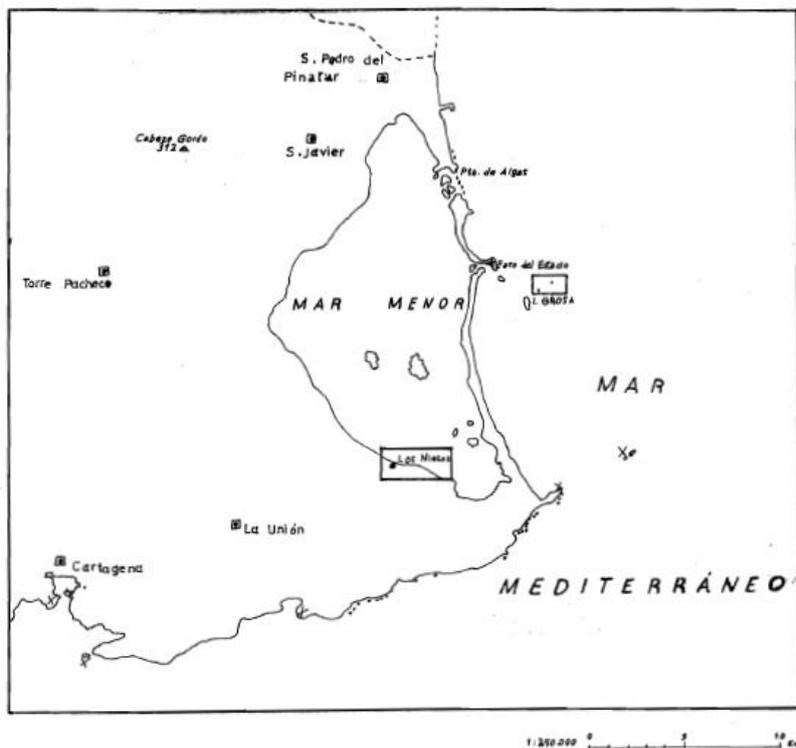


Figura 24. Planos de prospección del Mar Menor y entorno de Isla Grosa, 1988 (Carta arqueológica, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

La última y más completa intervención arqueológica sobre el Bajo de la Campana, prospección y excavación sistemática entre los años 2007 y 2011, se desarrolló en el marco normativo y deontológico de la Ley 4/2007, de 16 de marzo, de patrimonio

cultural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y de la Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS y su anexo.

El proyecto se materializó en virtud de un convenio de colaboración firmado entre el *Institute of Nautical Archaeology*⁴⁰ de *Texas A&M University (The Agricultural and Mechanical College of Texas)* y el Ministerio de Cultura de España, a través del MNAS.

Entre los objetivos planteados por el INA destacaba el interés en colaborar con los Institutos arqueológicos en España en materia de arqueología subacuática, por lo que dos de sus investigadores y directores de la intervención, Mark E. Polzer y Juan Pinedo, elaboraron un programa de intervención para estudiar las pautas arqueológicas más importantes del área del Bajo de la Campana, en coordinación con el Ministerio de Cultura.

Por su parte, el Ministerio de Cultura, a través del MNAS⁴¹, compartía el objetivo de desarrollar y extender una colaboración activa con el Instituto americano, de estudiar el área del Bajo de la Campana para desarrollar recursos en la gestión de la investigación científica, de protección y de conservación de las fuentes históricas y arqueológicas, así como la difusión de éste patrimonio (Figura 25).

40 En adelante INA

41 La Ley 16/1985 de Patrimonio Histórico Español y el Real Decreto 620/1987, por el que se aprueba el Reglamento de Museos de Titularidad Estatal y del Sistema Español de Museos, exponen una definición de museo en la línea proclamada por el Consejo Internacional de Museos (ICOM): «Son museos las instituciones de carácter permanente que adquieren, conservan, investigan, comunican y exhiben para fines de estudio, educación y contemplación conjuntos y colecciones de valor histórico, artístico, científico y técnico o de cualquier otra naturaleza cultural» (artículo 59.3, Ley 16/1985).

The screenshot shows a web browser window displaying the CERES website. The page title is 'Bajo de la Campana' and the URL is 'ceres.mcu.es/pages/SpecialSearch?Museo=ARQUANSMCAMPANA&Where=NSMCAMPANA'. The page features a header with the logo of the Spanish Government and the Ministry of Education, Culture and Sports, and the title 'Bajo de la Campana MUSEO NACIONAL DE ARQUEOLOGIA SUBACUATICA. ARQUA'. Below the header, there is a search bar and a navigation menu. The main content area displays a list of search results for 'Nueva Búsqueda'. Each result includes a small image of an artifact, its inventory number, and detailed metadata. The artifacts shown are: 00440 (Iron), 01531 (Ivory), 01532 (Ivory), and 01533 (Ivory). The metadata for each artifact includes its name, material, date, cultural context, and specific location. The page also shows navigation options like 'Ordenar por', 'Ver Mosaico', and 'Actualizar', and a footer with the Windows taskbar.

Inventory Number	Material	Date	Cultural Context	Location
00440	Iron	625[ac]-575[ac]	Phoenician	Bajo de la Campana 1, San Javier (Campo de Cartagena)
01531	Ivory	600[ac]-201[ac]	Phoenician	Bajo de la Campana 1, San Javier (Campo de Cartagena)
01532	Ivory	600[ac]-201[ac]	Phoenician	Bajo de la Campana 1, San Javier (Campo de Cartagena)
01533	Ivory	600[ac]-201[ac]	Phoenician	Bajo de la Campana 1, San Javier (Campo de Cartagena)

Figura 25. Difusión del proyecto Bajo de la Campana, disponible en CER.ES: [En línea]. 24 abril 2015: <http://ceres.mcu.es/pages/SpecialSearch?Museo=ARQUANSMCAMPANA&Where=NSMCAMPANA>

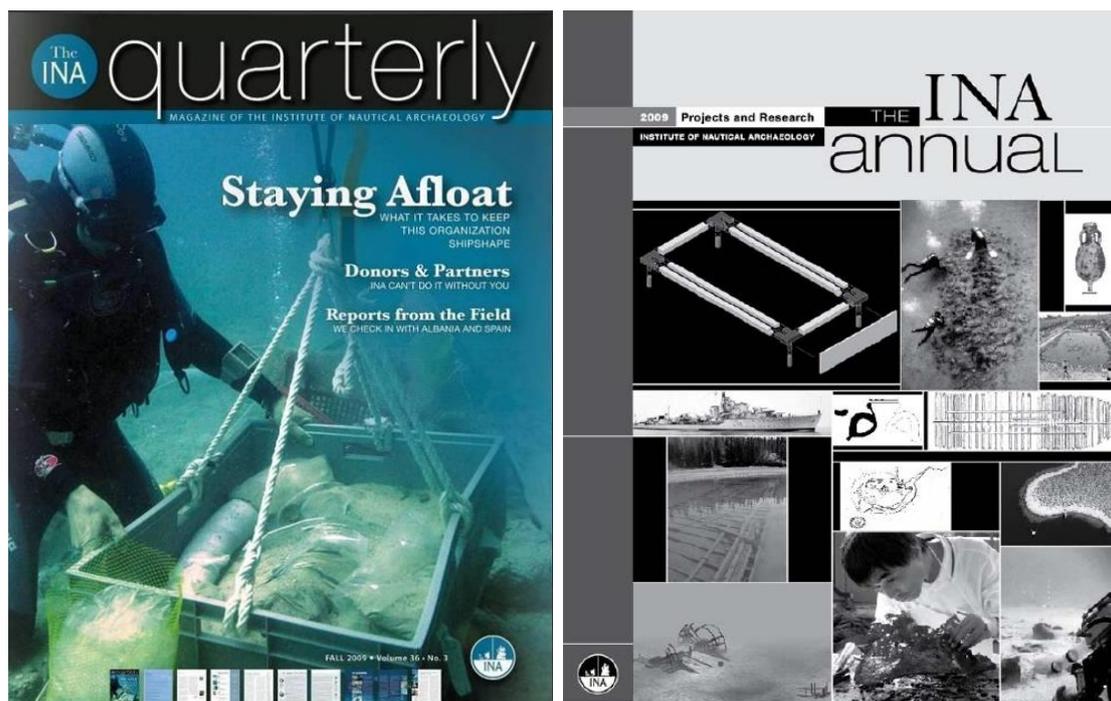


Figura 26. Publicaciones trimestral y anual 2009 del *Institute of Nautical Archaeology* donde se presentan los trabajos realizados en el pecio del Bajo de la Campana desde 2007

La acción coordinada entre las administraciones del Estado y Autonómica, según establece nuestra Constitución, fue necesaria para el desarrollo de la intervención.

Durante los años de campañas de excavación sistemática, el yacimiento estuvo protegido por el Servicio Marítimo de la Guardia Civil y Capitanía Marítima.

La Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, a través de su Dirección General de Cultura, concedió los permisos de prospección, excavación y toma de muestras para el estudio de los materiales recuperados, a petición de los investigadores del INA.

Para el trabajo en el yacimiento contaron con personal y equipamiento logístico del MNAS, arqueólogos, conservadores, restauradores y patrón de barco, así como el uso de equipos de submarinismo, compresores de aire, embarcaciones y vehículos de motor. El museo también puso a disposición del proyecto de intervención arqueológica

los laboratorios de conservación y los almacenes para todos los materiales y objetos recuperados durante los años de campaña⁴².

Los primeros estudios de los materiales recuperados del Bajo de la Campana apenas logró esbozar el cargamento abundante y variado que conocemos hoy en día, y que hemos podido contemplar en su auténtica dimensión con las excavaciones sistemáticas llevadas a cabo entre los años 2007 y 2011.

El hallazgo y estudio de los pecios Mazarrón I y II y el del Bajo de la Campana, han contribuido de forma extraordinaria al conocimiento de nuestro PCS, de la navegación en época fenicia en nuestro litoral, en España, pero también a nivel internacional y ha supuesto una importante motivación en proyectos de formación y estudio en curso, como los de Isla Grosa o Mazarrón Fenicio⁴³, y materia de estudio en trabajos sobre la difusión y puesta en valor del PCS recuperado (Jones, 2012), publicaciones nacionales e internacionales, congresos, encuentros y exposiciones. (Pinedo y Polzer 2007, 2009, 2011, Polzer, 2008 a y b, 2009 a y b, 2011, 2014) (Figura 26).

2.3.2. Descripción del cargamento del pecio fenicio del Bajo de la Campana, intervención arqueológica 2007-2011

La intervención arqueológica sobre el Bajo de la Campana durante los años 2007-2011, como he señalado anteriormente, se llevó a cabo siguiendo las normas que establece

42 Convenio de colaboración entre el Ministerio de Cultura de España y el Instituto de Arqueología Náutica: [...] Colaborarán con personal, equipo, y supervisión del Museo Nacional de Arqueología Subacuática para la conservación de todos los objetos y materiales que se recojan durante la investigación de acuerdo con los estándares más altos de las prácticas actuales en la conservación y en arqueología de acuerdo con los mayores estándares de seguridad. El MNAM-CNIAS además permitirá el acceso a la biblioteca para facilitar los estudios adecuados orientados al examen e investigación de los objetos y materiales. [...] Participará en concepto de formación al menos con un restaurador en proceso de formación del MNAM-CNIAS.

43 (<http://www.proyectoislagrosa.com>, 16 de marzo de 2015) y (<http://www.um.es/cepoat/mazarronfenicio>, d18 e marzo de 2015).

nuestro marco legislativo y los principios y metodología de la Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS (Polzer, 2009b).

La excavación sistemática del yacimiento se fundamentó en la protección del PCS frente al expolio y la contribución significativa al conocimiento, para el acceso y beneficio público, de una de las escasas evidencias del tráfico marítimo en época fenicia, tanto en España como en el Mediterráneo.

Por el estudio de los materiales recuperados hasta el momento, se estima que este pecio transportaba un cargamento de unas 4 toneladas, entre materias primas y objetos manufacturados, que incluían cerámica fenicia occidental y objetos de lujo. Su estudio pone de manifiesto la existencia de circuitos marítimos comerciales⁴⁴, los contactos e interacción con las comunidades indígenas, la demanda de productos o los nuevos gustos de las élites.

El número de objetos recuperados (incluidos fragmentos) durante los cinco años de campaña, asciende a los 3.341, entre cerámica, material lítico, metales, mineral, marfil, material orgánico, alabastro o ámbar.

Entre las materias primas podemos encontrar galena (Figura 27), estaño y cobre, cinco pequeños fragmentos de ámbar y gruesos pegotes de resina o brea. Destacan las defensas de elefante, sesenta y seis ejemplares en total, entre defensas completas y fragmentos de defensas, algunas de ellas con inscripciones, que documenta por primera vez su comercio por vía marítima en la península ibérica. Trece de ellas ingresaron en el MNAM en 1979 a través de una donación, mientras que las cincuenta y tres restantes se descubrieron y recuperaron en las excavaciones sistemáticas de 2007 a 2011 (Figura 28) ANEXO I.

La presencia de marfil como parte del cargamento del pecio podría justificar la existencia de talleres eborarios en la península ibérica (Mas, 1987 y Quesada, 2014), la asimilación, por parte de las comunidades indígenas, de las nuevas manifestaciones culturales procedentes de Oriente, cuyos periodos de mayor auge corresponden a los

44 Catálogo *Assyria to Iberia*. Mark Polzer. 2014.

siglo VII y VI a.C. (Martín Camino, 1995), para ser sustituido progresivamente por hueso (Aubet, 1971).

Su estudio taxonómico está pendiente y aportaría información muy importante sobre la especie⁴⁵ (extinta o extante), su procedencia, áreas de suministro y distribución, así como la confirmación sobre la ruta marítima de la nave.



Figura 27. Lingotes de estaño y galena de la campaña de 2008 (Mark E. Polzer)



Figura 28. Algunas de las defensas recuperadas en la campaña del año 2010 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

45 Las grandes dimensiones de algunas de las trece primeras defensas, hizo que Julio Mas las considerara de la especie *Loxodonta africana*.

Respecto a los materiales manufacturados, principalmente cerámica, destaca la amplia y representativa tipología de platos trípodes, cuencos, ánforas y ungüentarios característicos del periodo fenicio occidental orientalizante (Polzer, 2014) (Figuras 29 y 30).

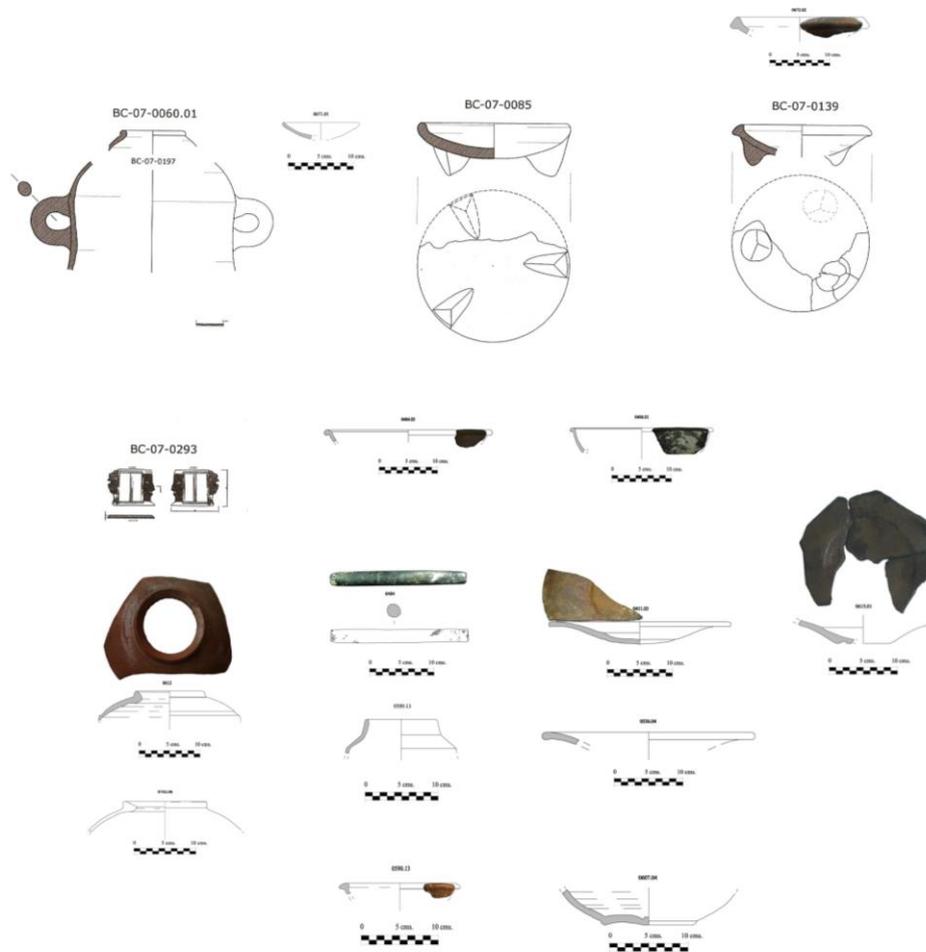


Figura 29. Algunos materiales fenicios significativos recuperados en el Proyecto de intervención arqueológica sobre el pecio del Bajo de la Campana 2007. (Mark E. Polzer)



Figura 30. Objetos manufacturados de cerámica de la campaña de 2011. De derecha a izquierda, botellita olearias SJBC_11_3117 y lámpara de aceite de cerámica de borde exvasado y dos picos SJBC_11_3030. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Mención especial merecen los objetos de lujo, como las piezas de bronce exquisitamente trabajadas, dos *thymiaterion*, un brazo sosteniendo una flor de loto (Figura 31) y elementos de mobiliario.



Figura 31. Thymiaterion y brazo con flor de loto (Polzer, 2014: p. 236, cat. 128, n^o de inventario SJBC_11_2932 y cat. 126, SJBC_08_0324)

Peines de madera de doble cara con decoración lineal incisa, fragmentos de hueso de avestruz y de alabastro (Figura 32).



Figura 32. 12 Peines de madera (*Buxus sp.*) de doble cara con decoración lineal incisa en el cuerpo central y fragmento de alabastro SJBC_11_3248 (Mark E. Polzer)

Un pedestal de dolomía cuyo cuerpo presenta estrías en tres de sus caras, su base es rectangular y la parte superior tiene un capitel decorado con volutas y ábaco (Figura 33).



Figura 33. Pedestal de dolomía (Polzer, 2014: p. 236, cat. 125, nº de inventario SJBC_08_0324)

Los únicos objetos manufacturados de marfil son dos empuñaduras de con remaches metálicos y un soporte anular (Figura 34).



Figura 34. Empuñaduras de marfil con remaches metálicos, SJBC_09_1136, SJBC_11_2689 y soporte anular SJBC_11_2440 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Por último, también se han documentado objetos de la tripulación, como once piedras de afilar cilíndricas y cuarenta y tres pesas de tipo cuboide, alma de plomo y exterior de bronce. La parte superior tiene un motivo decorativo perforado. Sus pesos oscilan entre los 3 g. a los 3 Kg (Polzer, 2014) (Figura 35). El resto de pesas son esféricas de plomo.



Figura 35. Ponderales de tipo cuboide (Polzer, 2014: p. 23, cat. 123 a-d, n^o de inventario SJBC_11_3183, SJBC_11_3246, SJBC_3202, SJBC_11_3270) y piedra de afilar cilíndrica (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS, n^o de inventario SJBC_11_3240.02)

Los estudios más recientes sobre el cargamento del Bajo de la Campana lo sitúan cronológicamente entre los siglos VII-VI a.C.⁴⁶; la datación y las posibles áreas de producción se han establecido por el análisis de la tipología de los materiales cerámicos y el estudio petrográfico de una selección de los mismos.

De igual forma, el estudio metalográfico de los lingotes de estaño, cobre y galena han aportado información sobre las áreas de explotación del mineral y metales.

En estos momentos, los análisis por radio carbono 14C de una selección de materiales orgánicos, fragmentos de madera del casco, escamas de piña, piñones, abarrote, están en curso.

El análisis de la información de los materiales recuperados, cuyos primeros resultados han sido objeto de diversas publicaciones (Pinedo y Polzer 2007, 2009, 2011, Polzer, 2008 a y b, 2009 a y b, 2011, 2014), ha permitido tener, por primera vez, un conocimiento real de la extensión y naturaleza del cargamento que el pecio fenicio del Bajo de la Campana, un importantísimo documento que atestigua los contactos comerciales y empresas colonizadoras en el Mediterráneo occidental a finales de la Edad del Bronce. Transportaba cerámica de asentamientos fenicios de la costa andaluza, marfil del norte de África, estaño de regiones mineras del norte, galena de las minas del noreste de Andalucía, probablemente Almería, mercancías que podrían haber sido recogidas en uno o varios puntos de suministro o redistribución, para alcanzar varios destinos que demandaban estos productos, como la Fonteta, Ibiza o incluso el noreste peninsular (Polzer, 2014).

46 Mark E. Polzer, uno de los directores de la última intervención en el Bajo de la Campana, prepara, en la actualidad, su trabajo de doctorado sobre el estudio de los materiales de éste yacimiento.

2.3.3. Las defensas de elefante del pecio fenicio del Bajo de la Campana. Estudio y epigrafía

Desde que en 1972 se iniciaran los trabajos prospección y excavación en el yacimiento del Bajo de la Campana por los miembros del Patronato, no tenemos constancia de que recuperaran ninguna de las trece primeras defensas de elefante, probablemente fueron recogidas por buceadores profesionales, de la Armada o deportivos a finales de los años cincuenta, en el desarrollo su actividad profesional, pero se desconocen las circunstancias (Figura 36).

[...] Localizada una fotografía de 1958 por buzos que intervienen en el desguace de buques hundidos en las proximidades de este bajo, en la que se aprecian ánforas de distinta tipología, púnica, Dressel 10 y un colmillo de elefante, piezas que fueron halladas en gran cantidad, según nuestras noticias.

Los datos sobre relieve del fondo y restos de expolio, han sido verificados por nuestros buceadores.

PROYECTO: Efectuar catas periféricas para averiguar si quedan restos del pecio, extracción de piezas diseminadas, estudio que permita adoptar resoluciones sobre el mismo⁴⁷.

47 Plan de actividades para 1972 del Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de la Provincia Marítima de Cartagena, Archivo Julio Mas. Museo Nacional de Arqueología Subacuática.



Figura 36. Piezas extraídas por buceadores antes de la creación del Patronato de Excavaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena (Archivo Julio Mas, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Las trece primeras defensas ingresaron en el MNAM y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Subacuáticas en 1979 a través de la donación de un particular, tal y como figura en la documentación del archivo de Julio Mas⁴⁸ y en el archivo administrativo del museo y fueron expuestas en el Centro de Investigaciones Arqueológicas Submarinas, y posteriormente en el MNAM, junto con otros materiales de distinta naturaleza del mismo yacimiento, lingotes de estaño y cerámica.

La última intervención arqueológica en el Bajo de la Campana, años 2007 a 2011, incrementó el número de defensas y fragmentos de defensas hasta un total de 66, de las que diez conservan inscripciones y tres tienen marcas de devastación y motivos lineales.

En el área de trabajo del yacimiento del Bajo de la Campana, un área de 400 m², subdividida en una cuadrícula de diez cuadros por lado, cada cuadro de 2x2 m, la

48 Donado al MNAS en 2010

mayor concentración de defensas de elefante corresponde a los cuadros próximos a la grieta que recorre el Bajo desde su parte superior, letras D, E, F y G y números 0, 1, 2, 3, 4. En estos sectores hay una alta concentración de otros elementos del cargamento como galena y lingotes de estaño (Figuras 37 y 38).

En la documentación sobre la recuperación de las defensas durante los cinco años de campañas de excavación sistemática, se describe el tipo de fondo y los elementos adyacentes. El fondo suele ser rocoso y los materiales próximos a las defensas son lingotes de estaño, galena, fragmentos de forro de plomo, concreciones ferrosas, clavos de bronce y cerámica.

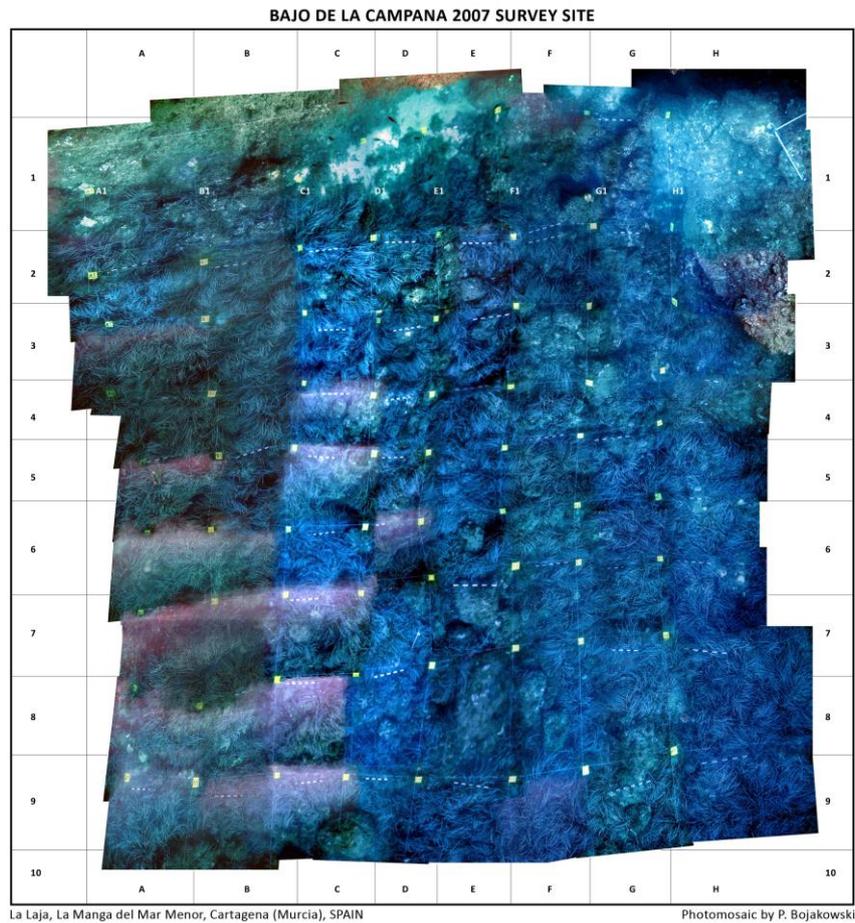


Figura 37. Área de trabajo del Bajo de la Campana, 2007-2011 (P. Bojakowski)

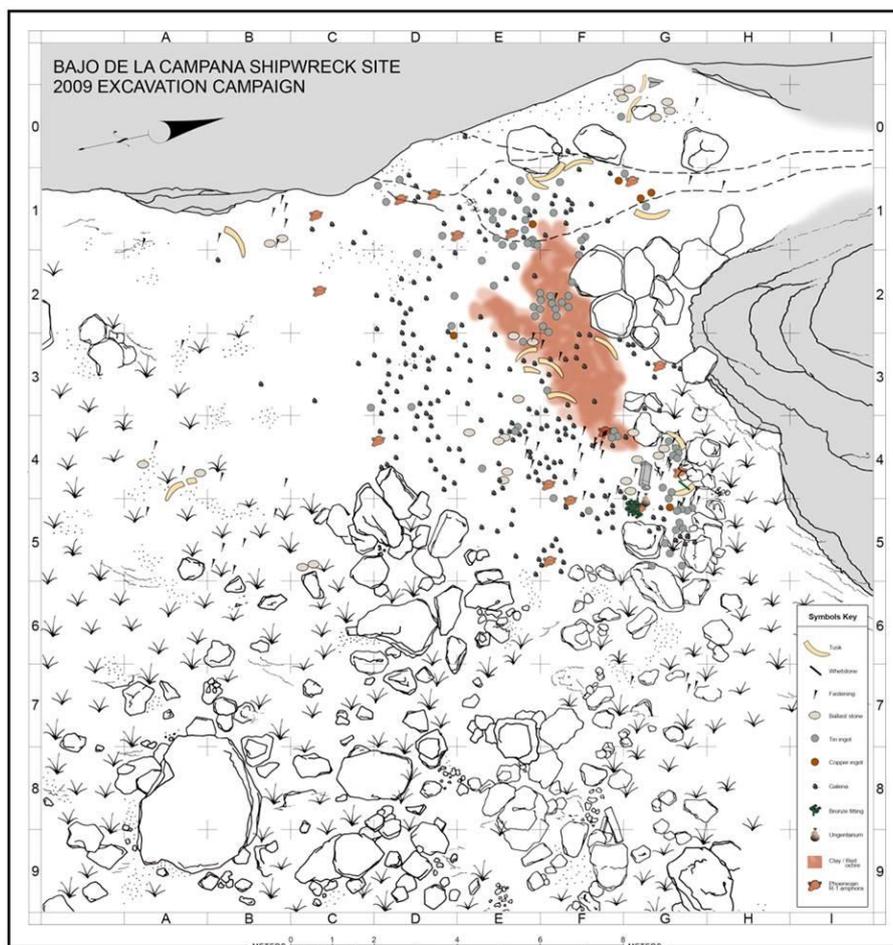


Figura 38. Distribución de materiales en la campaña de 2009, en el Bajo de la Campana (Mark E. Polzer)

El número de defensas recuperadas por años de campaña han sido:

2007: 3 defensas y fragmento de defensa

2008: 10 defensas y fragmentos de defensa

2009: 8 defensas y fragmentos de defensa

2010: 20 defensas y fragmentos de defensa

2011: 12 defensas y fragmentos de defensa

En todos los años de campaña hay uno o varios ejemplares de grandes dimensiones. La defensa de mayor longitud tiene 1460 mm (en su curvatura externa). Le siguen las

ocho que sobrepasan los 1000 mm. En cuanto al peso, una alcanza los 14,500 Kg, y tras ella cuatro más que superan los 10 kg. De las cincuenta y tres defensas, veintisiete se han recuperado completas⁴⁹ y veintiséis son fragmentos.

2.3.3.1. Epigrafía

Julio Mas estudió las inscripciones del primer conjunto de trece defensas, en colaboración con el Dr. Robert Lequément, miembro de la *Direction des Recherches Archéologiques Sous-Marines* de Marsella, y el Dr. Josep M. Sola-Solé de *Catholic University of América* de Washington (Mas, 1985). Por la asociación con materiales púnicos, considerados inicialmente como parte del mismo yacimiento (Roldan et al., 1995a), se estableció una cronología entre finales del siglo V o principios del IV a.C. (Mas, 1987), hecho que también será tomado en consideración por Sanmartín (Sanmartín, 1986).

Además del estudio epigráfico de las primeras defensas del Bajo de la Campana, Julio Mas realizó un trabajo monográfico sobre el marfil como soporte de representaciones artísticas en la Antigüedad, con el que ingresó en la Academia Alfonso X el Sabio en 1987. Sus últimos capítulos los dedicó a las manifestaciones eborarias en la península ibérica, donde refirió el extraordinario conjunto de defensas de elefante procedentes de este yacimiento, que podrían justificar el abastecimiento de talleres eborarios en la zona.

Otras publicaciones más recientes sobre el pecio del Bajo de la Campana, como la de Mederos y Ruíz en 2004, han datado el cargamento en época fenicia y lo han vinculado con el comercio de marfil en el Norte de África. En su trabajo han realizado una revisión del estudio de las inscripciones (Mederos y Ruiz Cabrero, 2004).

49 Consideramos una defensa completa si conserva la punta y la cavidad pulpar y pueden presentarse sin fragmentar o fragmentadas.

La interpretación de las inscripciones por estos autores es que se trata de antropónimos con fórmulas de cortesía, o bien, acompañados de la función/posición social y marcas de propiedad, principalmente, como la inscripción de la defensa con nº inventario 1529: *bd'štrt/'bd*, *bd'štrt*, antropónimo y *'bd*, "siervo", personas dependientes de un templo o, por el contrario, altos cargos administrativos que se autodenominan siervos de un monarca (Mederos y Ruiz Cabrero, 2004: 263, 281) (Figura 39).



Figura 39. Detalle de la inscripción sobre una defensa (Archivo fotográfico del MNAS, nº inventario 1529)

Los estudios epigráficos más recientes, que incluyen los nuevos hallazgos, han sido realizados por Mark E. Polzer, que apuntan hacia la hipótesis de que se trata de inscripciones votivas, como se puede apreciar en la inscripción de la defensa con nº de inventario SJBC_07_0210 *brk/ 'šmnhls*, *Bendice Eshmunkhalots (Bless Eshmunkhalots), Que [el dios] Eshmún salve [a alguien de cualquier daño] (May [the god] Eshmun save [someone from harm])* (Polzer, 2014: 232, 234) (Figura 40).



Figura 40. Detalle de la inscripción sobre una defensa (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS, nº de inventario SJBC_07_0210)

2.3.3.2. Problemas de conservación de las 13 primeras defensas. Evolución del estado de conservación desde las primeras actuaciones hasta la actualidad

Como ya hemos adelantado, no se conocen con exactitud las circunstancias en las que se extrajeron las trece primeras defensas de elefante a finales de los años 50, pero todo parece apuntar que permanecieron en una colección particular hasta que fueron donadas en enero de 1979 al Centro de Investigaciones Arqueológicas Submarinas.

Durante ese periodo no hay constancia de que recibieran tratamiento de conservación alguno, hecho que explicaría el estado crítico en el que ingresaron en el museo.

El temor a que un desplazamiento de las defensas, para ser tratadas, al Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte⁵⁰ de Madrid pudiese agravar su estado de conservación inicial, hizo que Julio Mas solicitase al Director de este Instituto que la

⁵⁰ En adelante ICROA

Jefa del Departamento de Arqueología del Instituto, María Sanz Tejero, viajase a Cartagena para conocer la situación y valorar posibles actuaciones.

“..Como consecuencia del retraso con que han llegado estos materiales a nuestro Centro y haber sufrido una rápida desecación, ofrecen un serio peligro de destrucción, perdiéndose con ello una documentación arqueológica del más alto interés epigráfico para el mejor estudio del tráfico marítimo en la antigüedad.”⁵¹

Las primeras intervenciones de conservación que conocemos las realizó y documentó María Sanz Nájera (1980), restauradora del Departamento de Arqueología del ICROA, en las instalaciones del museo y Centro de Investigaciones Arqueológicas Subacuáticas (Figura 41).

Los diferentes tratamientos y su secuencia serán descritos en detalle en un apartado en un apartado específico.

Podemos destacar su propuesta de metodología para la conservación de marfil de procedencia subacuática, una relación de actuaciones básicas para garantizar su conservación desde el momento en que los materiales son recuperados del yacimiento subacuático

51 Carta Julio Mas al Director del ICROA, enero 1979. Archivo de Julio Mas. Museo Nacional de Arqueología Subacuática.



Figura 41. María Sanz tratando por primera vez las defensas de elefante del Bajo de la Campana donadas al museo (Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 42. Visita de autoridades al Centro de Investigaciones Arqueológicas Submarinas de Cartagena, año 1980, en la que Julio Mas García muestra las defensas (Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

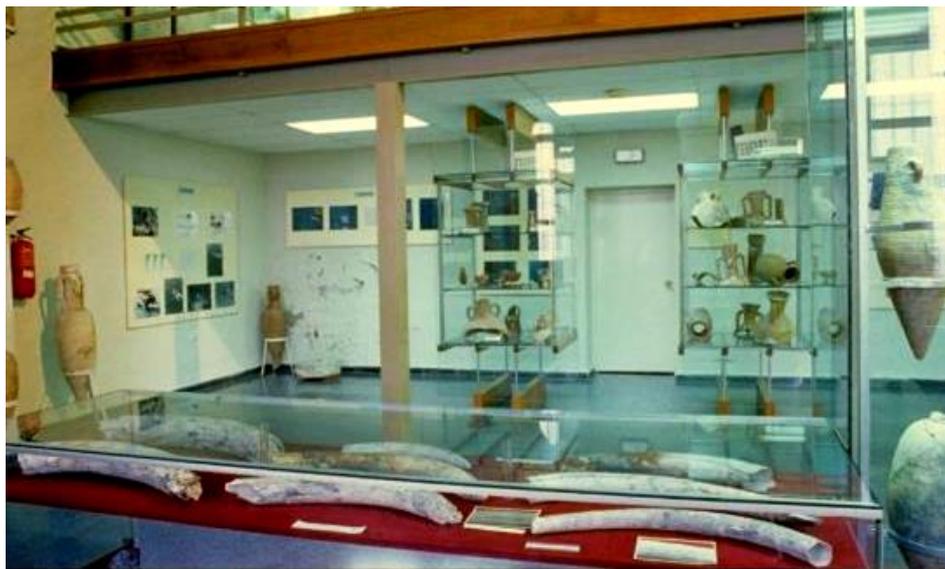


Figura 43. Ubicación de las defensas en la exposición permanente del MNAM, 1982-2006 (Archivo fotográfico del MNAS)

Las defensas fueron exhibidas tanto en las instalaciones del museo y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Subacuáticas de Cartagena como en las del MNAM, de forma permanente desde el 1982 (Figura 42 y 43).

En 1986 la Directora del MNAM, Alicia Rodero, solicitó el traslado de la defensa con n. inv. 1532 a la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Madrid para que fuese intervenida. Los tratamientos comenzaron en 1985 y se documentaron dos fases, la primera entre 1985 y 1986, y la segunda entre 1987 y 1988⁵².

En la primera fase, años 1985-1986, se realizaron limpiezas mecánicas del exceso de resina y tierras en superficie de la primera intervención, en el año 1980, y de concreciones calcáreas puntuales con ataque ácido (ácido acético 10%) y posterior neutralización.

⁵² Según consta en documentación administrativa del MNAS

También se aplicaron consolidaciones puntuales y adhesiones de fragmentos y lascas en superficie con Paraloid® B72 en acetona en proporciones del 5 al 50%, según el caso.

En la segunda fase, años 1987-1988, continuaron las limpiezas de exceso de resina y tierras en superficie de la pre-consolidación inicial, se retiraron vendajes localizados con gasas y se reorganizaron lascas y fragmentos, consolidación y adhesión de fracturas y estratos con Paraloid® B72 en proporciones del 20 al 40%, con refuerzos de fibra de vidrio en algunos puntos. Para grietas muy profundas, el consolidante se aplicó por goteo con soluciones muy diluidas de Paraloid® B72 y acetona al 5%, lo que produjo la regeneración de la resina en otras áreas.

Algunas lascas adheridas, que presentaban deformaciones considerables, se mantuvieron y reforzaron con resina epoxi para no comprometer su integridad ni la de la zona adyacente.

Desde su llegada a Madrid, se advirtió que el deterioro que presenta la defensa se agravó por las nuevas condiciones ambientales, muy diferentes a las que tenía en Cartagena. Es por ello que los últimos informes desaconsejan nuevos traslados de materiales de esta naturaleza, si no pueden reproducirse las condiciones ambientales de su lugar de procedencia.

Finalmente, la defensa volvió al MNAM en 1997 en un molde de poliuretano expandido, aunque no fue expuesta hasta la inauguración de la nueva sede en 2008, después de la última intervención de conservación en el Instituto de Patrimonio Cultural de España, como veremos más adelante.

No conocemos otra intervención sobre el conjunto de trece defensas hasta 2006, durante esos nueve años, la conservación preventiva fue la única metodología de actuación, aunque no resultó completamente eficaz. Las defensas estuvieron en exposición y sufrieron un deterioro lento y progresivo por varios factores, entre ellos la falta de hermeticidad de las vitrinas y las oscilaciones de temperatura, humedad relativa e iluminación en sala, que les afectó de forma directa. El resultado fue el

desprendimiento de lascas y fragmentos, debido a los movimientos de contracción y dilatación que experimentaba el marfil debido a su higroscopicidad (Figura 44).

Las condiciones en sala se modificaron paulatinamente para que el impacto sobre la vitrina y las defensas fuera el menor posible, y se instalaron sistemas de registro, termohigrógrafos, para conocer la evolución de los parámetros de temperatura y humedad relativa, datos que se fueron recogiendo desde 1994. El sistema de monitorización Hanwell sustituyó los sistemas de registro anteriores en 2003.



Figura 44. Detalle de los testigos colocados por los técnicos del Instituto de Patrimonio Cultural de España (Archivo fotográfico del MNAS)



**Figura 45. Preparación de las defensas con personal de la empresa SIT para su traslado al IPCE
(Archivo fotográfico del MNAS)**

En diciembre de 2006, con motivo del proyecto museológico y museográfico para la inauguración del museo en su sede actual, las defensas se prepararon para su traslado al Instituto de Patrimonio Cultural de España⁵³ con el objetivo de someterlas a un estudio y tratamiento de conservación y restauración que mitigara los efectos del deterioro que habían experimentado.

Una empresa especializada en traslado de obras de arte, SIT-Transportes Internacionales, realizó el embalaje individual de las trece defensas, y las reagrupó por parejas en cajas construidas a tal fin. Fueron transportadas en camión climatizado, y las condiciones del viaje registradas mediante *dataloggers* (Figuras 45 y 46).

53 En adelante IPCE

El IPCE diseñó una cámara climática para reproducir las condiciones de humedad relativa y temperatura del lugar de origen, Cartagena, y todos los tratamientos se realizaron allí hasta su regreso definitivo en octubre de 2008.⁵⁴



Figura 46. Detalle del embalaje individualizado de las defensas realizado por el personal de la empresa SIT para su traslado al IPCE (Archivo fotográfico del MNAS)

La intervención de conservación y restauración comenzó con su estudio y caracterización, por primera vez desde su hallazgo, que incluyó un estudio biológico, radiográfico, caracterización de materiales –Microscopía electrónica de barrido, análisis elemental-, datación por C14 y análisis de ADN. La pérdida de la fracción orgánica del marfil y el mal estado de las muestras, hicieron imposible obtener

54 (Informe restauración de las trece defensas de elefante del polígono submarino de cabo de palos (Murcia). S. VII-VI a.C., MNAS Cartagena (Murcia), nºreg.IPCE:23.131 (1-13), M^a Isabel Herráez Martín, Noemí Morán. inédito.

Informes y trabajos 10, 2014, pp.129, 148. Intervenciones de conservación-restauración sobre los marfiles del pecio fenicio del Bajo de la Campana, Cartagena, Murcia (Herráez et al., 2014)

resultados para la datación por C14 y ADN (Herráez, M. I. y Morán, N. 2008) (Figura 47).

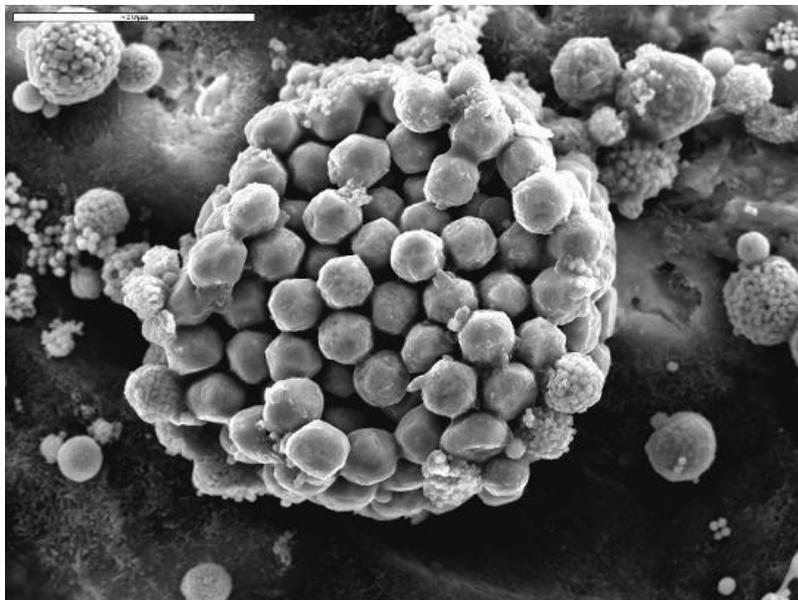


Figura 47. Imagen al microscopio electrónico de barrido de un agregado de pirita framboidal presente en las defensas del pecio Bajo de la Campana (IPCE)

El diagnóstico de alteraciones señaló el largo periodo de inmersión como el causante de importantes cambios, que produjeron alteraciones de tipo químico, físico y biológico, pérdida de casi toda la fracción orgánica, mineralización, presencia de compuestos de hierro –casi con toda seguridad del ambiente de enterramiento- y productos generados por la actividad biológica en ambientes de anoxia (Figura 48).



Figura 48. Defensa con nº inv. 01540 antes del tratamiento de conservación-restauración en IPCE (Archivo fotográfico del MNAS)

Los tratamientos aplicados fueron pre-consolidación con Paraloid® B72 en acetona, de forma puntual y con la ayuda de papel japonés.

La limpieza mecánica de restos de concreciones, sedimento y resina acrílica se realizó humectando previamente con acetona, para retirarlos con cepillos de cerda natural y palillos de naranjo.

Para la consolidación definitiva se utilizó Paraloid® B72 (10-20%) con micro esferas de vidrio de 40-70 µm en proporción ½ o 1/1 v/v, para conseguir el refuerzo estructural necesario.

Se adhirieron fragmentos desprendidos con resina epoxy (Araldit®), previa limpieza de las zonas de contacto y la reintegración volumétrica y cromática de lagunas, fue realizada con masilla epoxi (*Milliput® Superfine White*) pigmentada.

Se ha aconsejado mantener unos valores estables de humedad relativa inferiores al 50%, una temperatura entre 18 y 20°C y la ausencia de oxígeno, por la inestabilidad de los compuestos reducidos de hierro⁵⁵. ()

Desde la inauguración del MMAS, denominación y regulación actuales recogidas en Real Decreto 1508/2008, de 12 de septiembre, han permanecido en una vitrina climatizada diseñada para albergar las piezas de naturaleza orgánica más relevantes del Centro, los restos del pecio fenicio Mazarrón I y el conjunto de defensas del pecio Bajo de la Campana. En la actualidad se realiza el seguimiento de las condiciones ambientales y revisiones periódicas.

55 Informes y trabajos 10, 2014, pp.129, 148. Intervenciones de conservación-restauración sobre los marfiles del pecio fenicio del Bajo de la Campana (Cartagena, Murcia), M^a Isabel Herráez Martín et al., 2014

2.3.3.3. Préstamo de defensas de elefante del Bajo de la Campana a exposiciones temporales

La relevancia de las defensas de elefante del Bajo de la Campana, ha hecho que formen parte de exposiciones temporales sobre los fenicios, como *I FENICI*, Palazzo Grazzi, Venecia (1988)⁵⁶, *LA MÉDITERRANÉE DES PHÈNICIENS, DE TYR À CARTHAGE* Institut du Monde Arabe, París (2007)⁵⁷ (Figura 49) y *ASSYRIA TO IBERIA AT THE DAWN OF THE CLASSICAL AGE*, Metropolitan Museum of Art, Nueva York (2014)⁵⁸. (Figuras 50 y 51)

El objetivo de las exposiciones ha sido ofrecer una visión global de la civilización fenicia, sus orígenes y expansión por el Mediterráneo, su faceta como navegantes, comerciantes y artesanos, su contribución al alfabeto y nuevos modelos artísticos o su influencia en el desarrollo de nuevos sistemas económicos y sociales.



Figura 49. Defensas de elefante del Bajo de la Campana en la exposición *LA MÉDITERRANÉE DES PHÈNICIENS, DE TYR À CARTHAGE*, en el Institut du Monde Arabe, de París, 2007 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

56 Defensa con nº de inventario 01529

57 Defensas con nº de inventario 01534 y 01535

58 Defensas con nº de inventario 01528 y 01540

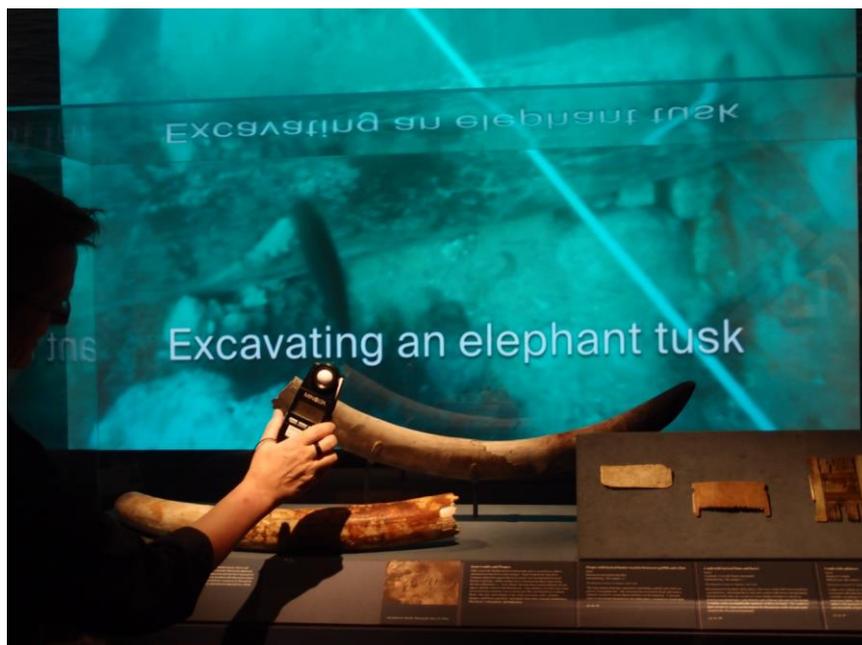


Figura 50. Defensas de elefante del Bajo de la Campana en la exposición *ASSYRIA TO IBERIA AT THE DAWN OF THE CLASSICAL AGE*, en el *Metropolitan Museum of Art* de Nueva York, 2014 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 51. Vitrina con una selección de materiales del Bajo de la Campana en la exposición *ASSYRIA TO IBERIA AT THE DAWN OF THE CLASSICAL AGE*, en el *Metropolitan Museum of Art* de Nueva York, 2014 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Capítulo 3 El marfil

El término ebúrneo procede del latín *eboreus*, cuyas raíces parecen estar en el sánscrito *lbha danta* (= diente de elefante) (Shalem, 2004 y Banerjee, 2006). La etimología del español de la palabra marfil es marr + fil «pala de elefante» (Vázquez Ruíz, 1977).

El marfil se identifica normalmente con las defensas de elefante, incorrectamente llamadas colmillos, debido a que es la principal fuente de suministro para la mayoría de las manifestaciones culturales realizadas con este material. Sus propiedades mecánicas y cualidades son extraordinarias, excelente para el trabajo de talla o escultura, por lo que ha sido utilizado ampliamente en la elaboración de útiles o elementos ornamentales desde la Prehistoria, como expresión de un mundo mágico-simbólico, religioso, pero también como parte de las más bellas manufacturas como elementos decorativos, arquitectónicos, mobiliario de lujo, esculturas o joyas, o incluso, como elemento de pago en transacciones comerciales en el mediterráneo (Mas, 1987) y en todos los casos, un signo identificativo de poder, riqueza, lujo y sofisticación. Su acceso restringido y la dificultad para conseguirlo han hecho de él un producto exótico, a la vez que excepcional, considerado el producto más caro hallado en la tierra (Shalem, 2004).

Todos los dientes tienen una composición y estructura similar, lo que conocemos como marfil es en realidad la dentina (Su y Cui, 1999, Codron, 2004, Jantou-Morris et al., 2010), el componente mayoritario de cualquier pieza dentaria, que en el caso de las defensas de elefante representa un 95%, aproximadamente. Puesto que la principal fuente de suministro han sido los elefantes, su accesibilidad dependía del entorno y los individuos disponibles, aunque en su ausencia podía ser importado. Las piezas

dentarias utilizadas, principalmente, han sido los incisivos superiores de los elefantes y mamuts, pero también los incisivos y caninos de hipopótamo, y en menor medida los caninos superiores de morsa, todos los dientes del cachalote y la orca, los incisivos superiores del narval y los caninos del jabalí verrugoso (Figuras 52 y 53). Existen también sucedáneos naturales y artificiales.

Los tejidos biológicos mineralizados, como es el marfil, son un ejemplo de cómo la evolución ha diseñado y perfeccionado unas estructuras para unos propósitos específicos cuyas características más notables deben ser la fortaleza y la tenacidad. Esto es posible gracias a su composición química, a la combinación de componentes orgánicos e inorgánicos organizados en una estructura jerárquica que hace que interactúen desde la nanoescala, lo que les confieren sus propiedades físicas y mecánicas únicas.

Su composición ha hecho posible que en determinadas condiciones, incompatibles para otros materiales, hayan llegado hasta nosotros preservando el ADN y como archivo de factores fisiológicos, ambientales, climatológicos, estacionales que quedan reflejados en los perfiles isotópicos, cuya información resulta imprescindible en estudios paleoclimáticos, estudios de paleovegetación o estudios fisiológicos, entre otros. (Codron et al., 2012).

Respecto a sus propiedades mecánicas, tal es su excepcionalidad por la configuración de sus componentes, que en la actualidad inspira muchos materiales desarrollados por la ingeniería (Fratzl y Weinkamer, 2007), sin olvidar otras áreas de conocimiento para las que el marfil representa su materia de estudio, biología, veterinaria-medicina, ecología, arqueología, historia del arte o conservación y restauración, entre otros.

3.1. Principales fuentes de suministro

Los elefántidos, mamuts y elefantes, han sido la principal fuente de abastecimiento de marfil desde la Prehistoria y se ha utilizado ampliamente en todas las áreas donde existían fuentes de suministro, Asia, África, Norte de América o Siberia.



Figura 52. Fuentes de suministro de marfil, elefante [En línea]. 1 agosto 2015:

https://www.google.es/search?q=elefantes+africanos&hl=es&biw=1111&bih=655&source=lnms&tbn=sch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI7_Ouv9jkwIVQalUCh3iVAzB#imgrc=EUx4cq5gFVfTCM%3A),

hipopótamo [En línea]. 1 agosto 2015: <http://deanimalia.com/rioslagosypantanoshipopotamo.html>,

jabalí rugoso [En línea]. 1 agosto 2015: <http://www.faunatura.com/el-jabali-antecesor-del-cerdo-comun.html>



Figura 53. Fuentes de suministro de marfil, cachalote [En línea]. 1 agosto 2015:
<http://www.blog.mcientifica.com.br/cachalote/>, narval [En línea]. 1 agosto 2015:
<http://www.sciencepresse.qc.ca/blogue/2009/11/23/chant-licornes-mers>

El marfil de elefante asiático es el más importado hasta el final de la Edad del Bronce (Albéric, 2014), y a partir de este momento existe otro potencial suministro de marfil, el elefante sirio, una posible subespecie del elefante asiático (Mas, 1986) que desapareció en la edad del Hierro. Posteriormente, el uso de marfil procedente de África por las colonias comerciales fenicias en el mediterráneo occidental, abastecieron los talleres eborarios en las dos cuencas del mediterráneo. La comercialización y presencia documentada en diferentes yacimientos arqueológicos de esta exclusiva materia prima es un indicador de la repercusión que tuvo en la Antigüedad, como un bien de prestigio entre las principales élites sociales del momento.

La captura de ejemplares en África o Asia para obtener la materia prima de sus defensas, utilizarlos en enfrentamientos bélicos (Figuras 54 y 55), como animales de carga, para atracción o entretenimiento (Krzyszowska, 1991) o como símbolo de poder (Pfälzner, 2013), ha puesto en peligro su supervivencia a lo largo de toda la historia, pero de forma severa desde el s. XVII hasta nuestros días (Figura 56).

Desde 1989 existen instrumentos legales para la protección de estos grandes mamíferos, mediante la ratificación de la Convención sobre Comercio Internacional de Especies Amenazadas de Fauna y Flora Silvestres (*Convention on International Trade in*

Endangered Species of Wild Fauna and Flora) CITES⁵⁹, que prohíbe y sanciona su caza y comercio.



Figura 54 .La batalla de Zama. Ilustración de Cornelis Cort (1567)

59 Normativa CITES, aprobada por el Convenio de Washington el 3 de marzo de 1973. CITES prohibió el comercio internacional de marfil de elefante asiático en el año 1975 . El elefante asiático se incluyó en el Apéndice I de CITES. En el 1989, un compromiso conocido como Somali Amendment fue propuesto. Este compromiso proponía trasladar a todos los elefantes en el apéndice I del CITES, aunque todos los estados con poblaciones de elefantes sanos incluidos en el apéndice II deberían verse sujetos a una serie de verificaciones y votos por parte de todos los miembros del CITES. La séptima conferencia de los partidos del CITES, aprobó la prohibición mundial del comercio de marfil en el setiembre del 1989. 1990, CITES prohibió el comercio internacional de marfil de elefante africano. El elefante africano fue incluido en el Apéndice I de CITES. 1997, en España, es el Real Decreto 1739/97, de 20 de noviembre, sobre medidas de aplicación del Convenio sobre el Comercio Internacional de Especies Amenazadas de Fauna y Flora Silvestre, el instrumento normativo por el que se aplica dicho convenio internacional y se desarrolla la citada norma europea (Reglamento (CE) 338/97); siendo la Secretaría General de Comercio Exterior del Ministerio de Economía y Competitividad la autoridad administrativa principal que tiene las competencias de representación y seguimiento del Convenio CITES, mientras que es el Departamento de Aduanas e Impuestos Especiales de la Agencia Estatal de Administración Tributaria, la autoridad administrativa adicional que tiene las competencias de inspección y control, así como quien procesa los expedientes por infracción administrativa.



Ministerio de Educación, Cultura y Deporte 2015

Figura 55. Dishekel cartaginés (s. III a. C.), disponible en catálogo online del Museo Arqueológico Nacional [En línea]. 5 agosto 2015:

http://ceres.mcu.es/pages/Viewer?accion=4&Museo=MAN&AMuseo=MAN&Ninv=1993/67/1556&txt_id_imagen=5&txt_rotar=0&txt_contraste=0

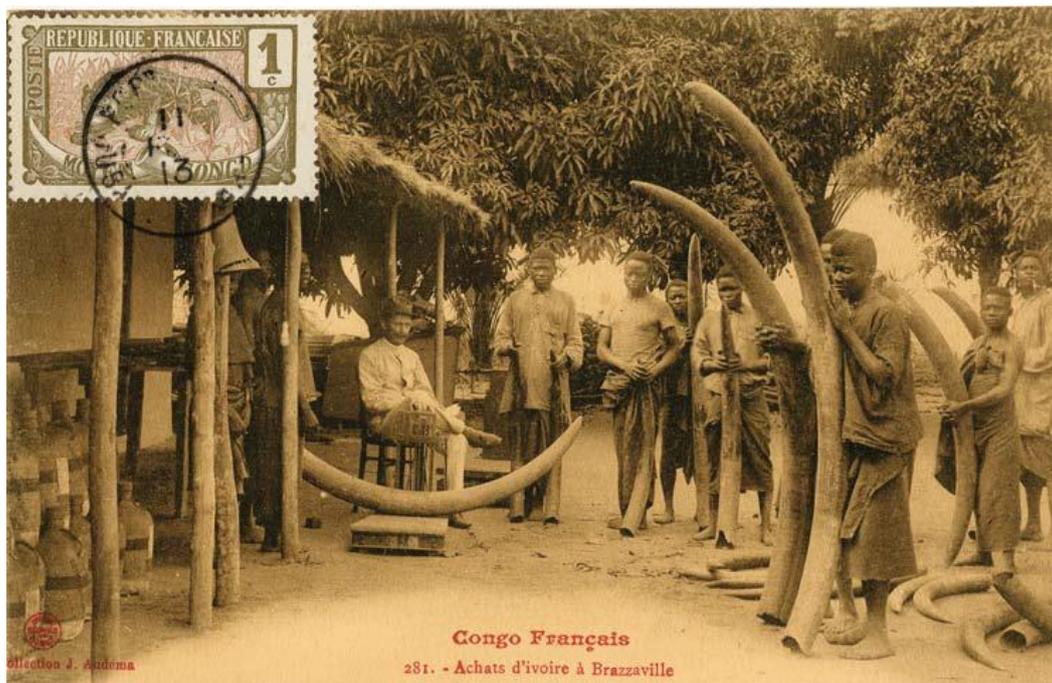


Figura 56.—Comprando marfil en Brazzaville. Fotografía de los archivos del *Smithsonian National Museum of African Art* (Hornbeck, 2010, p. 10)

La identificación del marfil, especialmente útil en la lucha contra el comercio ilegal, ha evolucionado en paralelo a los medios que las ciencias y la tecnología han puesto a nuestra disposición.

Los primeros métodos de identificación del marfil se basaron en la observación de características físicas y morfológicas, principalmente las dimensiones, peso y curvatura (Krzyszkowska, 1991), hasta llegar a la individualización de un rasgo morfológico único en los elefantes y mamuts, el patrón de Schreger o patrón de tablero de ajedrez. El patrón de Schreger, visible únicamente en sección transversal de una defensa, está formado por una serie de líneas curvas radiales en el sentido de las agujas del reloj, y en contra de él, que se entrecruzan para formar éste patrón. Los ángulos que forman las líneas nos permiten diferenciar entre especies extintas (70°) y extantes (120°) y (Espinoza, 1991, Paris, 2004).

Actualmente, la combinación de ensayos físicos, como la medición de la dureza, del peso específico, y el apoyo en técnicas analíticas como la microscopia óptica, el análisis elemental, la espectroscopía Micro-Raman, la espectrometría isotópica de masas, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con KBr pellets (Turner-Walker, Bi-Yan Xu, 2014) y el ADN mitocondrial, no sólo nos permiten identificar el marfil, sino que también podemos conocer la asignación taxonómica y su procedencia (Schumacher et al., 2013).

3.2. Taxonomía

En biología, la clasificación científica y jerarquizada de animales o vegetales con características comunes corresponde a la taxonomía, que en el caso de los elefantes quedan categorizados de la siguiente manera:

Orden *Proboscidea*

Familia *Elephantidae*

Genero *Loxodonta*

Elephas

Especies *Loxodonta africana* (Elefante africano)

Loxodonta cyclotis (Elefante de bosque)

Elephas maximus (Elefante asiático)

Subespecies *Elephas maximus sumatranus*

Elephas maximus maximus

Elephas maximus indicus

3.2.1. Filogenia: origen y evolución de las especies

La clasificación taxonómica tiene como objetivo establecer la filogenia y estudiar la historia evolutiva de las especies, de esta manera podemos conocer cómo las especies han sobrevivido o se han transformado, han mejorado su morfología y capacidades, debido a los cambios que han experimentado en su adaptación al medio natural (Figura 57).

Los primeros miembros conocidos de la familia *Elephantidae* surgieron a finales del Mioceno o inicios del Plioceno en África. Posteriormente, los géneros *Loxodonta* y *Elephas* de esta familia, pertenecientes ya a la fauna cuaternaria del Holoceno, es la que conocemos y ha llegado hasta nuestros días

Se tiene constancia de la presencia en África de miembros del género *Loxodonta*, mientras que los del género *Elephas* han tenido una distribución más amplia, África, Europa y Asia. Desde el Pleistoceno tardío su presencia queda restringida a Asia.

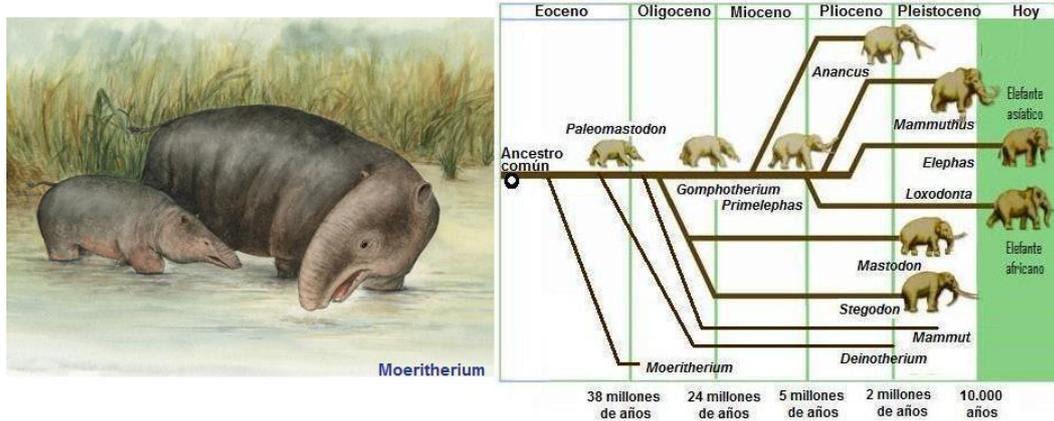


Figura 57. Evolución de los proboscídeos [En línea]. 2 agosto 2015:

<http://www.sindioses.org/cienciaorigenes/charlesdarwin.html>

En la actualidad, las especies extantes son *Loxodonta africana* y *Loxodonta cyclotis*, del género *Loxodonta*, y *Elephas maximus* del género *Elephas*. Las dos primeros son monotípicas y la última tiene tres subespecies, *Elephas maximus sumatranus* (Shoshani, 2005), *Elephas maximus maximus* y *Elephas maximus indicus* (Roca et al., 2015).

Se han mantenido contactos con la Dra. Dirce Marzoli, Directora del *Deutsche Archäologische Institut* (DAI), Dr. Arun Banerjee, experto CITES, fundador y Project leader de *The International Center of Ivory Studies* (INCENTIVS), Johannes-Gutenberg University de Mainz, Alemania, que han mostrado su interés en iniciar una colaboración con el MNAS para el estudio de muestras de marfil del Bajo de la Campana con el fin de conocer la clasificación taxonómica, la especie o subespecie, extante o extinta, y la procedencia, África o Asia.

3.3. El marfil en la historia. Uso y aplicaciones

El marfil ha tenido múltiples usos para el hombre desde la Prehistoria, sus cualidades físicas y mecánicas únicas han hecho de él un material muy demandado para la

fabricación de objetos funcionales, decorativos o suntuarios, con el denominador común de simbolizar lujo y sofisticación.

Para historiadores, arqueólogos, biólogos o conservadores, el marfil representa un valioso documento histórico para el estudio sobre su uso, comercio, distribución, evolución estilística, o registro de modos de vida o factores ambientales, por su capacidad de supervivencia

La explotación sistemática del marfil para la elaboración de artículos, funcionales o lujo, fue posible gracias a la adquisición de conocimientos y técnicas para trabajarlo (Heckel y Wolf, 2014). Las producciones de marfil requieren de unas técnicas similares a la empleada para la madera, sin embargo, su estructura y morfología requieren una gran destreza y experiencia para optimizar su aprovechamiento debido a la forma de las propias defensas. La obtención de marfil comenzaba con el trabajo de las defensas en sucesivas etapas para la eliminación de cemento, posteriormente se seccionaban y, finalmente, se cortaban en láminas de diferentes formas y tamaños, para optimizar su aprovechamiento. La cara de la plaqueta que está tallada es generalmente la del lado de la pulpa (Krzyszowska, 1992), aunque esto puede variar en función del tamaño de la superficie a trabajar.

Los instrumentos o herramientas para su talla son cuchillos, gubias, puntas y tornos, mientras que para el pulido, el uso de elementos abrasivos era lo más común. Con el tiempo se incorporaron otros acabados decorativos, como la policromía y el dorado.

Existen testimonios de objetos en marfil de mamut y elefante desde el Paleolítico superior, fue utilizado en la elaboración de elementos funcionales, adornos personales o como soporte de representaciones humanas y animales, o elementos apotrópicos (Figura 58).



Figura 58. Arte Paleolítico. Venus Lespugue (Francia) [En línea]. 5 agosto 2015:

https://www.google.es/search?q=Venus+Lespugue&es_sm=93&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI7OKC77qRxlVJI7bCh3BSAjQ&biw=1243&bih=655#tbn=isch&q=Venus+lespugue+francia&imgsrc=hZOshul-KJ_itM%3A y **Caballo de Les Espeluges, (Francia) [En línea]. 5 agosto 2015:**
<http://www.sculpture.prehistoire.culture.fr/sites/default/files/styles/zoom/public/96-006704.jpg?itok=ZY2fKchy>

Durante el segundo y primer milenio a.C., el marfil siguió siendo utilizado para la elaboración de útiles de tocador, frascos y representaciones suntuarias, pero sobre todo como artículo de lujo y tributos reales (Figuras 59 y 60). Encontramos ejemplos en Egipto, que influyó sobre las producciones eborarias de Mesopotamia, asirios y fenicios. Incorporaron el color y la combinación con otros materiales, madera y piedras preciosas.

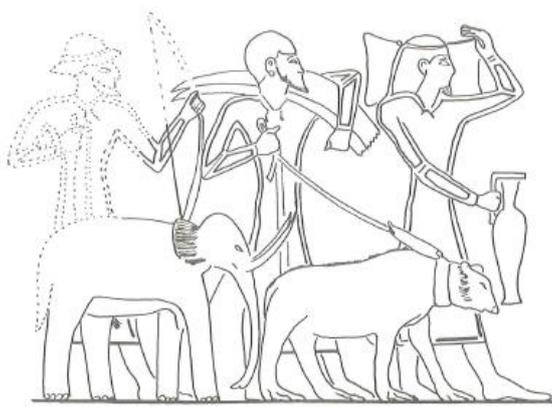


Figura 59. Entrega de tributos sirios, detalle de la tumba de Rekhmire en Tebas. *Ivory and related materials: an illustrated guide*, (Krzyszowska, 1991, p. 14, Fig. 2)



Figura 60. Juego. Finales de la XII Dinastía-XIII Dinastía (ca. 1810-1710 B.C.), excavaciones Carter-Carnavon de 1910 en Tebas. (<http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/543867?rpp=30&pg=10&ft=ivory&when=2000-1000+B.C.&pos=295>), 5 agosto 2015. Metropolitan Museum of Art de Nueva York

Restos de Mazarrón I *in situ*, disponible en The Navis Project: [En línea]. 22 abril 2015: <http://www2.rgzm.de/Navis/Home/NoFrames.htm>

En Siria, durante la Edad del Bronce, la organización de jornadas cinegéticas para la captura de elefantes se reservaba a los reyes y élites por el prestigio asociado y para adquirir sus defensas y sus huesos que eran exhibidos cuidadosamente como preciosos tesoros. El significado de estas cacerías podría tener relevancia económica, política, ideológica o ritual (Pfälzner, 2013).



Figura 61. Joven nubio atacado por leona -marfil, oro, lapislázuli y cornalina, Nimrud s. VIII a.C., disponible en catálogo online del British Museum [En línea]. 5 agosto 2015:

https://www.britishmuseum.org/explore/online_tours/middle_east/agatha_christie__archaeology/ivory_plaque_of_a_lioness_devo.aspx

Los fenicios relevaron a los egipcios en el control del comercio ebúrneo, del que hay constancia desde el tercer milenio a.C., y suministraron marfil a Oriente próximo y al mediterráneo occidental procedente de Siria y África.

En el primer Libro de los Reyes (Libro de los Reyes I, 10, 22) se hace referencia a las naves de *Tharsis*, que incluyen al marfil con el oro y la plata, entre las mercaderías que transportaban a centros mesopotámicos, Babilonia y Fenicia (Mas, 1986; Aubet, 1987; Prados, 2007).

Destacaron las manufacturas fenicias de marfil de carácter ornamental, como las plaquetas y paneles en relieve y calados, que alcanzaron una amplia distribución en la cuenca mediterránea hasta el Próximo Oriente. Existen testimonios de la producción eboraria fenicia desde el s. IX a.C. (Figuras 61 y 62), con un desplazamiento de los talleres eborarios hacia el mediterráneo occidental hacia el fin de s. VII y VIII a.C.



Figura 62. Plaquetas de marfil fenicias, disponibles en catálogo online del British Museum [En línea]. 5 agosto 2015:

http://www.britishmuseum.org/explore/online_tours/middle_east/agatha_christie_archaeology/open_work_ivory_panel_with_lion.aspx

y en catálogo online del Metropolitan Museum of Art [En línea]. 5 agosto 2015:

<http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/325660?rpp=30&pg=1&ft=+ivory+openwork+plaque+&pos=7>), 5 agosto 2015

A partir del s. VIII a.C., el uso del marfil comenzó a generalizarse en Grecia y, posteriormente en Roma, para la elaboración de utensilios funcionales, muebles de lujo y escultura. Podemos destacar la elaboración de las esculturas crisoelefantinas en la antigua Grecia.

En época paleocristiana y Bizancio es mayoritariamente utilizado para representaciones religiosas y objetos litúrgicos, inspirados en modelos originales romanos. La influencia bizantina hizo que el marfil volviera a ocupar un lugar destacado como soporte de manifestaciones artísticas en el Norte de Europa a partir del s. IX d.C.



Figura 63. Portada de libro con figuras de marfil (s.X), Constantinopla, disponible en catálogo online del Metropolitan Museum of Art [En línea]. 5 agosto 2015:

<http://www.metmuseum.org/collection/the-collection>

[online/search/464306?rpp=30&pg=2&ft=ivory&pos=33](http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/464306?rpp=30&pg=2&ft=ivory&pos=33) y Peine de doble cara con escenas de la historia

de José (s.XVI), Flandes, disponible en catálogo online del Metropolitan Museum of Art [En línea]. 5

agosto 2015: [http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-](http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/464261?rpp=30&pg=1&ft=ivory+comb&pos=16)

[online/search/464261?rpp=30&pg=1&ft=ivory+comb&pos=16](http://www.metmuseum.org/collection/the-collection-online/search/464261?rpp=30&pg=1&ft=ivory+comb&pos=16)

Los musulmanes fueron los responsables de su expansión por la península Ibérica desde el s. X d.C., superando sus fronteras.

Los estilos artísticos románico y gótico emplearon este material de forma abundante en una variada tipología de artículos litúrgicos, principalmente.

Durante el Renacimiento la artesanía en marfil no es tan abundante como en épocas anteriores (Figura 63).

Los s. XVII y XVIII volvieron a hacer resurgir el consumo de marfil para objetos decorativos, escultura, funcionales y científicos. La Compañía Neerlandesa de las Indias Orientales (en neerlandés: *Vereenigde Oostindische Compagnie*, VOC), fue una de los principales suministradoras de este preciado material, en Europa, Asia y Oceanía.

La mecanización del proceso de elaboración hizo más asequible la adquisición de objetos elaborados en marfil durante el s. XIX. Ya en el s. XX conocemos los primeros artículos elaborados con marfil sintético, debido a que desde 1973 la normativa CITES

prohíbe su comercialización para proteger los elefantes africano y asiático, por la dramática merma de las poblaciones en ambos continentes.

3.4. Estructuras básicas de una defensa de elefante

En éste capítulo profundizaremos en la principal fuente de suministro del marfil, las defensas de elefante, su estructura, formación y propiedades mecánicas que están directamente relacionadas con su composición y organización jerárquica de sus componentes en todas las escalas. El conocimiento de éstos elementos nos permitirá también comprender su naturaleza, su transformación o diagénesis en el medio subacuático y su manifestación en las alteraciones físicas y químicas que observamos y que modifican las propiedades mecánicas originales.

Nuestro estudio se centra en las defensas del mayor mamífero terrestre, el elefante, del orden proboscídeo, familia *Elephantoidea*, género *loxodonta* o *elephas*. Como ya señalamos anteriormente, en la actualidad existen tres especies, dos del género *loxodonta*, *loxodonta africana* y *loxodonta cyclotis*, y una del género *elephas*, *elephas maximus* con tres subespecies (Shoshani et al., 2005, Roca et al., 2015) . Las defensas son incisivos superiores superdesarrollados

Todos los elefantes africanos suelen tener defensas (Ngure, 1996) mientras que los asiáticos sólo en algunos casos (Fowler y Mikota 2006). Las defensas nos proporcionan información muy útil sobre los individuos de los que proceden, sexo, edad, dieta, patologías, pero también sobre las poblaciones a las que pertenecen, áreas donde habitan y factores geográficos y ambientales.

Existen diferencias entre las defensas de los elefantes africanos y asiáticos, principalmente en tamaño y forma, las del elefante africano de sabana son más grandes, pesadas y curvas (Figura 64). Es habitual el uso predominante de una defensa respecto de la otra, que se manifiesta en la diferente longitud de las mismas y en consecuencia, la distinción entre elefantes diestros o zurdos en el uso de sus defensas, sólo un pequeño porcentaje son ambidiestros (Codron, 2004)



Figura 64. Elefante africano y elefante asiático (*Elephants in the dust a rapid response assessment the african elephant crisis, 2013, p. 24, Fig. 6 y p. 28, Fig.7*)

Una defensa, al igual que el resto de los dientes de los mamíferos, está compuesta por varias estructuras básicas, una fina capa localizada en la periferia, que en el extremo distal se denomina esmalte y cubriendo el resto hasta el extremo proximal se denomina *cementum*. Bajo ellas se encuentra la dentina, que forma la mayor parte del volumen de la defensa. Esmalte, *cementum* y dentina son una combinación de una fracción orgánica y otra mineral, la distinta proporción de estos componentes es lo que las diferencia y determina sus propiedades mecánicas.

La pulpa es un tejido vascularizado que contiene las células especializadas que forman el esmalte, *cementum* y dentina y que se aloja en la cavidad pulparia.

La localización y composición de estas estructuras en la defensa es la siguiente (Figura 65):

El **esmalte** es una delgada capa externa localizada en el extremo distal y formada por un 97% en peso de hidroxipatito de calcio⁶⁰ altamente mineralizada, lo que significa que sus cristales son más gruesos y están más organizados (Märten et al., 2010) para

60 En adelante HAP

umentar su resistencia. Suele desaparecer como consecuencia del uso en los primeros años de vida del elefante (Haynes, 1991 y Shoshani, 1996).

El ***cementum*** se localiza también en el exterior, sobre toda la superficie de la defensa excepto en el extremo distal. Es algo más gruesa, desde unas pocas micras hasta 2-4 mm, dependiendo de la edad y zona de la defensa y su grado de mineralización es menor que el esmalte, pero mayor que el de la dentina.

La ***dentina*** se localiza bajo el esmalte y *cementum*, constituye la mayor parte del volumen de la defensa. El componente mayoritario de la dentina es una combinación de dos fracciones íntimamente relacionadas, una orgánica (principalmente, colágeno tipo I) y otra inorgánica (HAP), en una relación de un 70% en peso del primero, un 20% de colágeno y un 10% de agua. La mineralización aumenta gradualmente desde la pulpa hacia el esmalte (Tesch et al. 2001 y Märten et al. 2010).

La ***pulpa dentaria*** es un tejido blando irrigado, que alberga las células responsables de la formación del esmalte, dentina y *cementum* (ameloblastos, odontoblastos y cementocitos). Se aloja en el interior de la defensa, en la cavidad pulpar de forma cónica, y se extiende desde el extremo proximal, donde presenta su diámetro máximo, hasta un tercio de la longitud de la defensa, aproximadamente (Miller, 1890 y Saunders, 1979).

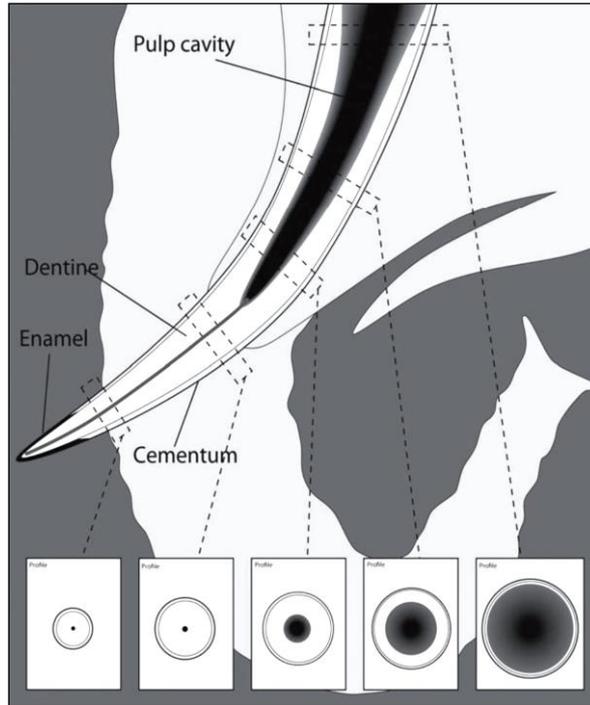


Figura 65. Estructuras básicas de una defensa, según R. White. (Heckel, 2009, p. 75, Fig. 2)

3.4.1. Formación y crecimiento

Las defensas son los incisivos superiores superdesarrollados de los elefantes (Miller, 1890 y Raubenheimer, 2000), mamífero difiodonte que tiene una dentición permanente que sustituye a la decidua, cuyo origen está en la fase embrionaria y que nunca llega a erupcionar sino que es desplazada y reabsorbida por el tejido circundante. Parece tener la misión de orientar la erupción de los incisivos definitivos cuando el elefante tiene un año, aproximadamente (Raubenheimer, 2000).

Las diferencias más destacadas entre las defensas y el resto de los dientes son la ausencia de la raíz durante la formación y su crecimiento continuo, radial y longitudinal, en forma de conos superpuestos a lo largo de la vida del elefante, durante la que quedan registrados en su composición y formación factores ambientales (Codron et al. 2012), de su dieta o las patologías que hayan podido padecer.

La erupción de una defensa es el resultado de la génesis y evolución de estructuras celulares especializadas, los ameloblastos, odontoblastos y cementocitos, que producen los distintos componentes, esmalte, dentina y *cementum*, respectivamente.

Los odontoblastos producen la dentina, están formados por un cuerpo y unos procesos odontoblásticos o prolongaciones que recorren radialmente todo el espesor de la dentina formando la red de túbulos dentinarios. Los cuerpos de estas células especializadas se alojan en la pulpa y trabajan describiendo un movimiento centrípeto que es el responsable de la disposición helicoidal de los túbulos dentinarios, como veremos más adelante (Figura 66).

La secreción y mineralización de los componentes de una defensa se produce en el frente de mineralización, contiguo a la pulpa, y en los procesos odontoblásticos, por lo que los componentes más antiguos son el cemento y la dentina próxima a él, mientras que los de reciente formación están cerca de la pulpa.

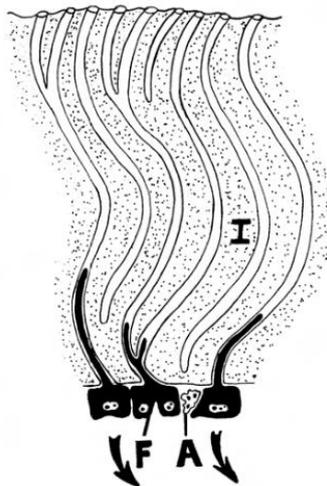


Figura 66. Representación esquemática del movimiento de los procesos odontoblásticos y los túbulos dentinarios donde se alojan (Raubenheimer, 1999, p. 63, Fig. 5)

3.4.2. Funciones y propiedades mecánicas

Las defensas tienen múltiples funciones, de entre las que podemos destacar escarbar o rayar para obtener agua, sales minerales o alimento, derribar y transportar pesadas cargas, atacar y defenderse. Todas estas acciones ejercen distintos tipos de fuerzas con una altísima intensidad y en varias direcciones como flexión, tracción, compresión o impactos (Figura 67), por lo que deben poseer propiedades mecánicas específicas que eviten o minimicen su deterioro. De entre las propiedades mecánicas, las más destacadas son la resistencia, rigidez o dureza, tenacidad y resiliencia, cuyo origen está en la combinación y organización jerarquizada de los componentes orgánicos e inorgánicos desde la nanoescala, que incrementan y mejoran estas cualidades tras millones de años de evolución (Figura 68).

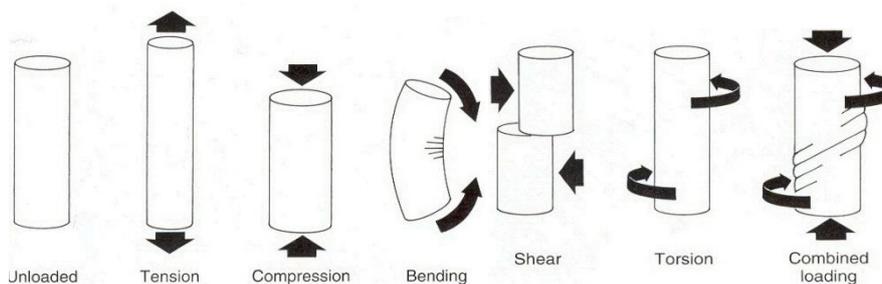


Figura 67. Tipos de fuerzas a las que se ve sometida una defensa [En línea]. 12 junio 2015:

[https://www.google.es/search?q=Figura+1:+Tipos+diferentes+de+for%C3%A7as+%C3%A0s+quais+os+materiais+podem+ser+impostos.+Adaptado+de+HALL+\(2009\).&es_sm=93&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI6fbm_7_kxwIVArMUCh1vrgg2&biw=1111&bih=655#imgrc=cstO24shz7h5i](https://www.google.es/search?q=Figura+1:+Tipos+diferentes+de+for%C3%A7as+%C3%A0s+quais+os+materiais+podem+ser+impostos.+Adaptado+de+HALL+(2009).&es_sm=93&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI6fbm_7_kxwIVArMUCh1vrgg2&biw=1111&bih=655#imgrc=cstO24shz7h5i)

[M%3A](#)

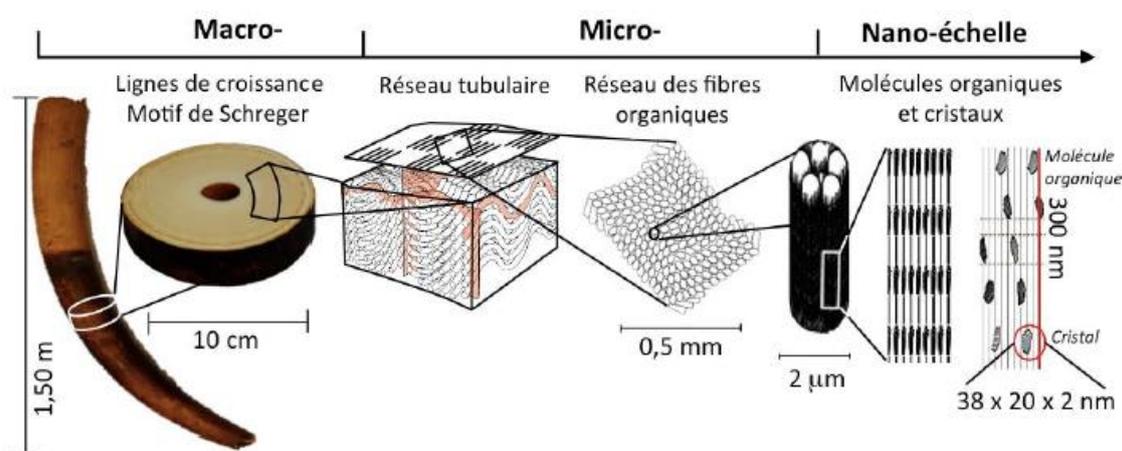


Figura 68. Diagrama jerárquico marfil de elefante de la macro a nano-escala inspirado Virág (2012), Su y Cui (1999) y Jantou-Morris et al. (2010). (Albéric, 2014, p. 28, Fig. 6)

El valor de estas propiedades mecánicas se puede cuantificar a través de magnitudes o parámetros físicos como la densidad, el esfuerzo, el módulo de elasticidad o módulo de Young, capacidad de absorber energía o resistencia a la abrasión (Tabla 1).

Tabla 1. Valores medios de dureza y rigidez en marfil de elefante, cornamenta y hueso reportados por varios autores (Albéric, 2014, p. 47, Tabla 2)

	Ivoire	Dentine	Bois de cervidé	Os
Dureté (MPa)	320	680	-	570
Raideur (Module d'Young, GPa)	12	20	7,5	15

La arquitectura tridimensional de los componentes estructurales del marfil (Locke, 2008) y la presencia de los túbulos dentinarios (Nalla, 2003), son los responsables de que determinadas propiedades físicas se incrementen según la dirección en el espacio, esta cualidad es la anisotropía. El marfil es un material anisotrópico en términos de dureza, su plano tangencial o de mineralización, es el de mayor dureza respecto al transversal de una dureza intermedia y longitudinal, el menos duro (Cui et al. 1994b y Albéric, 2014).

La anisotropía también tendrá una manifestación en el deterioro del marfil de procedencia subacuática, los daños observados se intensifican en determinadas direcciones.

3.4.3. Composición y configuración de los componentes estructurales del marfil

3.4.3.1. Componentes químicos. Moléculas de colágeno y cristales de hidroxiapatito

Hemos visto que una defensa de elefante está compuesta por varias estructuras básicas, similares a las de los diferentes dientes de otros mamíferos, esmalte, *cementum*, dentina y pulpa. La dentina es el componente mayoritario de una defensa (Locke, 2008), y está compuesta por dos fracciones, una orgánica y otra inorgánica íntimamente relacionadas (Figura 69). La proporción entre ambas fracciones, en marfil de elefante africano, está descrito como de 65:35 (Godfrey et al., 2002), 70:30 (Cui et al., 1994a) o 70:20 y un 10% en peso para el agua debido a su porosidad (Albéric, 2014). La fracción orgánica es mayoritariamente colágeno tipo I y una pequeña proporción de proteínas no colagénicas, mucopolisacáridos y lípidos (Godfrey et al., 2002).

La molécula de colágeno está formada por tres cadenas levóginas α enrolladas, compuestas cada una por una secuencia de alrededor de un millar de aminoácidos. El enrollamiento de las tres cadenas forma una hélice dextrógira de 300 nm de largo y 1,5 nm de diámetro (Albéric, 2014).

La fracción inorgánica del marfil es hidroxiapatito de calcio no estequiométrico parcialmente sustituido con iones carbonato y rico en magnesio (Cui et al., 1994a, Jantou et al. 2010, Godfrey et al., 2002 y Albéric, 2014) (HAP) y en menor proporción sales inorgánicas, oligoelementos, elementos traza (Na, K, Sr, Cl y F) y agua.

La fórmula química para la fracción inorgánica del marfil de elefante puede ajustarse a:

$\text{Ca}_{10-x-m}\text{Mg}_m(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x-n}(\text{CO}_3)_n(\text{OH})_{1-x-p}(\text{CO}_3)_p$ (Albéric, 2014). ó $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Figura 69).

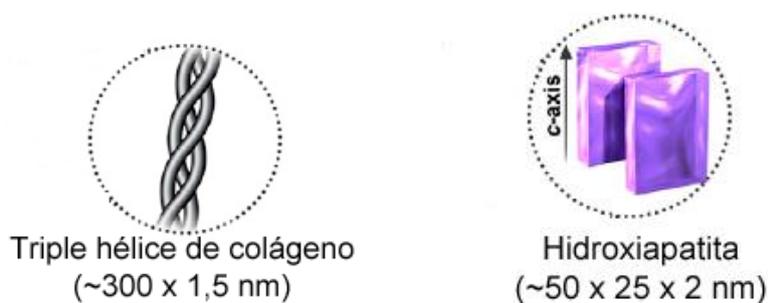


Figura 69. Estructura jerárquica de los componentes estructurales del hueso y marfil. (Sadat-Shojai et al., 2013, p. 7592, Fig. 1)

Se observa una disminución de las concentraciones de magnesio de la pulpa hacia el cemento, vinculada probablemente a los procesos de mineralización, mientras que las de calcio experimentan un aumento, como consecuencia de los procesos de maduración (Raubenheimer, 1990; Müller y Reiche, 2011 y Albéric, 2014).

3.4.3.2. Nanoescala. Fibrillas de colágeno mineralizadas

Una vez hemos descrito la composición química y molecular del marfil, pasamos a un nivel superior de organización de estos componentes, la nanoescala. La organización de los componentes del marfil en la nanoescala es lo que le confiere sus extraordinarias propiedades mecánicas de dureza y tenacidad (Miles y White, 1960; Espinoza y Mann 1993; Raubenheimer et al. 1998, 1999; Su y Cui, 1999; Locke, 2008; Jantou-Morris et al. 2010; Virág, 2012 y Albéric, 2014).

Fibrillas de colágeno mineralizadas

La fracción orgánica del marfil, es secretada por los odontoblastos formando una matriz organizada, la predentina. Las moléculas de colágeno de esta fracción orgánica se disponen de forma longitudinal y escalonada con un período de 67 nm (Su y Cui,

1999), paralelas al eje de la defensa. Esta disposición hace que existan zonas vacías 40 nm (60%) y otras que se solapan 27 nm (40%) (Figura 70).

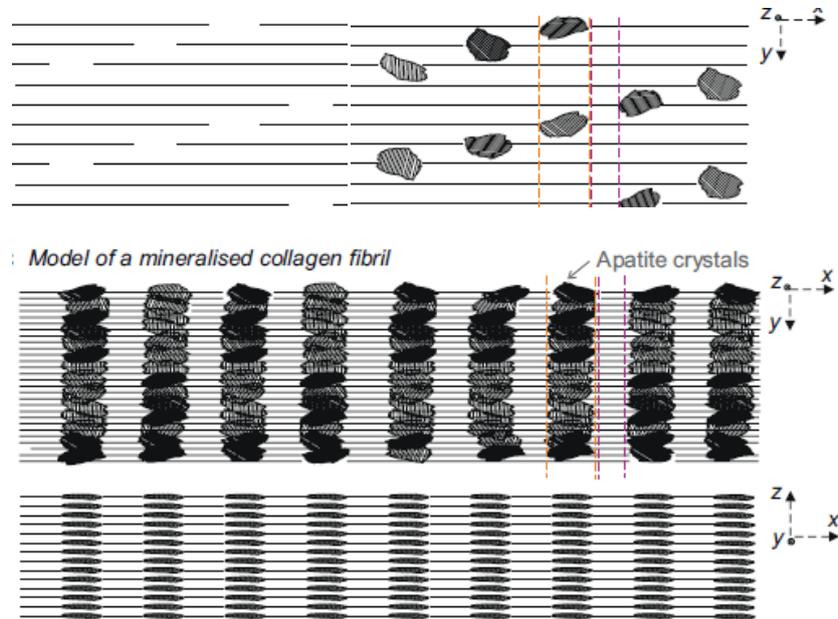


Figura 70. Esquema de la conformación en triple hélice de la molécula de colágeno y disposición espacial de los agregados nanoscópicos de hidroxiapatito que conforman el marfil. Propuesta de modelo de fibrillas de colágeno mineralizadas. Organización de los cristales de HAP en las moléculas de colágeno (Jantou et al., 2010, p. 5285, Fig. 12 a-c)

Durante la fase de mineralización, los nanocristales de HAP carbonatado se alojan principalmente en estas zonas vacías, es el HAP carbonatado intrafibrilar (Su y Cui, 1999; Jantou et al., 2009, 2010 y Albéric, 2014), su presencia representa un 65% de la composición de las fibrillas de colágeno mineralizada.

La orientación preferente de los nanocristales es longitudinal al eje de las fibrillas de colágeno, y por lo tanto, paralelo al eje de la defensa (Cui et al., 1994, 1997, 1999, Jantou et al., 2009)

No hay unanimidad en la forma y orientación de los cristales de HAP carbonatado, diferentes autores han identificado formas aciculares y de plaqueta (Su y Cui, 1997; Jantou et al., 2009, 2010; Large et al., 2011 y Albéric 2014).

El ciclo de formación acaba con la maduración y el crecimiento de los nanocristales. El tamaño promedio de estos nanocristales ha sido reportado por varios autores, sus valores son 38 nm x 20 nm x 3-5 nm (Cui et al., 1994a, Su y Cui, 1997) y 7-69 nm x 5,4 nm (Jantou et al., 2009, Albéric, 2014) y parece probable que tamaños mayores de cristales correspondan a la dentina madura, respecto de la recién formada, próxima a la pulpa y frente de mineralización.

3.4.3.3. Microescala. Fibras de colágeno mineralizadas y túbulos dentinarios

Fibras de colágeno mineralizadas

Conocidos los componentes y su organización en la nanoescala, pasamos a un nivel superior, la microescala. En este nivel encontramos la distribución de las fibras de colágeno mineralizadas⁶¹ y la disposición 3D de los túbulos dentinarios.

Las moléculas de colágeno y los nanocristales de HAP forman fibrillas de colágeno mineralizadas. Éstas, a su vez, se unen formando fibras de colágeno, de unos 5 µm de longitud, en las que podemos observar también nanocristales de HAP carbonatado entre fibrillas de colágeno o HAP carbonatado interfibrilar, en un porcentaje del 35% de la composición.

61 En adelante FCM

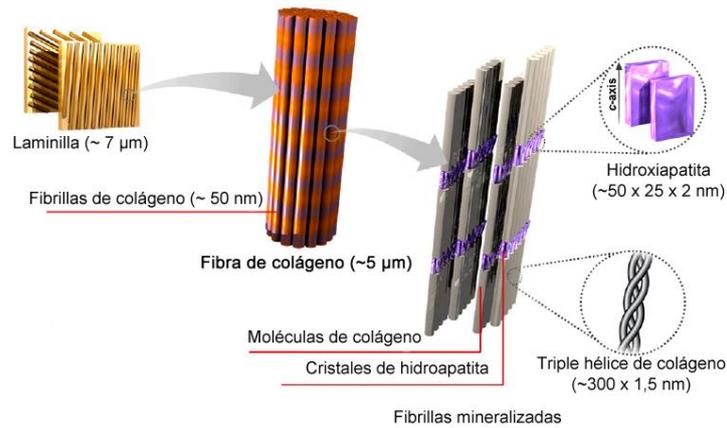


Figura 71. Estructura jerárquica de los componentes estructurales del hueso y marfil. (Sadat-Shojai et al., 2013, p. 7592, Fig. 1)

Las FCM se distribuyen formando laminillas o capas alrededor de los túbulos dentinarios de forma perpendicular u oblicua (Su y Cui, 1999; Nalla et al., 2003 y Albéric, 2014) (Figura 71).

De entre los modelos de disposición de estas fibras, se admiten para el marfil de elefante las paralelas con una rotación entre capas o *rotated-plywood* (Figura 72 c) y las de forma radial (Figura 72 d) (Wang y Weiner, 1998, Su y Cui, 1999).

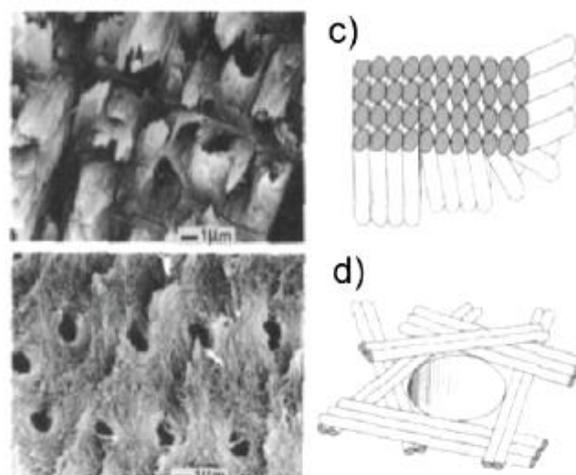


Figura 72. Dos tipos de disposición de las FCM (Weiner y Wagner 1998) (Albéric, 2014, p. 35, Fig. 11)

En la actualidad, orientaciones primarias y secundarias de las FCM, son objeto de estudio (Albéric, 2014).

Túbulos dentinarios

La trayectoria de los túbulos dentinarios tiene su origen en los cambios de dirección que experimentan los odontoblastos durante la formación de la dentina o dentinogénesis (Raubenheimer, 1999 y Codron, 2008), para aliviar la presión de las sucesivas capas de dentina que se van formando sobre la pulpa dentaria.

Como hemos señalado anteriormente, un odontoblasto está formado por el cuerpo y una prolongación, que es la que se encuentra en el interior del túbulo dentinario. Cuando el cuerpo de los odontoblastos cambia de dirección durante la formación de la dentina, describen un movimiento centrípeto y helicoidal que queda registrado en sus prolongaciones que se alojan en los túbulos dentinarios.

La red de túbulos dentinarios es la responsable de la microporosidad del marfil, su densidad $1,7 \text{ g. cm}^{-3}$, evita o minimiza la propagación de grietas y fracturas (Albéric, 2014), y su *lumina* elíptica es un rasgo característico (Nalla et al., 2003 y Albéric 2014).

Ambas configuraciones, la trayectoria de los túbulos dentinarios y la disposición de las FCM, (Albéric, 2014), o sólo una de ellas para otros autores, explicarían el patrón de Schreger, visible en la sección transversal de una defensa, el rasgo característico del marfil de los proboscídeos.

Su y Cui (1999) explican el patrón de Schreger como la configuración en dos conjuntos de capas, radialmente distribuidas, de FCM entrelazadas formando una red. En cada capa, de un espesor de 0.3–0.4 mm, las fibras son paralelas, oblicuas al eje de la defensa, y giran 90º de una capa a la siguiente (Figura 73).

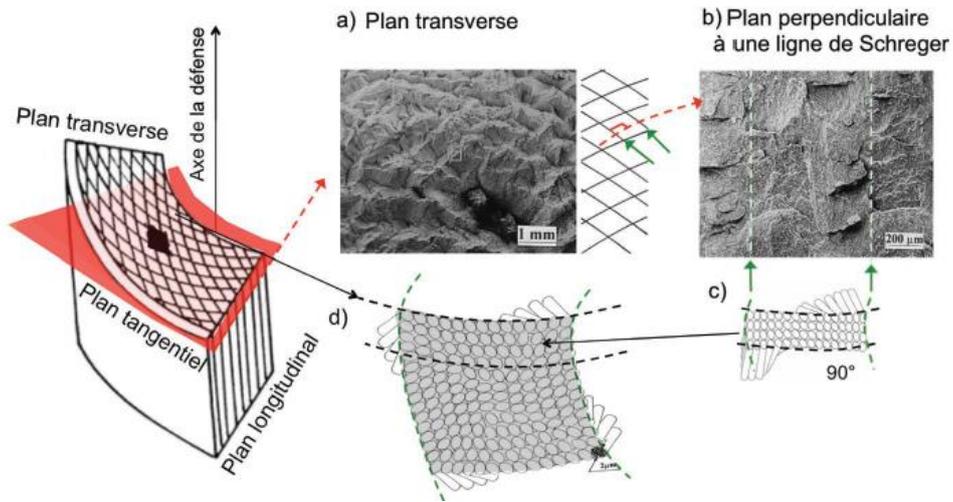


Figura 73. Organización de las fibras orgánicas en marfil de elefante propuestas por Su y Cui (1999) como explicación al patrón de Schreger (Albéric, 2014, p. 34, Fig. 6).

Para Espinoza y Mann (1993), Raubenheimer et al., 1998, 1999), Locke (2008) y Virág (2012), el patrón de Schreger es el resultado de las fases de los túbulos dentinarios, cuya trayectoria sinusoidal y tridimensional describen los procesos odontoblásticos en la formación de la dentina (Figura 74).

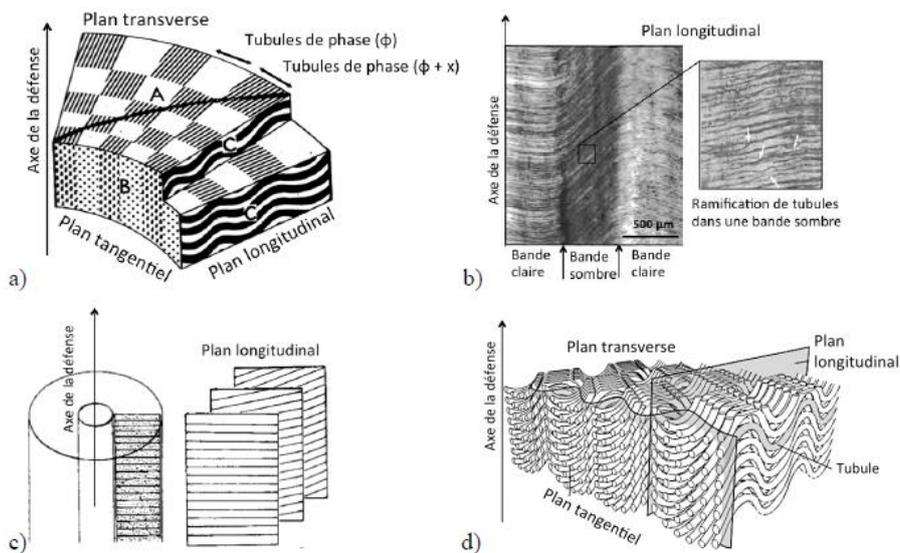


Figura 74. Red tridimensional de túbulos dentinarios en marfil de elefante propuestas por Espinoza y Mann, 1993 (a), Raubenheimer et al., 1998, 1999 (b), Locke, 2008 (c), Virág, 2012 (d), como explicación al patrón de Schreger (Albéric, 2014, p. 32, Fig. 9)

3.4.3.4. Macroescala. Líneas de crecimiento y patrón de Schreger

El nivel de organización del marfil de elefante documentado en la macroescala, es el resultado de configuraciones de niveles inferiores, como ya hemos visto, la orientación de las fibras de colágeno mineralizadas y la red tridimensional de túbulos dentinarios. En este nivel observamos líneas incrementales o de crecimiento (Figura 75) y el patrón de Schreger, visibles en sección transversal como círculos concéntricos, y en sección longitudinal, como líneas paralelas.



Figura 75. Detalle de estratos de crecimiento de la defensa con nº inv. SJBC_07_0212 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

El crecimiento de las defensas de elefante se produce de forma continua a lo largo de la vida del animal, longitudinal y radialmente, formando conos que se superponen. Esta continuidad hace que diferencias entre especies, género o los cambios, de estación, dieta, incluso de naturaleza fisiológica, queden registrados en la velocidad de mineralización, en variaciones químicas y estructurales de los componentes, como variaciones en el índice de refracción en la dentina (Codron, 2008 y Albéric, 2014).

Las principales líneas de crecimiento que podemos observar son:

Las líneas de von Ebner, de periodicidad diurna están formadas por pares de líneas, oscura y clara, de 2 a 20 μm (micras) (Codron, 2008).

En una misma jornada, las variaciones asociadas con ritmos básicos de la propia actividad celular, son conocidas como línea de Becke.

Las líneas de contorno de Owen reflejan alteraciones sistemáticas, incluso externas al animal.

Las líneas incrementales en la dentina, a su vez, se pueden agrupar en tres órdenes principales (Figura 76):

De primer orden, formación anual.

De segundo orden, formación semanal.

De tercer orden, formación diaria.

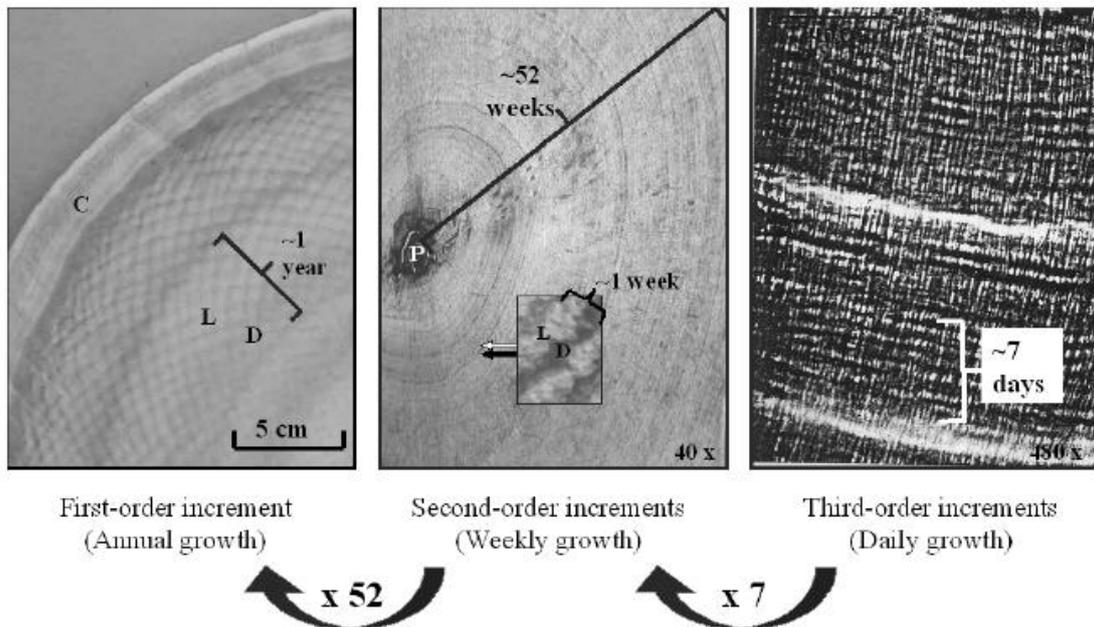


Figura 76. Incremento de primer orden, b) de segundo orden, y c) de tercer orden en dientes de mamíferos. (CODRON, 2008, p. 129, Fig. 5.5)

Cada primer orden de incremento (anual) comprende ~ 52 de segundo orden (semanal), y ~ 365 de tercer orden (diario / von Ebner).

Las defensas de elefante, en sección transversal, presentan un rasgo morfológico único del marfil de proboscidio, el patrón o líneas de Schreger⁶², también conocido como el "tablero de ajedrez" o "diamante" (Figura 77) (Miles y Boyde, 1961; Espinoza y Mann, 1991; Raubenheimer, 1999).



Figura 77. Detalle del patrón de Schreger en sección transversal y longitudinal de la defensa con nº inv. SJBC_07_0212 y SJBC_09_1338.2 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Este patrón es, en realidad, un efecto óptico de la disposición alterna de prismas cuadrangulares en toda la superficie de la sección transversal, generando curvas en sentido de las agujas del reloj y en contra de él, que irradian del centro de la defensa hacia el exterior. La intersección de las curvas forma ángulos, más definidos en la parte externa de la defensa, cuya medida nos permite diferenciar especies extintas ($< 90^\circ$) y extantes ($> 115^\circ$) (Espinoza y Mann, 1991).

Los prismas son el resultado de la configuración de estructuras inferiores que ya hemos visto, los túbulos dentinarios y la disposición de FCM.

62 El patrón de Schreger fue descrito por primera vez por el anatomista alemán Bernhard Gottlob Schreger en 1800; ver Obermayer 1881

El patrón de Schreger también está presente en las secciones longitudinales de las defensas bajo la forma de una alternancia de bandas claras y oscuras paralelas (Figura 77).

Capítulo 4 El medio subacuático

El estudio del medio subacuático nos permite conocer las condiciones de enterramiento en las que los bienes patrimoniales han llegado hasta nosotros, consecuencia de la combinación de una serie factores ambientales y procesos de transformación o diagénesis, que les ha hecho alcanzar un equilibrio con este medio y gracias a los cuales no han desaparecido. Sin embargo, estos cambios se traducen en los daños que observamos en todos los niveles, macro y microscópico, debido a la alteración de su composición química, de la configuración original de sus componentes y, en consecuencia, de sus propiedades físico-mecánicas.

4.1. El medio subacuático. El medio marino. Conceptos generales

En las definiciones de patrimonio cultural de nuestro marco normativo, la Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español, la ley 4/2007, de 16 de marzo, de Patrimonio Cultural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y la Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS y documentos de desarrollo como el Plan Nacional de protección del PCS español y el Libro Verde, se utiliza el término subacuático para designar una de las posibles procedencias del patrimonio arqueológico. “Subacuático” es un término amplio que engloba todo asentamiento, estructura u objeto bajo el agua, parcial o totalmente, y con ello incluimos todos los posibles yacimientos arqueológicos anegados, esto es cuevas, abrigos, ciudades, estructuras portuarias, pecios, etc., que se encuentren sumergidos bajo el agua, ya sea en el nivel freático, cenotes, medio fluvial, lacustre, estuárico o marino. Por lo tanto,

dentro de los ambientes subacuáticos, el medio marino es aquel que se encuentra bajo los océanos o bajo el mar, y para estudiarlo es necesario apoyarnos en la Oceanografía o en las Ciencias Marinas, disciplina que *estudia los procesos físicos, químicos, biológicos y geológicos que se dan en el océano, los mares y sus zonas limítrofes con la atmósfera, el fondo y las masas continentales, sugiriendo una interconexión funcional entre sistemas marinos, terrestres y atmosféricos*⁶³.

El medio marino está constituido por los mares y océanos que ocupan el 71 % de la superficie del planeta, es un hábitat que presenta una organización jerárquica dominada por la zonificación vertical. Existen factores bióticos y abióticos que caracterizan el medio marino, de entre los cuales vamos a describir los que inciden de forma directa en la conservación del patrimonio arqueológico.

4.2. El Mediterráneo

El Mediterráneo (del latín “mar entre las tierras”) está formado por dos grandes cuencas, la occidental y la oriental, separadas por un pronunciado relieve submarino entre el norte de África (Túnez) y Sicilia, tiene una superficie de unos 2,5 millones de km² y comunica con el Atlántico a través del estrecho de Gibraltar (Figura 78) (Calvín, 2007). El reducido intercambio con las aguas oceánicas y un clima cálido, condicionan sus corrientes, la salinidad y temperatura de sus aguas (Figura 79).

63 Disponible en Oceanografía Química. Un resumen [En línea]. 4 julio 2015: <http://www.ceab.csic.es/~oceanlab/Web/Academic%20Activities/cursos/curso%2002/Oceanografia%20Quimica%20Un%20resumen.pdf>



Figura 78. Mar Mediterráneo (Imagen tomada de Google Earth)

El Mediterráneo tiene una circulación general de sus aguas que sigue el sentido contrario de las agujas de un reloj, como consecuencia del desequilibrio entre un aporte fluvial deficitario y la pérdida originada por la evaporación (Guerrero Ayuso, 2004).



Figura 79. Flujos de corriente marina en el Mediterráneo a partir del modelo de la articulación del proyecto MIT/JPL: 'Estimación de la distribución y el Clima del Océano, Fase II o ECCO2'. (Giménez y Gomariz, 2012, p.19, Fig. 2)

La salinidad y la temperatura son parámetros que varían con la profundidad, por lo que las aguas superficiales e intermedias del Mediterráneo se ven afectadas por la temporalidad, los valores de temperatura en el litoral murciano superan los 23°C en

los meses de verano, con una salinidad en torno a 37 PSU (unidades prácticas de salinidad o gramos de sal por litro), en transición con las aguas de mayor profundidad, que no superan los 10 °C y una salinidad en torno a los 38 PSU, sin variación estacional significativa⁶⁴.

Otra de las características del mar Mediterráneo es su gran biodiversidad, ya que alberga entre el 10 y el 18% de las especies marinas del mundo. La privilegiada situación del litoral de Murcia entre los mares de Alborán y Balear, hace que sea una de las zonas de mayor biodiversidad del Mediterráneo (Calvín, 2007).

4.2.1. Litoral de la Región de Murcia. El entorno de Isla Grosa

Nuestro estudio se centra en la cuenca occidental del Mediterráneo, más concretamente el litoral de la Región de Murcia, en el sureste de la Península Ibérica. EL litoral de Murcia pertenece a la cuenca mediterránea occidental y se localiza en la extremidad suroriental de las Cordilleras Béticas, *estuvo sometida a una intensa deformación alpina y posteriores movimientos orogénicos* (Figura 80) (Calvín, 2007).



Figura 80. Cuenca occidental del Mediterráneo y situación del entorno de Isla Grosa, frente al Mar Menor, en el litoral de la Región de Murcia (Imagen tomada de Google Earth)

⁶⁴ https://caamext.carm.es/siom/index.php?option=com_content&view=article&id=5&Itemid=7

La configuración actual de la cuenca mediterránea nació hace unos 5 millones de años y su situación sobre el límite de las placas tectónicas euroasiática y africana, hace que una de sus particularidades sea la actividad sísmica.

Durante el Plioceno lo que actualmente conocemos como Campo de Cartagena y su entorno, eran tierras bajas y cubiertas por el mar.

Posteriormente, importantes cambios climáticos provocaron la regresión marina, que junto con la colmatación de la cuenca debido a los sedimentos aportados por la desembocadura del río Segura y reconducidos por la corriente marina, quedaron atrapadas en una cadena rocosa, que formó una estrecha Manga de tierra que encierra una laguna poco profunda de agua salada conectada en varios puntos al Mediterráneo, el Mar Menor.

El vulcanismo de la sierra de Cartagena es un rasgo particular de este enclave geográfico, y se manifiesta en accidentes topográficos como el Cabezo Gordo, el Cabezo del Carmolí y las islas del interior y exterior del Mar Menor, entre las que encontramos la isla Grosa, Farallón y la Laja, todos ellos alineados, posiblemente como parte de brechas de explosión y chimeneas (Figura 81) (Fernández Gutiérrez, 1986a).

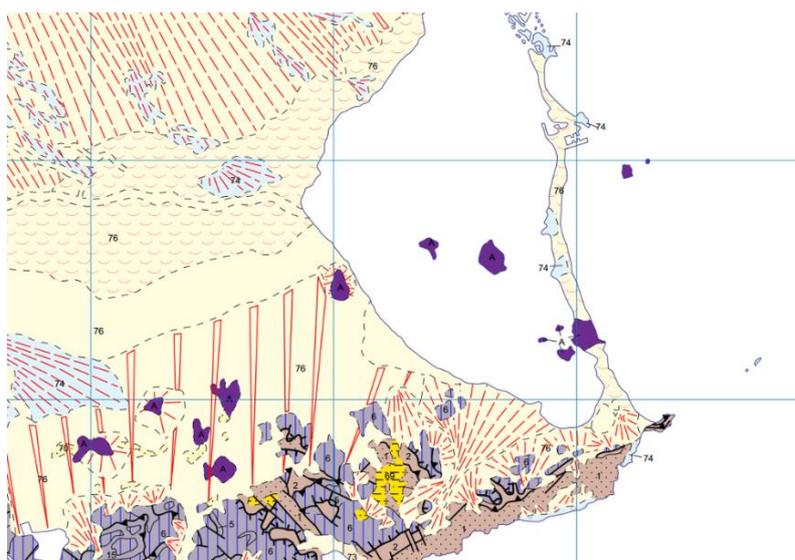


Figura 81. Alineación de afloramientos de origen volcánico. (Mapa Geológico de la Comunidad de Murcia a escala 1:200.000), disponible en Cartografía Digital del IGME [En línea] .4 julio 2014: <http://www.igme.es/internet/cartografia/cartografia/regional.asp?mapa=murcia200>

Los afloramientos de origen volcánico de este entorno se corresponden con andesitas - calco-alcalino (Badiola, 1973) en su mayoría. Algunos de ellos están perfectamente alineados (Figura 81) y podrían corresponder con brechas de emisión de magma de la falla generada por el empuje de África y Eurasia, que abarcaría un extenso periodo geológico, del Mioceno al Plioceno (López Ruíz et al., 2004)

La topobatimetría de la Región de Murcia presenta dos patrones diferenciados. Desde el límite con la provincia de Alicante hasta Cabo de Palos tenemos una franja de plataforma continental ancha y de tipo sedimentario, con más de 11 km de anchura y suave pendiente. Desde Cabo de Palos a la provincia de Almería, encontramos una plataforma estrecha e irregular, donde el punto más estrecho, que se encuentra frente al Cabo Tiñoso, tiene 2,5 km de anchura. La plataforma continental acaba entre los 200 y 300 m. de profundidad y a partir de ahí el talud continental se desarrolla hasta la llanura abisal (Figura 82).

Este cambio en la plataforma continental del litoral murciano hace que se rompa la tendencia hidrodinámica Sur-Norte de las aguas procedentes del Atlántico, que encuentran un obstáculo en el tramo de plataforma al sur de Cabo de Palos, y cambian su dirección hacia el Este. Esta circunstancia hace que las corrientes, temperatura y salinidad sean diferentes en los dos tramos; las aguas al Norte de Cabo de Palos son típicamente mediterráneas, mientras que las que están al sur, están más influenciadas por el Atlántico.

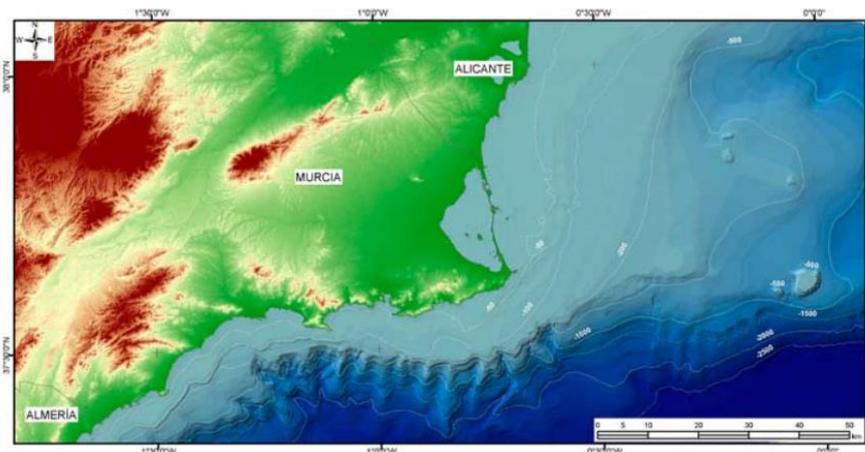


Figura 82. Mapa topobatemétrico del litoral de la Región de Murcia. (Giménez y Gomariz, 2012, p.18, Fig. 1)

La salinidad de mares y océanos puede variar por múltiples factores, geográficos y físicos; los valores en nuestras costas son altos, en torno a los 37 PSU en zonas someras, como consecuencia del clima cálido dominante, al no verse afectado por la influencia atlántica de las aguas que proceden del Estrecho de Gibraltar (Figura 83).

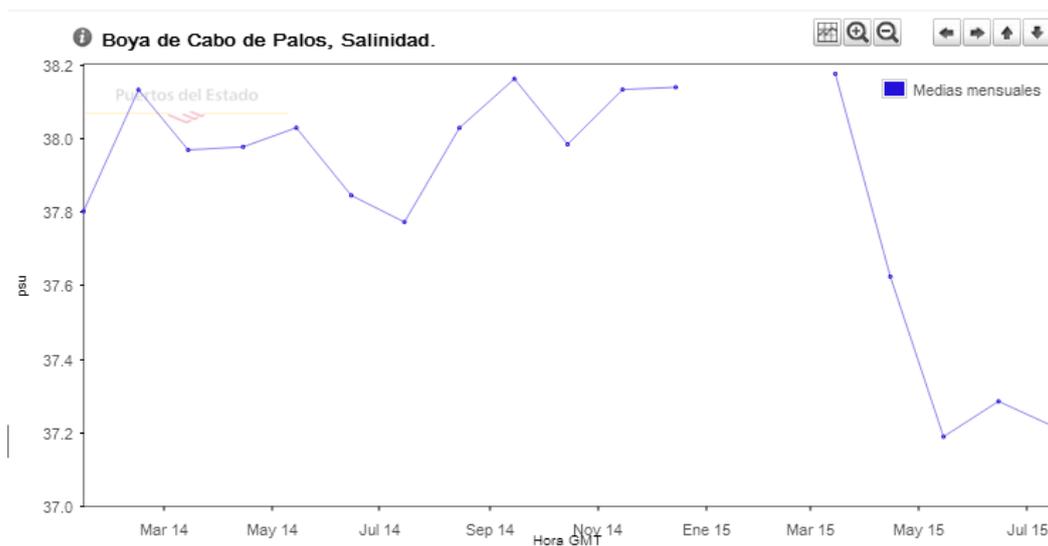


Figura 83. Medias mensuales de la salinidad en el entorno de Isla Grosa, desde julio de 2014 a-julio de 2015, disponible en Oceanografía de Puertos del Estado [En línea]. 22 julio 2015:
<http://www.puertos.es/es-es/oceanografia/Paginas/portus.aspx>

La temperatura del agua y la iluminación están directamente relacionadas con la incidencia del sol, la estacionalidad o los ciclos día-noche, entre otros. Por esta razón, aguas alejadas del ecuador, pero sobre todo profundas, serán más frías y con poca luz o carentes de ella.

El alto calor específico del agua salada hace que las pérdidas o ganancias de temperatura se desarrollen lenta y progresivamente. En las costas de la Región de Murcia los valores de la temperatura del agua, en zonas someras de hasta 50 m., tienen un claro componente estacional; podemos tener entre los 20 °C y 24 °C en agosto, y de 12 °C a 14 °C en febrero (Figura 84).

La termoclina se forma por la diferencia de temperatura de las masas de agua cuando existe una fuerte irradiación, como es el caso de las aguas de nuestro litoral; el agua superficial se calienta y al ser menos densa que la fría queda por encima de ésta y no se mezclan, hay poca recirculación y el agua fría que queda por debajo puede tener menos oxígeno. Entre abril y mayo, puede alcanzar -30 m. y desaparece con los temporales de otoño.

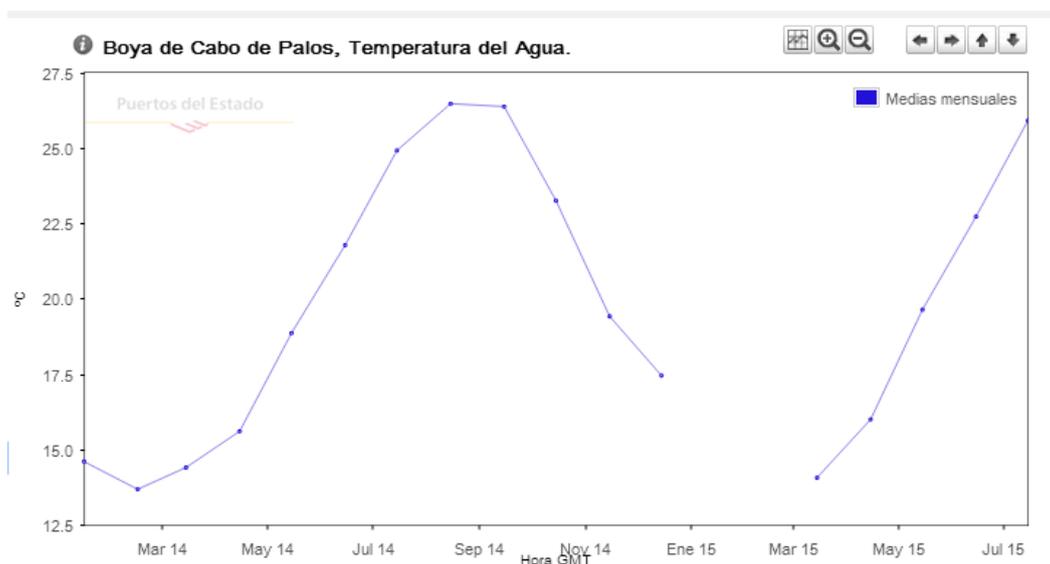


Figura 84. Medias mensuales de la temperatura en el entorno de Isla Grosa, desde julio de 2014-a julio de 2015, disponible en Oceanografía de Puertos del Estado [En línea]. 22 julio 2015:
<http://www.puertos.es/es-es/oceanografia/Paginas/portus.aspx>

Las masas de agua estudiadas en oceanografía, se caracterizan por parámetros físicos como temperatura, salinidad, que ya hemos visto, pero también por la densidad, que depende en gran medida de las dos primeras, y es el origen de las corrientes que mueven y regeneran las aguas.

Los movimientos que afectan al agua de mar o hidrodinamismo, pueden ser corrientes costeras, de carácter superficial, intensidad variable y originadas por el viento, o corrientes marinas, cuyo alcance puede ser más profundo y se producen por el viento, pero también por las diferencias de densidad, incluso por las mareas.

En el litoral murciano, los vientos predominantes son los del Este, Noreste y Suroeste, y pueden alcanzar intensidades de hasta 1 nudo. Los vientos provocan olas y éstas pueden llegar a mover masas de agua, ocasionando corrientes superficiales. La media anual del estado de la mar (altura del oleaje) de las costas de la Región, en nuestra zona de estudio (zona marítima de Cabo de Palos), es casi un tercio del año con fuertes marejadas, y el resto son condiciones menos enérgicas. En el entorno de Isla Grosa, el oleaje predominante es el de Este, Noreste, Suroeste y el primero puede alcanzar gran intensidad (Figura 85).

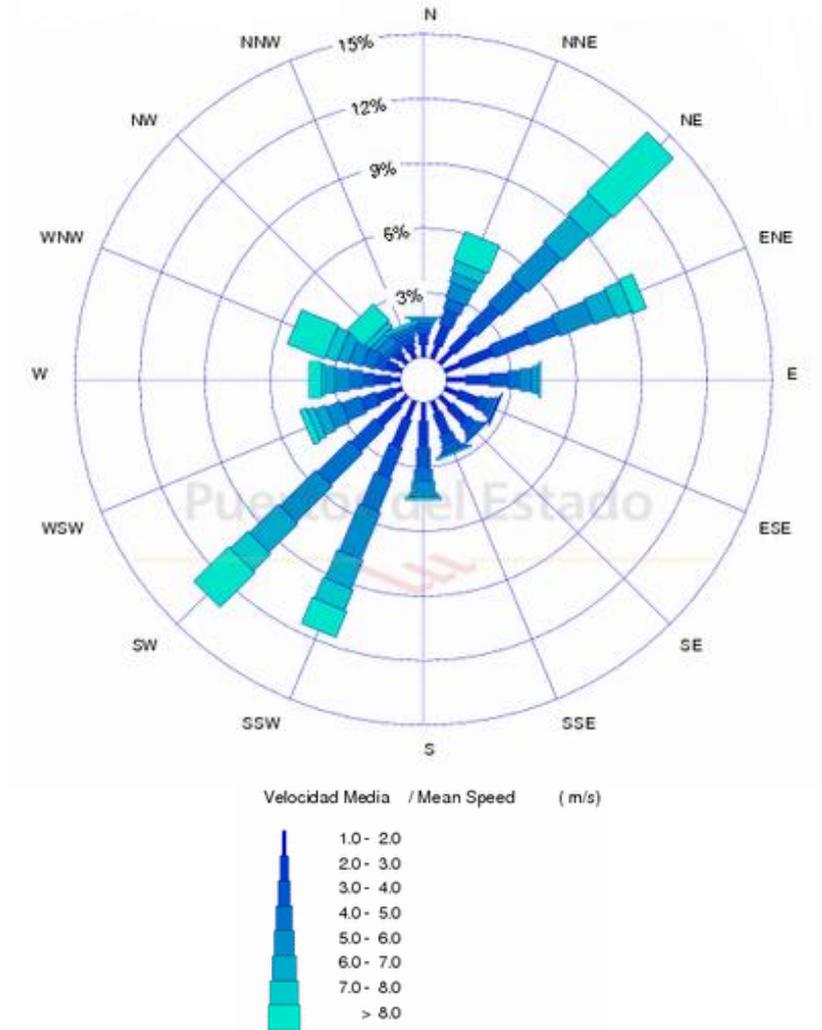


Figura 85. Rosa de velocidad media del viento en Boya de Cabo de Palos, periodo 2014-2015, disponible en Oceanografía de Puertos del Estado [En línea] .22 julio 2015: http://calipso.puertos.es/tmp/d.html/VientoRos_14735.html

Las mareas apenas tienen un impacto significativo y las variaciones de densidad, determinadas principalmente por la temperatura y la salinidad, como ya hemos visto, no sólo son el origen de corrientes marinas, sino que también determinan las condiciones locales para el desarrollo de la biota, distribución de especies, suministro de alimento o incidencia de la erosión. La biota también será diferente en función de la presencia de luz, oxígeno, densidad y tipo de fondo.

Los fondos sedimentarios someros del entorno de Isla Grosa, el Farallón y el Bajo de la Campana, se caracterizan por la presencia de luz, oxígeno y temperaturas cálidas, aunque afectadas por las estaciones y una salinidad relativamente alta (Figura 86). Las

comunidades que se pueden desarrollar en este tipo de entorno son sencillas, propias de fondos sedimentarios; pero también complejas, debido a los afloramientos rocosos, compuestos de una amplia variedad de organismos, desde los más pequeños y simples (hongos y bacterias), hasta los macro organismos (pólipos, erizos, esponjas, moluscos, crustáceos, peces), algas y plantas.

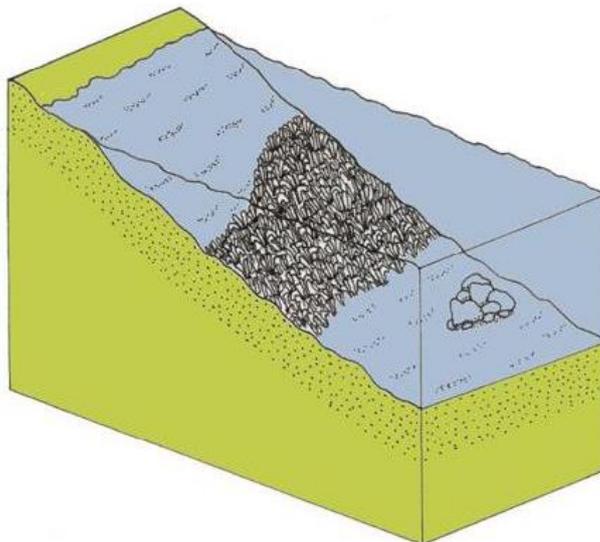


Figura 86. Fondo Tipo F1 con franja de fanerógamas (Cristina Eisman) disponible en Ecosistema marino de Región de Murcia digital [En línea]. 22 julio 2015:

http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,2624&r=ReP-9358-DETALLE_REPORTAJESPADRE,
22 julio 2015)

4.3. FACTORES DE ALTERACIÓN DEL MEDIO MARINO

Como ya he señalado, conocer los factores de alteración del medio subacuático es necesario para establecer la secuencia diagenética y comprender los procesos de degradación que ha sufrido el PCS. Este es el punto de partida para definir su estado de conservación y saber cómo conservarlos.

La dificultad en la sistematización de los factores de alteración del medio marino radica en su complejidad y las variables que les afectan: propiedades físico-químicas

del agua, constituyentes del agua de mar, biota, factor antrópico, variables físicas, geografía, estacionalidad⁶⁵. Su clasificación se puede plantear desde varias perspectivas; en manuales de referencia sobre la conservación de materiales arqueológicos de procedencia subacuática, encontramos clasificaciones atendiendo a los parámetros físicos, químicos y biológicos (Florian, 1987 y Simpson, 2011), o bien destacando sólo algunos de ellos. En nuestro trabajo nos centraremos en los factores que están directamente relacionados con la conservación de los bienes culturales.

La relación de los factores de alteración determina los procesos de deterioro físicos, químicos y biológicos que se desencadenarán y los efectos sobre los bienes patrimoniales.

Desde el mismo momento en que el animal muere, se desencadenan los procesos de deterioro en el marfil, la degradación *postmortem* (Albéric, 2014), caracterizada por la acción de las bacterias en la fracción orgánica, el colágeno. Por otro lado, también se produce una progresiva pérdida de agua en la defensa, que en vida del animal se mantenía por la irrigación constante de la pulpa dentaria.

4.3.1. Anegación

Un objeto en un entorno subacuático entra en contacto directo con el agua, su componente principal, y la interacción que se produce es muy importante debido a la naturaleza y propiedades del agua como compuesto químico y como medio. Este es el primer factor de alteración.

65 El Museo Nacional de Arqueología Subacuática participa, desde 2010, como Entidad Promotora Observadora en el Proyecto ARQUEOMONITOR, ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES FÍSICAS, QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS EN EL DETERIORO Y SALVAGUARDA DEL PATRIMONIO HISTÓRICO SUBACUÁTICO, Dirigido por el Dr. Manuel Bethencourt Núñez, Profesor Titular de Química Inorgánica, miembro del Grupo TEP-231 (“Corrosión y Protección”) y Responsable de la Unidad de Buceo Tecnológico y Científico de la Universidad de Cádiz. EN ANEXO II

Los procesos de deterioro comienzan con la hidratación y la disolución que van a experimentar los materiales por la especial geometría de la molécula del agua y las propiedades particulares que le confiere como disolvente y sustancia anfótera.

El agua también actúa como medio de difusión de compuestos y especies iónicas, interviniendo en muchas reacciones químicas, de forma directa o proporcionando las condiciones necesarias, como electrolito. Cuando el tamaño de partícula es mayor y el agua es medio de transporte, puede interactuar como un agente abrasivo o contaminante, al incorporar nuevas especies sobre los objetos que están sumergidos, o por el contrario, removerlas.

4.3.2. Efecto de la composición química del agua de mar.

Salinidad o fuerza iónica

Los constituyentes mayoritarios del agua de mar, los aniones cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-), o los cationes sodio (Na^+), magnesio (Mg^{2+}) y potasio (K^+), en un 99,8% casi constante de su composición, están estrechamente relacionados con variables físicas como la salinidad y la densidad y se incorporan en el sustrato de todo objeto sumergido en medio marino. El intercambio iónico entre un sustrato y el medio se puede producir bajo determinadas condiciones de pH/Eh y puede causar modificaciones en las fracciones inorgánica y orgánica del marfil, la transformación del hidroxiapatito y la desnaturalización del colágeno (Simpson, 2011 y Albéric, 2014), o contaminar el sustrato por el depósito de especies iónicas exógenas.

Los constituyentes minoritarios y elementos traza (cuyo grupo más destacado son los metales), carbono, nitrógeno, fósforo, silicio, aluminio, flúor o azufre y boratos, fosfatos y carbonatos (Florian, 1987) están directamente relacionados con la producción de biomasa, y por lo tanto, con la presencia de una comunidad biológica que interactúa en varios niveles con el sustrato sumergido, química y físicamente.

4.3.2.1. Sales solubles e insolubles

El NaCl es uno de los compuestos que aparece invariablemente en los materiales que proceden de un entorno marino; su presencia es la responsable de los fenómenos de cristalización, solubilización-recristalización de sales solubles en los objetos de procedencia subacuática. Por otro lado, los iones Cl⁻ están estrechamente vinculados con los procesos de corrosión de los metales, por lo que su eliminación es necesaria para su conservación. (Florian, 1987 y Simpson 2011)

Las sales de sulfato y carbonato (SO₄²⁻ y CO₃²⁻) son otros de los compuestos que forman parte del entorno marino y su precipitación o combinación con objetos sumergidos provoca efectos variados. Pueden actuar como elemento protector cuando cubren las superficies de los objetos anegados e impiden el acceso de otros productos u organismos que se alimentan de ellos. Sin embargo, la fragilidad del objeto subyacente puede hacerlo muy vulnerable a estas sales insolubles, provocando desprendimientos cuando son eliminados.

4.3.2.2. Compuestos de hierro

Los iones y compuestos de hierro (principalmente óxidos y oxihidróxidos⁶⁶ se encuentran con relativa facilidad en zonas en las que hay artefactos sumergidos de este metal. Los procesos de oxidación que sufren en ambientes aeróbicos, producen especies iónicas, principalmente óxidos y oxihidróxidos, que el agua transporta para combinarse con otras especies del entorno o simplemente precipitar y depositarse, todo ello bajo determinadas condiciones, principalmente la relación Eh/pH (Florian, 1987 y Simpson, 2011).

⁶⁶ Goetita alfa-FeOOH, hematita [Fe₂O₃], lepidocrocita gamma-FeOOH, ferrihidrita (Fe³⁺)₄₋₅(OH,O)₁₂ y limonita [FeOH(OH).nH₂O]

La consecuencia más significativa para la conservación es que pueden incorporarse al marfil como óxidos/oxihidróxidos de hierro y contaminarlos, observamos manchas pardas y anaranjadas muy tenaces, se puede producir el intercambio de especies iónicas con el hidroxiapatito para formar vivianita, o combinarse con los productos resultantes de la metabolización de materia orgánica en ambientes carentes de oxígeno, como el FeS_2 , depositándose en superficie, grietas, fisuras o estratos de dentina, produciendo manchas negras. Estos compuestos reducidos son muy inestables, se pueden oxidar y aumentar de tamaño, lo que causará disgregación, o la producción de compuestos ácidos (Fors, 2008).

4.3.2.3. Gases

En el agua de mar podemos encontrar gases disueltos como consecuencia del equilibrio que se establece entre el mar y la atmósfera; algunos de los más importantes son el oxígeno O_2 , imprescindible para la existencia de organismos vivos.

El CO_2 y H_2S , entre otros, se forman por diversos procesos químicos y metabólicos, como la respiración aeróbica, la fotosíntesis o la descomposición de la materia orgánica. Su presencia puede modificar las condiciones de pH/Eh del ambiente o formar compuestos con elementos del medio. (Florian, 1987)

4.3.3. pH / Eh

El pH es un indicador de la acidez o alcalinidad de una solución o sedimento y, por lo tanto, favorecerá determinadas reacciones químicas. El mar posee un sistema de autorregulación que le permite mantener un equilibrio entre $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, que es imprescindible para alcanzar su pH ligeramente alcalino característico.

El potencial redox (Eh) es la capacidad oxidativa o reductora del medio, característica de ambientes aeróbicos o anaeróbicos, respectivamente.

Estas dos magnitudes están estrechamente relacionadas con los procesos metabólicos orgánicos que producirán las condiciones favorables para que determinadas reacciones químicas transformen los materiales anegados.

La actividad de bacterias aeróbicas o anaeróbicas, características de un ambiente rico en oxígeno o sedimentario, para metabolizar y oxidar la materia orgánica, requiere el consumo de oxígeno o SO_4^{-2} respectivamente, y con ello varían pH y Eh, lo que favorece determinadas reacciones químicas, como la disolución de carbonatos, sílice, intercambio iónico o formación de complejos orgánicos solubles (Florian, 1987).

4.3.4. Incidencia de la luz solar

Otro factor de suma importancia es la presencia de luz, que en profundidades de hasta 35-40 metros va a ser el elemento diferenciador en la naturaleza de la biota y la temperatura, lo que a su vez facilita ciertos procesos físicos, químicos y biológicos.

Las comunidades propias de los fondos sedimentarios son sencillas, debido a la inestabilidad del fondo, aunque podemos encontrar organismos que viven tanto en la superficie como debajo de ella. Destacan los hongos y las bacterias aeróbicas, en la interfaz agua-sedimento (Florian, 1987) y las anaeróbicas, dentro del sedimento o bajo concreciones calcáreas en la superficie de un objeto sumergido, con ausencia de oxígeno (bacterias sulforreductoras). La actividad de las bacterias se basa en utilizar oxígeno o sulfatos, respectivamente, para catalizar los procesos metabólicos de sus nutrientes. En nuestro caso, el marfil es el sustrato, y el efecto principal es la bioerosión, pudiéndose apreciar los micro canales que forman al alimentarse de él.

Otro efecto de las bacterias anaeróbicas en la conservación es la producción de compuestos reducidos de azufre, FeS_2 , como consecuencia de la metabolización de materia orgánica.

Algunas algas y fanerógamas pueden desarrollarse en este tipo de fondos y estabilizar el sustrato, lo que favorece la presencia de comunidades más complejas. El impacto en la conservación del marfil es de tipo físico, asentamiento de raíces y erosión superficial, no es tan significativa como la de los moluscos. El caso más significativo es

el de la *Lithophaga lithophaga*, depositada cuando es una larva en los intersticios de materiales líticos o similares, también en el marfil, y se alimenta de partículas en suspensión; cuando crece segrega sustancias ácidas que junto al movimiento de sus valvas, consigue aumentar el tamaño del espacio donde está alojada. Su proliferación es posible por la protección que consiguen frente a sus depredadores, en el interior de estos materiales duros.

Otros organismos como los cnidarios, anélidos y crustáceos ejercen un deterioro físico sobre los materiales arqueológicos anegados por la erosión superficial que ocasionan sus estructuras de defensa, las púas en el caso de los erizos, o de crecimiento, los túneles calcáreos de los anélidos, fuertemente asentados en la superficie de los materiales.

4.3.5. Entornos sedimentarios o reductores

Según la posición de los materiales arqueológicos en el medio subacuático y el tipo de fondo, tendremos varios escenarios que favorecerán una secuencia de interacciones con el medio, que pueden hacerlo desaparecer o transformarse.

Los fondos rocosos se caracterizan por generar ambientes aeróbicos y la presencia de comunidades biológicas complejas, que pueden colonizar el sustrato expuesto en estas condiciones, utilizarlo como elemento de anclaje, alimento o protección frente a otros organismos. La irregularidad del fondo y los microambientes que se crean facilitan el movimiento, los impactos, las fracturas, la erosión, ciclos de enterramiento y exposición, dependiendo del hidrodinamismo y el biodeterioro de los organismos que habitan sobre el sustrato, desde las bacterias aeróbicas hasta algas, anélidos, moluscos o crustáceos. En estos ambientes, las condiciones de conservación para los bienes patrimoniales sumergidos son escasas (Florian, 1987 y Simpson, 2011).

Los fondos sedimentarios están compuestos por partículas de diversa procedencia, naturaleza; sus tamaños pueden variar desde fangos o arenas finas, hasta gravas y

cascajo. Es el tamaño de partícula el que va a determinar si nos encontramos ante un ambiente anaeróbico, de partículas muy finas, o aeróbico para las de granulometría mayor. Los objetos enterrados en sedimentos finos, y por lo tanto expuestos a condiciones anaeróbicas, están protegidos una degradación física y de ser invadidos por organismos depredadores; en estos casos el deterioro o cambio (diagénesis) de los materiales no cesa, pero se ralentiza, lo que posibilita que en ocasiones lleguen hasta nosotros.

En ambientes sedimentarios el pH, Eh y el metabolismo de la materia orgánica tienen una gran relevancia. Los procesos metabólicos orgánicos generan una sucesión de entornos químicos con valores de pH y Eh inversos (Florian, 1987), debido a la oxidación/metabolización de O₂ o de materia orgánica, que van a contribuir a la conservación o deterioro de los distintos materiales sumergidos en el medio marino (Figura 87).

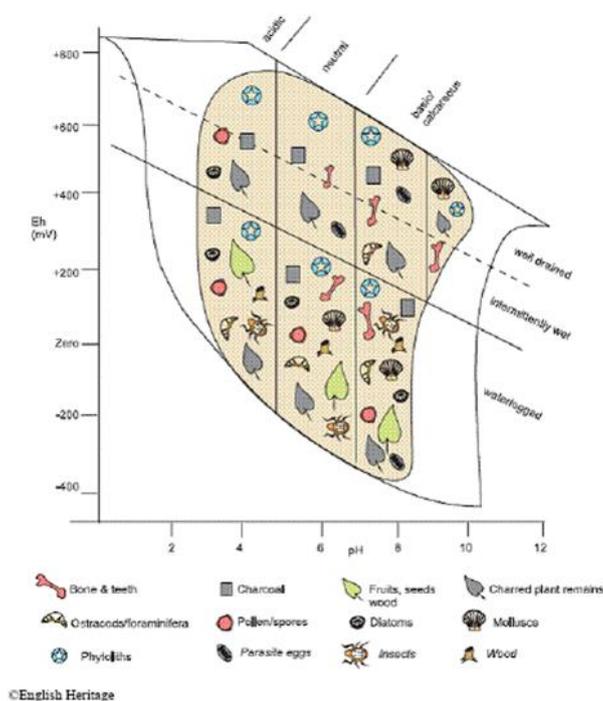


Figura 87. Combinación de pH y Eh en la conservación de materiales orgánicos en un entorno subacuático (Campbell et al., 2011 en Simpson, 2011, p. 24, Fig. 1.1)

4.3.6. Hidrodinamismo

Entre los parámetros ambientales más significativos para la conservación del PCS podemos destacar el hidrodinamismo, especialmente el oleaje y las corrientes, que o bien afectan de forma directa a la degradación de los materiales (golpes, movimiento, fricción con elementos adyacentes, erosión, etc.), o incluso pueden protegerlos al cubrirlos con sedimentos, ya sea de forma total, parcial, periódica o permanente.

4.3.7. Factor antrópico

La actividad humana es uno de los factores de alteración más importantes sobre el PCS, debido todas las agresiones a las que se ve sometido este medio, como la pesca de arrastre, la presión del turismo, la construcción indiscriminada en las costas, ampliación de puertos, la contaminación, el cambio climático, pero también cuando se extrae o recupera de él, expolio, vandalismo o negligencia.

Cuando el PCS es recuperado en una intervención arqueológica, es necesaria la implementación de un programa de conservación para evitar su deterioro y pérdida. La recuperación de los materiales procedentes de un entorno subacuático, con el que habían alcanzado un equilibrio, supone la ruptura de esa estabilidad y la exposición a unas nuevas condiciones que van a desencadenar una serie de procesos de deterioro, si no son estabilizados de forma inmediata. Los materiales van a ser expuestos a un medio aéreo con presencia de O₂, CO₂, H₂S, entre otros gases, algunos de ellos contaminantes, luz natural o artificial, temperatura variable, movimiento y manipulación, o la negligencia en su tratamiento o gestión.

4.4. Factores de alteración del Bajo de la Campana.

El Bajo de la Campana se sitúa en el tramo de plataforma ancha del litoral de la Región de Murcia, que se extiende desde la provincia de Alicante hasta Cabo de Palos;

combina zonas de fondos sedimentarios y praderas de *posidonia oceanica*, con afloramientos rocosos de origen volcánico. Su base se encuentra entre 16 y 20m en suave pendiente de 17°, con abundantes rocas de diferentes tamaños a causa de los desprendimientos producidos por la voladura parcial de su parte superior. Aunque es fácil imaginar los destrozos que las rocas y piedras han podido causar a los materiales arqueológicos, también los han protegido de continuar siendo expoliados.

Los materiales del pecio fenicio se concentraban en la base del Bajo⁶⁷ en su cara este, donde está situada una grieta que recorre el Bajo verticalmente, que comienza a unos 4 metros de la parte superior y cae hasta la base. En su parte media se ensancha y forma una pequeña cueva. Esta localización hace que los materiales estén expuestos a un fuerte hidrodinamismo, puesto que los temporales de mayor frecuencia e intensidad son los de componente Este⁶⁸. (Figuras 88 y 89)

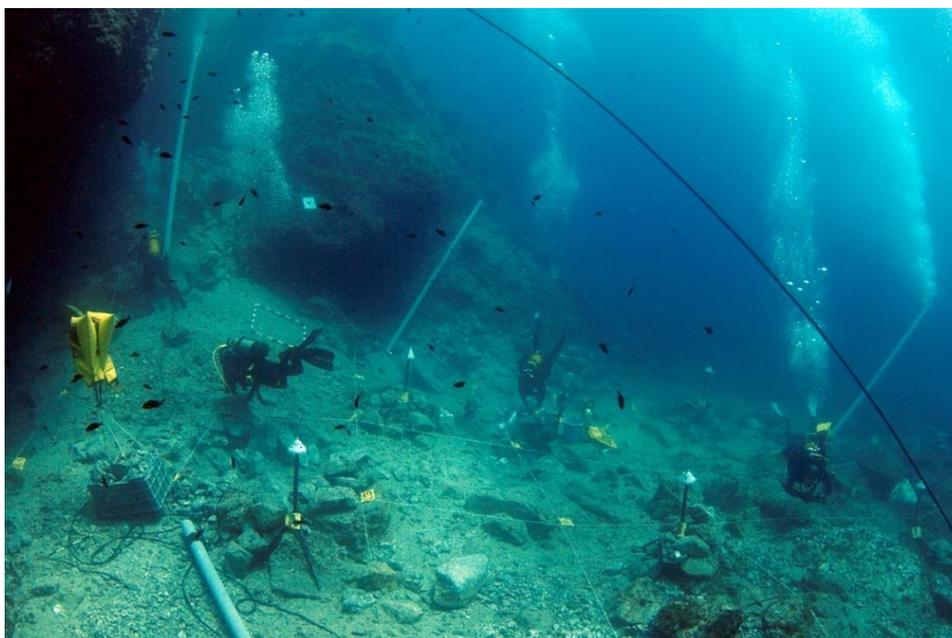


Figura 88. Área de trabajo del Bajo de la Campana. (Mark E. Polzer)

67 La zona de trabajo en el yacimiento se planteó en un área de 20 m. x 20 m.

68 La hidrodinámica de este punto del litoral murciano son los temporales de NE y E, en mayor medida, y su mayor intensidad, fuertes marejadas (1,3-2,5 m), comprenden casi un tercio del año.

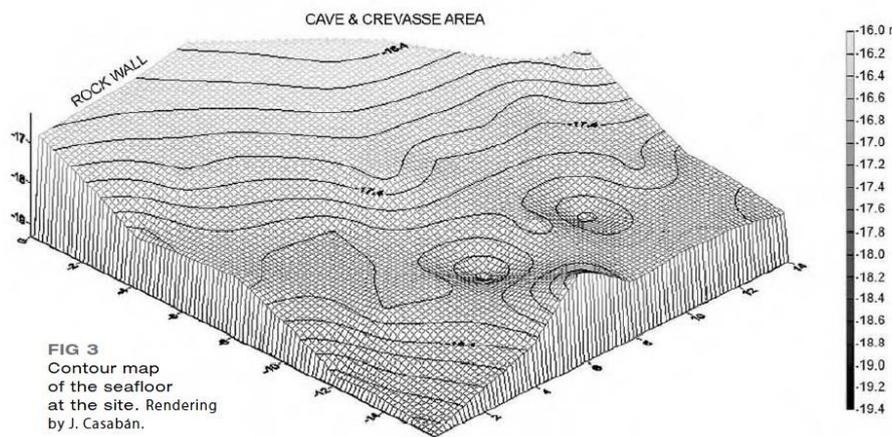


Figura 89. Topobatimetría del área de trabajo del yacimiento del Bajo de la Campana, (Pinedo, Polzer 2008, p. 7, Fig. 3)

Un fondo somero como el que estamos describiendo, se caracteriza por la presencia de luz que tiene una influencia directa sobre la biota, lo que favorece la presencia de comunidades variadas y complejas⁶⁹ para el tipo de fondo del Bajo de la Campana, y la temperatura, que oscila entre los 14°C en invierno y los 26°C que alcanza en los meses de verano. La intensa radiación sobre las aguas durante primavera y verano hace que se forme la termoclina, zona con un marcado gradiente térmico debido a la diferencia de temperatura de las aguas superficiales y las más profundas, que puede alcanzar profundidades que sobrepasan los -30 m. Su permanencia depende de la aparición de los temporales otoñales, que en algunos años pueden retrasarse hasta bien entrado noviembre.

El hidrodinamismo y la presencia de luz son factores marcados por la temporalidad.

La salinidad es la propia de una mar semi-confinado como es el Mediterráneo, y su valor está entre en torno a los 37 PSU.

⁶⁹ La comunidad biológica de la región fótica y fondos rocosos y sedimentarios, es muy variada y compleja, comprende microorganismos epibiontes y endobiontes, hongos y bacterias, algas unicelulares, pluricelulares, fanerógamas, anélidos, moluscos, crustáceos, cnidarios, gasterópodos, peces.

El pH del agua de mar es ligeramente alcalino y está directamente relacionado con la temperatura y la salinidad. En ambientes oxidantes, con abundancia de oxígeno, observaremos un aumento del Eh y una disminución del pH. Por el contrario, un ambiente sedimentario o reductor, carente de oxígeno, provoca una disminución del Eh y un aumento del pH.

La presión en el yacimiento del Bajo de la Campana, está entre una y dos atmósferas, y aunque su influencia sobre los organismos no es significativa, sí lo puede ser para la conservación de los materiales.

Es importante destacar la presencia los elementos metálicos del cargamento, como galena, cobre y estaño que han permanecido junto a las defensas. El hierro procedente de pecios más modernos o barcos modernos hundidos en las inmediaciones, también tiene un protagonismo notable.

4.5. PROCESOS DE DETERIORO DE LAS DEFENSAS DE ELEFANTE DEL BAJO DE LA CAMPANA

Las defensas y fragmentos de defensas recuperadas del Bajo de la Campana (tanto las 13 primeras defensas, como las 53 de las campañas 2007-2011), presentan una amplia casuística de estados de conservación aunque predominan las que han permanecido en un entorno sedimentario, total o parcialmente. Estas condiciones de conservación, relativamente buenas para la fracción mineral, no lo son necesariamente para la fracción orgánica.

Como ya comentamos al analizar de forma general los factores de deterioro del medio marino, una defensa comienza a degradarse tras la muerte del animal, degradación postmortem, afectando principalmente a la fracción orgánica, causada por la acción microbiana (Bell et al., 1996 y Albéric, 2014).

4.5.1. Deterioro físico

Cuando las defensas se encuentran en el medio marino, se suceden una serie de complejos cambios físicos, químicos y biológicos interrelacionados entre sí y dependientes de múltiples variables. En nuestro caso, las condiciones de conservación parecen ser más favorables para la fracción inorgánica, sin embargo veremos con más detalle que las defensas del Bajo de la Campana han sufrido procesos de deterioro que han afectado a ambas fracciones, orgánica y mineral. En primer lugar, sufrieron el impacto de la caída durante el naufragio del pecio hasta alcanzar el lecho marino. El contacto con objetos adyacentes y la exposición a partículas en suspensión han producido rayado, fricción y erosión superficial. Observamos cambios morfológicos por estas causas a nivel macroscópico y microscópico (Figura 90).



**Figura 90. Detalle de la erosión superficial sobre la defensa con nº de inventario SJBC_07_0211
(Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)**

La erosión superficial y la disolución producen un aumento de la porosidad, orificios y picaduras que albergan elementos exógenos (Figura 91).

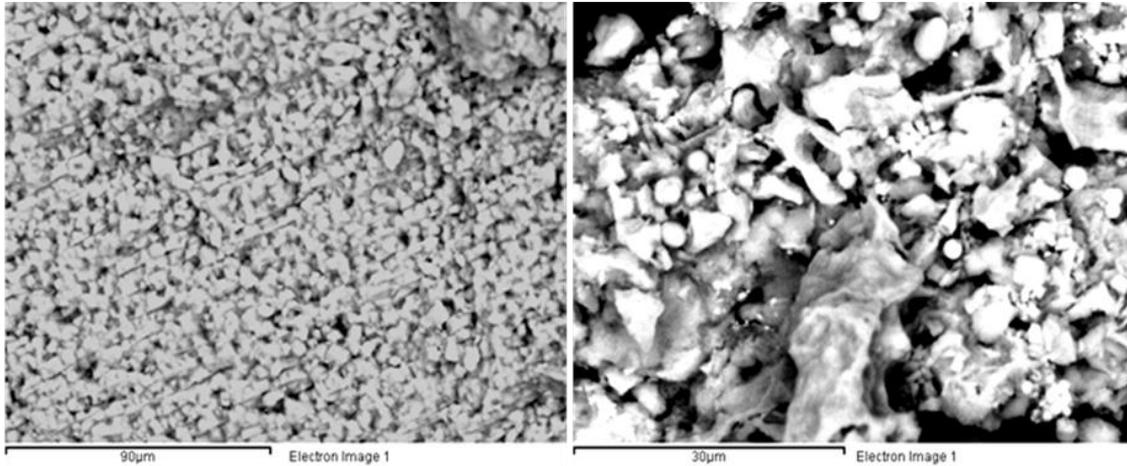


Figura 91. Imágenes SEM de la muestra con nº de inventario SJBC_11_2471_6. Izquierda Túbulos dentinarios con inclusiones de material de textura amorfa. Derecha: Procesos de alteración sobre el cementum en contacto con medio subacuático

Aunque las defensas se concentran en la cara más afectada por la hidrodinámica en el Bajo, (sobre todo temporales del NE y E), las altas tasas de sedimentación han hecho posible que quedaran enterradas y protegidas hasta el momento de su recuperación.

El tipo combinado de fondo, sedimentario y rocoso, ha creado diferentes ambientes de enterramiento, de protección en el primer caso, y de exposición en el segundo, facilitando la erosión y la colonización biológica (Figuras 92 y 93).



Figura 92. Campaña arqueológica 2008, Defensas de elefante del Bajo de la Campana, en un lecho marino sedimentario combinado con fragmentos rocosos, guijarros, y desprendimientos rocosos de mayor tamaño del propio Bajo. (Mark E. Polzer)



Figura 93. Campaña arqueológica 2008, Defensas de elefante del Bajo de la Campana, en un lecho marino sedimentario (Mark E. Polzer)

El depósito del sedimento es muy significativo en fisuras, grietas o en la propia cavidad pulpar de las defensas, y facilita la separación de los mismos (Figura 94).



Figura 94. Depósito de sedimento en la defensa con nº de inventario SJBC_10_1927 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Movimientos o remociones en el yacimiento posteriores al hundimiento (temporales, ciclos de exposición-enterramiento, expolio, etc..) pudieron dejar expuestas parte del conjunto de defensas, total o parcialmente, y de esta manera sufrir la colonización biológica y la erosión superficial de partículas en suspensión.

Debemos destacar el efecto de las explosiones para la recuperación de chatarra, por empresas dedicadas a tal fin, o las prácticas de tiro que la Armada realizó durante los años cincuenta, que han provocado el desprendimiento de rocas de diverso tamaño, y que han fragmentado y disgregado las defensas a consecuencia de las caídas y los impactos.

Debido a todo ello encontramos defensas fragmentadas y, aquellas que se conservan enteras, tienen importantes fisuras y grietas rellenas de sedimento (Figuras 95 a 99).



Figura 95. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1925, recuperada sin fragmentar (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 96. Defensa con nº de inventario SJBC_09_0920, fragmentada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 97. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1929, con importantes depósitos calcáreos superficiales (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 98. Defensa con nº de inventario SJBC_11_3205, con importantes depósitos calcáreos superficiales, muy afectada por la acción de macro y microorganismos (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 99. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_10_1929 y SJBC_08_0492, con importantes fisuras y grietas (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

4.5.2. Deterioro químico

La inmersión prolongada satura los materiales de agua de mar, que ya hemos visto como uno de los factores de alteración más importantes; su pH ligeramente alcalino y temperaturas que oscilan con las estaciones, características del agua de mar del entorno del Bajo de la Campana, favorecen la disolución de los componentes estructurales del marfil, principalmente la fracción orgánica. La pérdida del colágeno por hidrólisis y lixiviación hace que el espacio que ocupaba quede vacío, lo que aumenta la porosidad y la fracción inorgánica queda más expuesta a la interacción con

el agua y nuevos componentes. Por otro lado, con la hidrólisis del colágeno también desaparece el elemento organizador y de cohesión de los cristales de HAP, y en consecuencia, la estructura queda profundamente alterada (Doménech-Carbó et al., 2015, en proceso de revisión).

Las fisuras, grietas, orificios y a nivel microscópico, los espacios vacíos que ha dejado el colágeno están saturados de agua y los componentes que lleva disueltos (iones, compuestos,..), partículas en suspensión y sedimento, que se infiltran y se acumulan hasta colmatarlos.

El patrón de desarrollo o dispersión de algunas fisuras y grietas son una consecuencia macroscópica de la configuración de los componentes estructurales del marfil en sus diversas escalas. Al desaparecer o transformarse estos componentes estructurales, se crean puntos y planos de debilidad, principalmente en la unión entre anillos de crecimiento de la dentina y la unión dentina-*cementum*.

El ciclo de temperaturas cálidas y frías y la ligera alcalinidad del agua de mar favorecen el intercambio de especies iónicas y compuestos del medio con los componentes estructurales del marfil (vivianita, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$), o la formación, precipitación y recristalización de nuevos compuestos que aumentarán la cristalinidad de la fracción inorgánica (aragonito, CaCO_3 , brushita, $\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pirita, FeS_2). El aumento de la cristalinidad modifica el tamaño, forma y organización de la fracción inorgánica. La relación Ca/P es un indicador de este fenómeno.

La degradación de la fracción inorgánica, HAP, se manifiesta en la extrema fragilidad que presenta, se ha transformado en un material más quebradizo que se desprende fácilmente de la defensa, tanto el *cementum* como la dentina. Esto es especialmente problemático en el extremo proximal, donde se sitúan las inscripciones (Figura 100).

La razón es la incorporación de especies iónicas y compuestos que han hecho posible la recombinación de algunos componentes estructurales del marfil o, simplemente, la precipitación y el depósito de otras, lo que ha incrementado la cristalinidad del hidroxiapatito.



Figura 100. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_09_0920 y SJBC_09_0921, con fisuras y grietas longitudinales (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Todas las defensas presentan una tonalidad superficial parda, más o menos oscura, que se intensifica en algunas áreas. Las zonas con un color más parecido al marfil, son aquellas que han permanecido protegidas por los propios anillos o estratos de crecimiento del marfil.



Figura 101. Defensa con nº de inventario SJBC_08_0622, con manchas superficiales (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 102. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_10_1928 y SJBC_09_1356, con manchas superficiales. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Es muy probable que esa tonalidad parda corresponda a la contaminación y difusión de especies iónicas de hierro, de elementos de este metal, sobre todo de barcos modernos hundidos en la misma zona, que hayan manchado fuertemente las superficies expuestas de las defensas, tanto las que han permanecido enterradas en el sedimento, como las más expuestas sobre él (Figura 101).

La intensidad de este color pardo entre algunos estratos que han quedado expuestos, mayor en la dentina que en el cemento de algunas defensas, podría ser consecuencia de la mayor o menor permeabilidad por la composición de ese estrato, más colágeno en la dentina que en el cemento, podría haber dejado más espacios vacíos en los que incorporarse este tipo de productos (Figura 102).

De forma puntual, algunas defensas presentan contaminación superficial por alquitrán. La película de color marrón muy oscuro, casi negro, es una película consistente y de textura gomosa (Figura 103).



Figura 103. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_07_0210, con manchas superficiales de alquitrán (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Los productos neoformados, depósitos de diversa naturaleza (compuestos de azufre y carbonatos, principalmente) y grosor que se localizan en superficie, entre los anillos de crecimiento de la dentina, unión dentina-*cementum*, y a nivel microscópico en los túbulos dentinarios. Esto ha provocado la separación de estratos y la delaminación (Figura 104).



Figura 104. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_07_0212, con productos neoformados entre estratos y anillos de crecimiento (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 105. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_10_1752.2, con productos neoformados entre estratos y anillos de crecimiento (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Pero uno de los problemas más graves es la presencia de compuestos reducidos de azufre, como la pirita (Godfrey et al., 2002), muy inestables y que en presencia de oxígeno pueden evolucionar a formas oxidadas y acidificar el sustrato o aumentar su volumen. Se ha detectado su presencia en la superficie de las defensas, pero también en la junta cemento-dentina, y en la dentina (Figura 105).

4.5.3. Biodeterioro

La secuencia de la colonización biológica comienza con el asentamiento del biofilm o estrato biológico primario compuesto por bacterias y sedimento, que posteriormente dan paso a estratos más complejos compuestos por algas, pólipos, esponjas, anélidos, moluscos y crustáceos.

Aunque los efectos del asentamiento de algunos tipos de algas, o incluso las raíces de la *posidonia oceanica* no son los más severos, su infiltración puede ejercer presión y

tensiones en los intersticios u oquedades donde penetran, y contribuir a la disgregación del sustrato (Figura 106).



Figura 106. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_08_0697, con algas y raíces (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

En el caso de los microorganismos, bacterias y hongos, pueden desarrollarse dentro y fuera del sedimento, tanto en condiciones aeróbicas y presencia de luz, como anaeróbicas.

El impacto de la actividad bacteriana sobre las defensas es variado, destacando el deterioro físico (aumento de la porosidad, creación de micro canales y picaduras) (Figura 107) y el deterioro químico (hidrólisis enzimática por la desnaturalización del colágeno o la secreción de residuos como consecuencia de procesos metabólicos).



Figura 107. Detalle de las defensas con nº de inventario SJBC_08_0441, en la que se aprecia micro canales realizados por microorganismos (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Los macro organismos como anélidos, moluscos, crustáceos, cnidarios, son miembros de las comunidades complejas características de los fondos someros, iluminados y rocosos. Su incidencia sobre los materiales expuestos en este tipo de lechos, ya sea total o parcialmente, es muy significativa y variada; desde una colonización superficial que dejan estructuras calcáreas generadas para su fijación al sustrato y que provocan una erosión superficial de mayor o menor tenacidad, hasta la destrucción por perforación de algunos moluscos, de entre los que destacamos la *Litophaga litophaga*, que utiliza el sustrato para protegerse de amenazas del entorno (Figuras 108 a 110).



Figura 108. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_11_2161, en la que se aprecia las estructuras calcáreas formadas o asentadas en la superficie de la defensa (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 109. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_08_0697, en la que se aprecian los daños causados por la *Litophaga litophaga* (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 110. Detalle de la defensa con nº de inventario SJBC_08_0697, en la que se aprecian los daños causados por la *Litophaga litophaga* (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

4.6. Alteración de las propiedades mecánicas de una defensa de procedencia subacuática

Una vez que hemos descrito los principales procesos de deterioro que han sufrido las defensas en el yacimiento subacuático del Bajo de la Campana, vamos a relacionar los cambios en sus propiedades físico-mecánicas.

La casi total desaparición de la fracción orgánica (el colágeno tipo I), hace que la matriz orgánica mineralizada original en la que se alojaban los cristales de hidroxapatito, quede desprovista del elemento que la mantenía organizada y que confería elasticidad. La elasticidad es la propiedad que hacía de la dentina un material tenaz, muy resistente a las fuerzas de compresión, tracción o flexión que debían soportar. Como sabemos, la cantidad de colágeno es menor en el cemento y esmalte, puesto que se trata de las capas externas que detienen primero los impactos y golpes, por lo que deben ser muy duros.

Los huecos que la pérdida de colágeno ha producido, tanto en la dentina como en el *cementum*, son sustituidos por el agua de mar y sus componentes, produciéndose los fenómenos de hidratación, intercambios iónicos, formación de nuevos compuestos y depósito de otros que proceden del medio.

La red de túbulos que alojaban los procesos odontoblásticos, que formaban el *cementum* y la dentina, y cuya misión es la de detener la propagación de fisuras o grietas, al quedar saturados de elementos del medio marino, también sufren una disolución parcial y un aumento de la porosidad.

Se crean puntos y planos de debilidad en todas las escalas, macro-microescala, en la unión del *cementum* con la dentina, entre los estratos de crecimiento de la dentina y entre los grupos de cristales de hidroxiapatito. La separación de estos estratos y la delaminación es muy intensa.

Por otro lado, los cristales de hidroxiapatito que forman la fracción inorgánica quedan desorganizados, más expuestos a los agentes exógenos, y por lo tanto, se transforman por disolución parcial en el agua y por recombinación con especies iónicas del medio, Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . El resultado es la pérdida de la dureza original, por lo que tenemos un material más frágil y quebradizo.

El marfil es un material anisotrópico⁷⁰ en términos de dureza, su formación y la configuración de sus elementos estructurales le otorgan esta propiedad, óptima para las fuerzas que realiza y soporta un elefante. El plano tangencial es el que mayor dureza presenta, frente al transversal y longitudinal (Albéric, 2014).

Esta propiedad direccional también tiene una manifestación en el material degradado; el movimiento y retracción del marfil durante el secado sin tratamiento es muy significativo en los planos tangencial y transversal, lo que provoca el colapso de la defensa.

Otra característica del marfil, la higroscopicidad, es la responsable de que aumente o disminuya el contenido en humedad del marfil para equilibrarse con la humedad atmosférica. Esto provoca unos movimientos de dilatación/contracción, que en el marfil degradado, por la ausencia del componente que le proporcionaba flexibilidad y

70 La anisotropía en el marfil es la propiedad por la que, cualidades como la dureza, tienen un comportamiento diferente según la dirección del espacio. Esta característica es consecuencia de la organización de sus componentes estructurales, en concreto, la disposición de las fibras de colágeno (Albéric, 2014).

tenacidad, el colágeno, y la fragilidad del hidroxiapatito, hace que se produzcan desprendimientos y pérdidas tanto del *cementum* como de la dentina.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 5 Caracterización de una defensa arqueológica del Bajo de la Campana

5.1. Materiales y métodos

Tradicionalmente, la caracterización de huesos, dientes y, en menor medida, asta y marfil arqueológicos se ha llevado a cabo para determinar el alcance y el mecanismo de degradación, la asignación taxonómica (Müller y Reiche, 2011; Edwards et al., 2006a; Edwards et al., 2006b; Nocete et al., 2013), cronología (Molin et al., 1998; Gelvin-Reymiller et al., 2006; Heckel et al., 2014; Kottler et al., 2002; Corti et al., 2013; Tomassetti et al. 2013), procedencia (Tütken et al., 2011; Heckel et al., 2014; Laffoon et al., 2013; Trueman et al., 2006), paleoclimatología (Rottlander, 1976), paleopatológica (Ortner et al., 1992; Maat, 1993; Dauphin et al., 1994) o estudios dietéticos (Corti et al., 2013; Balasse et al., 1999; Djingova et al., 2004; Lambert et al., 1983; Byrne y Parris, 1987; Lambert et al., 1985).

En el ámbito más específico de los procesos diagenéticos del marfil de procedencia subacuática, sólo unos pocos estudios se han llevado a cabo (Godfrey et al., 2002; Albéric et al., 2014; Albéric et al., 2013; Tripathi y Godfrey, 2007) y su importancia radica en que nos ayudan a comprender su deterioro y son la base para diseñar estrategias de conservación.

La caracterización de una sección de defensa del Bajo de la Campana se ha llevado a cabo gracias a la aplicación de varias técnicas analíticas como microscopía, óptica y electrónica de barrido con microanálisis de rayos X (SEM-EDX), espectroscopía de

infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y difracción de rayos X (XRD).

5.1.1. Instrumentación

5.1.1.1. Microscopía óptica (MO)

Se empleó un microscopio de luz estereoscópico Leica S8AP0 (X10-X80). Las secciones de defensa se observaron y fotografiaron digitalmente por ambas caras con una cámara Leica Digital FireWire Camera (DFC), mientras que el software empleado fue Leica Application Suite (LAS) con software de análisis de imagen LAS Leica.

Posteriormente también se tomaron fotografías del perfil transversal de las muestras extraídas de la sección de defensa arqueológica.

5.1.1.2. Espectroscopía FTIR

Adquisición de espectros.- Los espectros de absorción IR fueron obtenidos en modo FTIR-ATR (reflectancia total atenuada) mediante un espectrómetro Vertex70 con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) MKII Golden Gate. El sistema de detección utilizado incluye un dispositivo con recubrimiento para estabilización de temperatura FR-DTGS (*fast recovery deuterated triglycine sulphate*). Para cada espectro se adquirió un total de 32 *scans* con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se procesaron con el software OPUS/IR.

Procesado de datos.- La caracterización de la estructura secundaria de los materiales proteicos presentes en las secciones de defensa se llevó a cabo aplicando tratamientos de *Fourier Self-Deconvolution* (FSD) seguido de análisis mediante *curve fitting* aplicado sobre la banda correspondiente a la amida I en la región comprendida entre 1600-1700 cm^{-1} (Susi y Byler, 1986; Goormaghtigh et al., 2009).

a) Banda amida I.- La posición de las bandas solapadas que aparecen como hombros alrededor del máximo de la banda amida I se identifican a partir de la obtención de la curva correspondiente a la segunda derivada utilizando un filtro de suavizado de Savitsky-Golay (Taddei y Monti, 2005). Estos valores de frecuencia seleccionados se utilizaron posteriormente como valores iniciales en el proceso de *curve fitting*. En una segunda etapa se aplicó el proceso de FSD usando el modelo de curva Lorentziano y una apodización con función Blackman-Harris. FSD se llevó a cabo con un valor de amplitud de banda a media altura de 13 cm^{-1} y con un factor de resolución de 2,4 (Byler y Susi, 1986; Susi y Byler, 1986; Pelton y McLean, 2000; Hu et al., 2006; Kong y Yu, 2007; Rajkhowa et al., 2012). Posteriormente se realizó una corrección de línea base (Goormaghtigh et al., 2009). *Curve fitting* se aplicó utilizando como posición inicial de las bandas individuales los valores proporcionados por la segunda derivada combinado con las bandas que aparecían en el espectro deconvolucionado. En general, se obtienen entre diez y catorce bandas que se asignan conforme a lo establecido en la bibliografía (Goormaghtigh et al., 2009). En el proceso de *curve fitting* se utilizó el algoritmo Levenberg-Marquardt con forma gaussiana de bandas (Hu et al., 2006). La línea base se modifica nuevamente mediante un programa de ajuste mediante mínimos cuadrados. Las áreas de las bandas asignadas a una determinada estructura secundaria fueron sumadas y divididas por el área total. El valor así obtenido se consideró proporcional a la cantidad de proteína que exhibía esa conformación.

b) Bandas $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$, $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ y $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$.- En una etapa preliminar se llevó a cabo la sustracción del espectro de colágeno en el espectro de defensa para eliminar la desviación en los valores cuantitativos de área de banda asociada a la contribución del material proteico de la misma. La posición de las bandas solapadas que aparecen como hombros alrededor del máximo de la banda $\nu(\text{PO}_4^{3-})$ se identifica a partir de la obtención de la curva correspondiente a la segunda derivada utilizando un filtro de suavizado de Savitsky-Golay. Estos valores de frecuencia seleccionados se utilizaron posteriormente como valores iniciales en el proceso de *curve fitting*. En el proceso de *curve fitting* se utilizó el algoritmo Levenberg-Marquardt con forma gaussiana de bandas. La línea base se modifica nuevamente mediante un programa de ajuste

mediante mínimos cuadrados. Las áreas de las bandas individuales asignadas a una determinada especie fueron sumadas y divididas por el área total. El valor así obtenido se consideró proporcional a la cantidad de proteína dicha especie química.

5.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido-microanálisis de rayos X (SEM-EDX)

La composición química y estequiométrica de los materiales en estudio se ha obtenido mediante un microscopio electrónico Jeol JSM 6300 operando con un sistema de microanálisis de rayos X por dispersión de energías Link-Oxford-Inca X-ray operando a 20 kV y 2×10^{-9} A y 15 mm de distancia de trabajo. Las muestras se recubrieron de carbono. La cuantificación se efectúa mediante la aplicación del método ZAF de corrección de efectos interelementales aplicando un tiempo de contaje del detector de 100 s. La composición química promedio de cada muestra corresponde al valor medio de tres medidas efectuadas en áreas representativas. Paralelamente, se efectúan medidas puntuales sobre granos y agregados individuales para obtener una estimación de su composición estequiométrica. Estos resultados fueron procesados mediante un *software* Inca (Link-Oxford-Isis).

5.1.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas se han obtenido mediante un equipo Bruker D8 Advaced A25 equipado con un Lynxeye fast detector. Los difractogramas se obtienen en un rango de 2θ comprendido entre $5-80^\circ$ con un tiempo de exposición de 0.8 s. Se ha utilizado una fuente de radiación X que emite en la línea Cu K $_{\alpha}$ (40 kV and 40 mA).

5.1.1.5. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, Ca, USA) equipado con un sistema de inyección dentro de la columna, acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N (Agilent Technologies). Una columna capilar HP-5MS (5% phenyl-95% methylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm de grosor, Agilent Technologies) fue utilizada para proporcionar una separación de los componentes adecuada para el análisis. Las condiciones cromatográficas empleadas para el análisis de la fase clorofórmica fueron: temperatura inicial del cromatógrafo de gases de 50 °C mantenida durante 2 min, seguida de un gradiente a razón de 20 °C/min hasta alcanzar una temperatura 300 °C, la cual se mantiene durante 12 minutos. El gas portador fue un flujo de helio en modo constante establecido en 1,5 mL.min⁻¹ con una relación de división de 1:20. El *tuning* del espectrómetro de masas se comprobó usando perfluoro-tributilamina. Para el control, integración de los picos y evaluación de los espectros de masas se usó el software Agilent ChemStation G1701CA MSD. El espectro de masas de impacto electrónico se adquirió en el modo de seguimiento de iones totales y los datos del área del pico procedentes del cromatograma de iones totales (TIC) se usaron para el análisis cuantitativo. Las temperaturas de la interfase y de la fuente fueron 280 y 150 °C, respectivamente. Para la identificación de los compuestos se emplearon las librerías de espectros de masas Wiley y NIST.

La preparación de las muestras consistió en pulverizar una pequeña cantidad de muestra (0,5 mg) que se colocó en un minivial de 0,3 mL (Sulpeco Bellefonte, PA, USA), donde se sometió a hidrólisis con 100 μL de HCl 6M en atmósfera de argón durante 24 horas a 110 °C. La disolución resultante se evaporó hasta sequedad y, después, se añadieron 100 μL de agua y 100 μL de cloroformo, tras lo cual se agitó vigorosamente con el fin de facilitar la extracción de los ácidos grasos en la fase clorofórmica. Se separaron las fases acuosa y clorofórmica y se trataron de manera independiente, tal y como se describe a continuación. Los componentes proteicos presentes en las muestras se separan mejor en la fase acuosa. Sobre ella se añadieron 50 μL de

etanol/piridina 4:1. Esta disolución fue tratada con 8 μL de ECF, tras lo cual se agitó durante 10 s para favorecer la reacción. A continuación, se extrajo la mezcla de reacción con 50 μL de CHCl_3 al 1% en ECF y, finalmente, se añadió una disolución saturada de NaHCO_3 y se agitó vigorosamente. Se siguió el mismo proceso para la fase clorofórmica, la cual primero fue evaporada hasta sequedad y el residuo se redisolvió en 50 μL de una mezcla 5:4:1 de agua/etanol/piridina. De las dos fases obtenidas (acuosa y clorofórmica), se inyectaron 1,5 μL en el cromatógrafo.

5.1.2. Preparación de muestras

Se han analizado muestras extraídas de tres diferentes puntos de una sección de defensa arqueológica con nº inventario SJBC_11-2471_6 (Figura 111): muestra DA extraída de la dentina, de tonalidad blanquecina, la muestra CAO extraída del *cementum* que exhibía una tonalidad ocre clara y la muestra CAI correspondiente a la capa fina de inclusiones situada en la región intersticial entre las dos anteriores, de tonalidad pardo-grisácea.

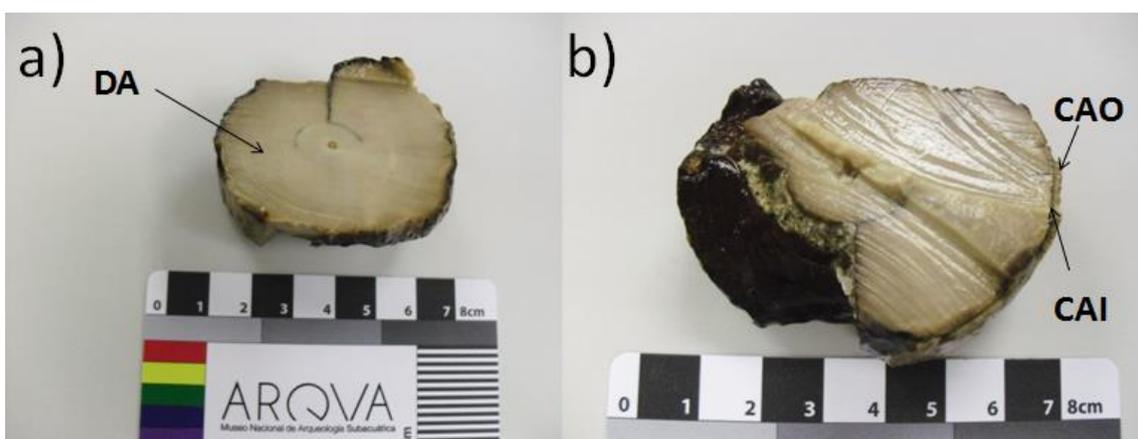


Figura 111. Vista del perfil transversal de la sección de defensa arqueológica. Las flechas indican los puntos de extracción de muestras: a) cara anterior; b) cara posterior (Imagen tomada por la autora.

Archivo fotográfico del MNAS)

Paralelamente se han analizado dos muestras procedentes de la sección de defensa moderna con nº de referencia 8/89/C que se ha obtenido de un ejemplar cedido por la Autoridad administrativa CITES de España⁷¹ (Figura 112): muestra DM, extraída de la dentina y muestra CM extraída del *cementum*.

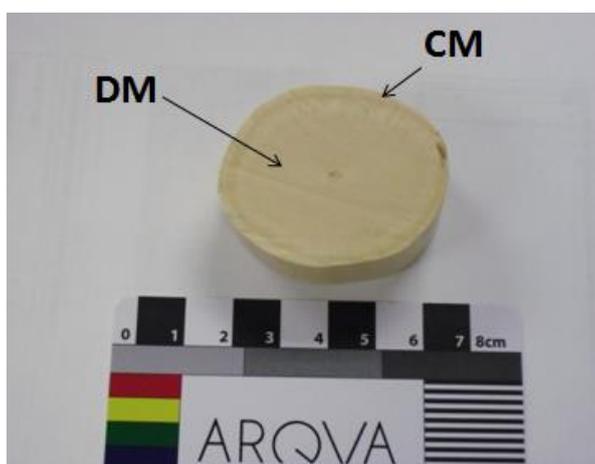


Figura 112. Sección de defensa moderna. Las flechas indican los puntos de extracción de muestras (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Las muestras extraídas mediante bisturí se han sometido a los siguientes tratamientos previos a su análisis mediante las diferentes técnicas instrumentales utilizadas en el presente estudio:

a) Examen directo de la superficie de la sección de defensa arqueológica mediante microscopio óptico.

71 El ejemplar del que hemos obtenido la sección de defensa moderno procede de un decomiso por incumplimiento del Convenio sobre el Comercio Internacional de Especies Amenazadas de Fauna y Flora Silvestres (CITES) y los Reglamentos de aplicación en la Unión Europea. De la Autoridad Administrativa CITES España, dependiente del Mº de Economía y Competitividad. Secretaría de Estado de Comercio. Subdirección General Inspección Certificación y Asistencia Técnica de Comercio Exterior.

b) Examen directo de muestras extraídas con ayuda de bisturí de las secciones de defensa arqueológica y moderna mediante MO y SEM-EDX.

c) Pulverización mediante mortero de ágata y posterior secado en estufa a baja temperatura para eliminar el agua ocluida en los intersticios de la matriz de hidroxiapatito de la defensa fue requerida para su examen mediante espectroscopía FTIR, XRD y GC-MS.

d) Inclusión en un bloque de resina poliéster y pulido mecánicamente del mismo hasta obtención de una sección transversal de la muestra con discos de carburo de silicio de tamaño de grano decreciente empleando una máquina desbastadora Knuth rotor 2, Struers para su posterior examen y análisis mediante MO, SEM-EDX.

5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1. Microscopía óptica

La observación al microscopio de muestras extraídas de la sección de defensa arqueológica permitió caracterizar en detalle la micro morfología de este material y las alteraciones producidas a consecuencia de su exposición al ambiente marino durante siglos. La Figura 113 muestra en detalle la morfología del *cementum* de una muestra extraída de la sección de defensa arqueológica. Se aprecian unas microestrías en formaciones de tres y cuatro líneas de longitud en un rango de 100-200 μm distribuidas aleatoriamente por la superficie de esta capa externa, como consecuencia de la erosión superficial de algún microorganismo.



Figura 113. Detalle del *cementum* de una muestra extraída de la sección de defensa arqueológica

La Figura 114 muestra en detalle el aspecto de la dentina en la interfase con el *cementum* de la sección de defensa arqueológica. Cabe destacar el gran número de microcristales de neoformación de color marrón-anaranjado (dispuestos principalmente en el *cementum* (centro y derecha) y de tonalidad marrón anaranjada y pardo-negro (situados en la parte más externa de la dentina y en la interfase dentina-*cementum*, centro e izquierda), los cuales ocluyen los intersticios de la matriz inorgánica de hidroxapatito de calcio. Esta tonalidad oscura se asocia a migración y difusión de especies en disolución en el fondo marino que se concentran en dicha zona. Dichos materiales también han penetrado hacia el interior de la defensa a través de fisuras en la dirección radial (*vide infra*).

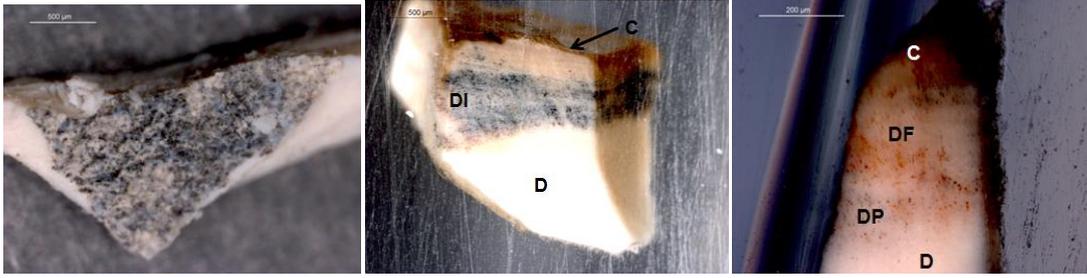


Figura 114. Izquierda. Detalle del aspecto de la dentina en la interfase con el *cementum* en la sección de defensa arqueológica. Se observa gran número de microcristales de neoformación de color pardo-negro ocluidos en los intersticios de la matriz inorgánica de hidroxapatito de calcio. Centro. Perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa de la sección de defensa arqueológica: D (dentina); DI (dentina con inclusiones); C (cementum). Derecha. Perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa de la-sección de defensa arqueológica: D (dentina); DP (dentina con inclusiones piritosas); DF (dentina con inclusiones ferrosas); C (cementum)

En la Figura 115 se puede apreciar con definición satisfactoria el patrón (bandeado) de Schreger formado a partir de la disposición ondulante de los túbulos dentinarios que, en este caso, adopta la disposición característica en pequeñas secciones y áreas romboidales y rectangulares alternadas. (Virág, 2012). Se observa, asimismo, que el *cementum* ha adquirido una coloración ocre anaranjada a consecuencia de la difusión de iones metálicos, principalmente, Fe (II, III). También se aprecia con claridad que el espacio intersticial en la unión dentina-*cementum* está relleno de material microcristalino de tonalidad pardo-grisácea formando una delgada capa intermedia.

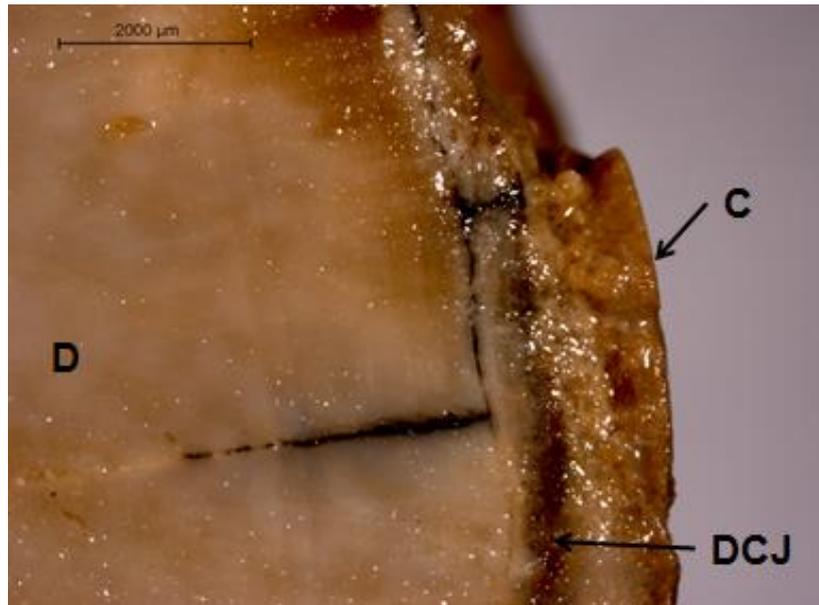


Figura 115. Detalle del *cementum* (C), dentina en la unión con el *cementum* (DCJ) y dentina (D) de la sección de defensa arqueológica

La observación y medida de los ángulos de Schreger exteriores en ambas secciones de proboscídeo moderno y arqueológico, cuyos valores se recoge en la Tabla 2, ha permitido establecer hipótesis sobre la adscripción taxonómica del ejemplar de proboscídeo en estudio. De acuerdo a los datos obtenidos a partir de la bibliografía, éste último exhibe aspectos anatómicos muy similares a éstos establecidos para especies de proboscídeos modernos o extantes.

Tabla 2. Variabilidad del ángulo de Schreger exterior en función de la taxa Proboscidea (Palombo y Villa, 2001)

<i>Taxa Proboscidea</i>	<i>Rango de ángulos de Schreger exteriores</i>
<i>Anancus arvenensis</i>	45°-85°
<i>Stegodon trigonocephalus</i>	115°-145°
<i>Laxodonta africana</i>	120°-150°
<i>Elephas maximus</i>	120°-150°
<i>Elephas falconeri</i>	100°-135°
<i>Elephas antiquus</i>	95°-130°
<i>Mammuthus meridionalis</i>	55°-95°
<i>Mammuthus tragontherii</i>	55°-95°
<i>Mammuthus primigenius</i>	55°-95°
<i>Sección proboscideo moderno</i>	122°-125°
<i>Sección proboscideo arqueológico</i>	122°-128°

5.2.2. Microscopía electrónica de barrido-microanálisis de rayos X

5.2.2.1. Caracterización morfológica

El examen de muestras de ambas secciones de defensas arqueológica y moderna mediante SEM ha permitido estudiar en detalle su estructura micro cristalina en las diferentes zonas de las mismas, así como los procesos de alteración que han tenido lugar en el espécimen arqueológico. La Figura 116 A muestra la imagen obtenida mediante electrones retrodispersados en el perfil radial de la zona interna (dentina) de la sección de defensa moderna en la que se aprecia la estructura longitudinal de los túbulos dentinarios bien formados. La imagen mostrada en la Figura 116 B permite apreciar el aspecto microscópico de la superficie externa de la sección de defensa moderna que exhibe cierto grado de microrugosidad, la cual no sigue ningún tipo de patrón regular. Las Figura 116 C y D muestran sendas imágenes de la microestructura

del espécimen arqueológico. En la Figura 116 C se aprecia en detalle la zona interna (dentina) de la sección de defensa arqueológica que exhibe la morfología característica de los túbulos dentinarios en perfil radial. En este caso, se puede apreciar también algunas inclusiones de material de textura amorfa que rellenan los espacios intersticiales entre túbulos. La imagen mostrada en la Figura 116 D, correspondiente al *cementum* de la sección de defensa arqueológica, ilustra de manera clara los procesos de alteración que han tenido lugar en esta zona directamente en contacto con el ambiente subacuático. En esta imagen se puede apreciar las microcavidades o alveolos, característicos de esta zona, en un estado notablemente decohesionado, que albergan gran número de micro agregados cristalinos de tamaño no superior a 4 μm . Estos cristales han sido, muy probablemente, neoformados a partir de la recombinación de especies iónicas endógenas y exógenas a la defensa, éstas últimas presentes en el medio subacuático.

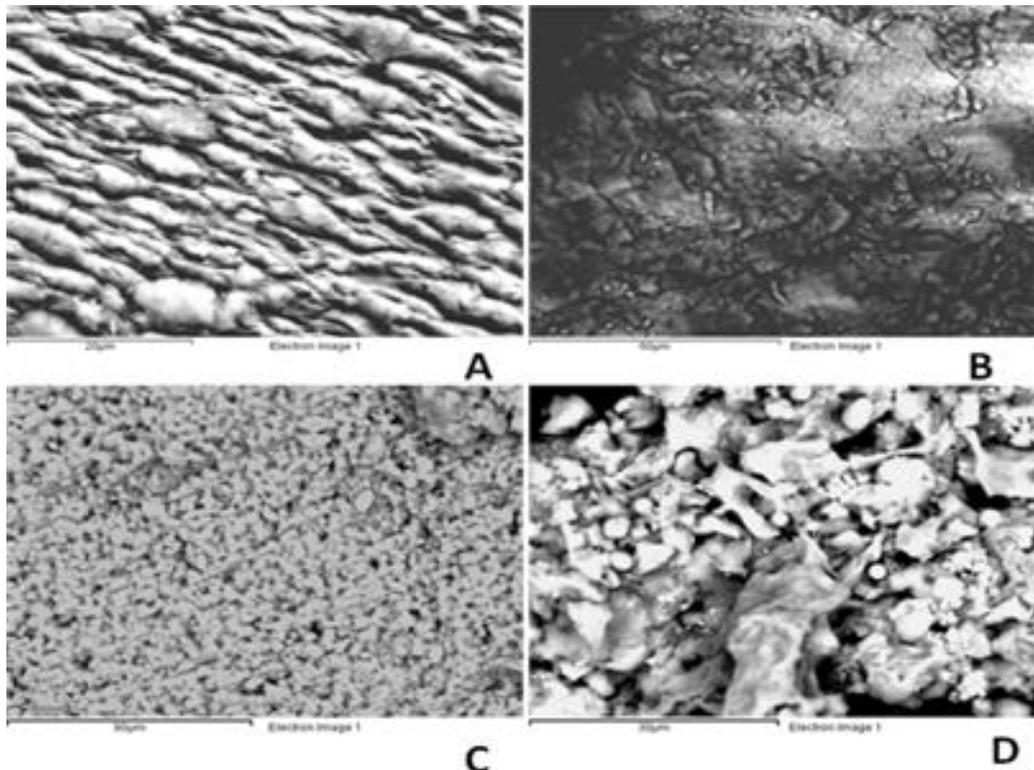


Figura 116. A- Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados del perfil radial de la dentina (zona interna) de la sección de defensa moderna. **B-** *Cementum* (superficie externa) de la sección de defensa moderna. **C-** Perfil radial de la dentina (zona interna) de la sección de defensa arqueológica. **D-** *Cementum* (superficie externa) de la sección de defensa arqueológica

La Figura 117 muestra los materiales depositados en la junta de unión entre la dentina y el *cementum*. Se identifican granos de cuarzo y calcita y cristales de pirita de hábito cúbico formados diagenéticamente. También se aprecian granos de pirita de talla pequeña (0,1-1 μm) y forma subesferoidal (protoframboide) (Butler y Rickard, 2000; Álvarez-Iglesias y Rubio, 2012). La formación de pirita en sedimentos marinos ha sido descrita como un proceso que tiene lugar a través de dos mecanismos diferentes:

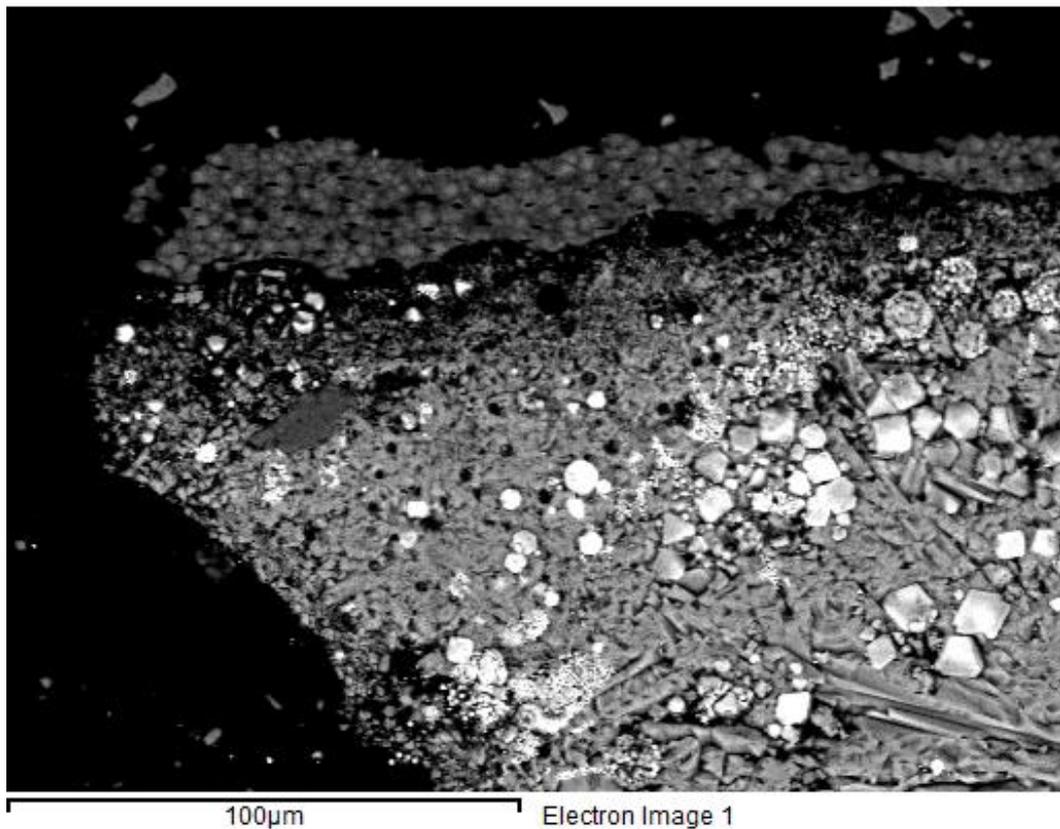
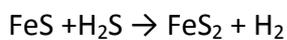


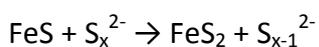
Figura 117. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados del perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la-sección de defensa arqueológica

Mecanismo 1:

a) oxidación de sulfuro de hierro por ácido sulfhídrico (Rickard, 1997),



b) oxidación de sulfuro de hierro por polisulfuros (Rickard, 1975),



El primero de los mecanismos es un proceso rápido (días) que forma granos framboidales de pirita (Butler y Rickard, 2000) y predomina en sedimentos anóxicos con valores de pH en torno a 7 (Yücel et al., 2010). El segundo es un proceso lento (años) que da lugar a cristales de pirita de mayor tamaño, bien formados con hábito cúbico y tiene lugar en sedimentos con pH bajo. En concordancia con los valores de pH habituales en un entorno marino (pH agua *at ca.* 8) y dada la prevalencia de granos protoframboidales en las diferentes partes de la defensa, parece razonable suponer que el primer mecanismo ha sido principalmente el responsable de la formación de pirita. Sin embargo, la coexistencia de formas framboidales y cúbicas en la junta de unión sugiere que ambos mecanismos han tenido lugar en esta última parte de la defensa más en contacto con los materiales detríticos procedentes de los sedimentos de este entorno marino.

5.2.2.2. Análisis elemental

La Tabla 3 resume los principales resultados obtenidos en el análisis elemental de las diferentes muestras del ejemplar en estudio. Si se compara los valores obtenidos en las muestras correspondientes al espécimen moderno y arqueológico se observa un enriquecimiento en calcio en estas últimas, en particular, en la dentina, probablemente asociado a procesos diagenéticos que modificarían la composición de la estructura mineral de la defensa.

Tabla 3. Valores medios (Vm) y su correspondiente desviación standard (Ds) de los contenidos (expresados en % en masa) en los diferentes elementos presentes en distintas zonas de las secciones de defensas arqueológica y moderna. Los valores de composición han sido sometidos a un proceso de normalización (row scaling)

Elemento	DM		CM		DA		CAI		CAO	
	V _m	D _s								
F	-	-	-	-	1,54	0,24	2,01	-	3,60	0,03
Na	0,74	0,06	0,75	0,18	0,41	0,02	0,61	0,03	0,92	0,05
Mg	3,70	0,14	1,91	1,43	0,31	0,03	0,76	0,14	0,69	0,03
Al	-	-	-	-	-	-	0,11	0,08	0,16	0,01
Si	-	-	-	-	-	-	0,30	0,11	0,26	0,06
P	20,61	0,46	20,36	0,59	14,93	0,38	13,73	3,30	18,28	0,44
S			0,30	-	0,52	0,04	4,24	3,37	0,53	0,02
Cl			0,19	-	0,16	-	-	-	-	-
K	0,29	0,05	0,22	-	-	-	-	-	-	-
Ca	32,37	0,60	34,79	2,23	44,57	1,12	32,60	6,05	36,81	0,97
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
Mn	-	-	-	-	-	-	0,13	-	0,17	-
Fe	-	-	-	-	-	-	7,17	6,03	0,46	0,05
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	tt	-
O	42,29	0,29	41,88	0,43	38,18	0,41	40,18	0,55	40,23	0,87

Paralelamente a este hecho se constata la presencia de elementos tales como azufre, o silicio, que se asocian a especies salinas insolubles de tipo sulfato, sulfuro y silicato. (Godfrey et al., 2002). Se observa, asimismo, el enriquecimiento en la región externa

de la defensa en otros elementos minoritarios tales como sodio o magnesio y potasio, este último catión, fácilmente lixiviable en ambientes subacuáticos, no se llega a detectar en la región interna. En la región externa de la muestra también se hallan granos cristalinos de forma irregular y de talla muy pequeña ($<4 \mu\text{m}$), ricos en diversos elementos metálicos, algunos de ellos previamente reportados, como es el caso de Fe, Cu, Sr (Godfrey et al., 2002), F (Perinet et al., 1975), Pb y Zn (Drouet et. al., 2008), y otros no mencionados en la bibliografía tales como Sn, Ag, V, Ni y Cd. En el ANEXO III se muestran los espectros de rayos X obtenidos mediante análisis puntual. Elementos tales como K, Ti, Mn, Fe, Cu o Pb experimentan un enriquecimiento en la matriz de bioapatito *postmortem* como resultado de su migración desde el medio circundante a la defensa o hueso (suelo, agua) hacia el interior de la estructura bioapatítica donde pueden desencadenar procesos de intercambio iónico o recristalización (Wright y Schwarcz, 1996). Algunos de estos elementos, tal como Fe, Pb o Cu, junto con Ag y Sn, procederían de los materiales y objetos adyacentes o transportados, junto con las defensas, en el pecio hundido. Por otra parte, es bien conocido que algunos elementos tales como Zn y Sr son incorporados *antemortem*, a través de la ingesta de alimentos de origen vegetal. La incorporación en la defensa o material óseo tiene lugar en forma iónica, reemplazando al Ca ya que todos ellos son iones isovalentes (Carvalho y Marques, 2008). Este hecho se ha utilizado para determinar la proporción relativa de alimento vegetal/animal consumido por un individuo en vida. La absorción del Sr, junto con otros iones tales como Ca, carbonatos o fosfatos también se podría haber llevado a cabo *postmortem* mediante procesos de intercambio iónico o recristalización de estas especies que estarían disueltas en el agua del mar (Wright y Schwarcz, 1996).

Resulta más llamativa la identificación de elementos tales como V, Ni y Cd. Su presencia en la defensa tentativamente se asocia a presencia de estos elementos como minerales accesorios de otros más comunes tales como calcita o cuarzo que están presentes en el fondo marino en forma de sedimentos. Otra posible causa de la presencia de estos elementos en los sedimentos marinos podría ser una inespecífica contaminación por vertidos de residuos en el mar Mediterráneo. Además de estos elementos metálicos se ha identificado Si y Al que se asocia a procesos diagenéticos a

partir de minerales presentes en el lecho marino (Godfrey et al., 2002; Hedges, 2002). Este mismo origen tendrían los microcristales de cuarzo (Figura 118 c) y calcita (Figura 118 d) identificados en la junta de unión entre la dentina y *cementum* que evidencian procesos diagenéticos asociados a la presencia de fases minerales secundarias que provendrían del fondo marino circundante (ver ANEXO III).

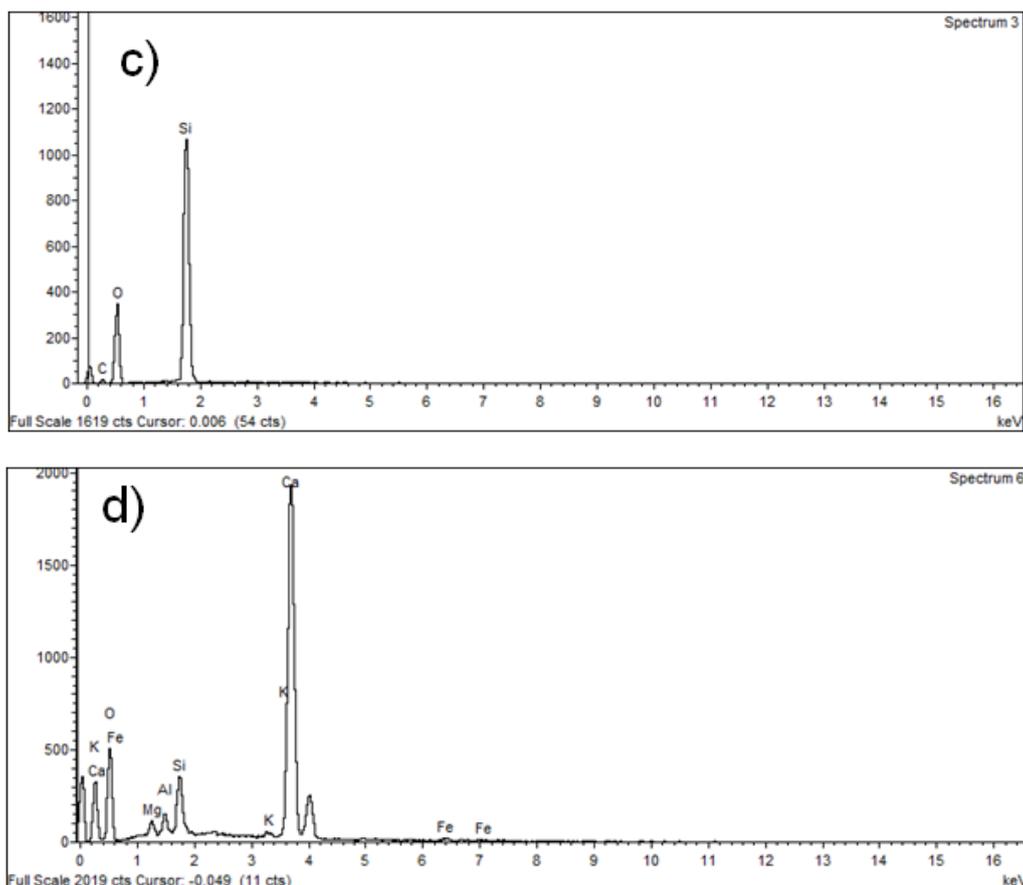


Figura 118. c.- espectro de rayos X obtenido en un grano de cuarzo; d.- espectro de rayos X obtenido en un grano de calcita

Es interesante señalar que a excepción de Ag, el resto de especies metálicas se identifican en los microcristales hallados en las muestras de defensa de forma simultánea. Ciertos elementos se encuentran presentes en el grano en proporción semejante como es el caso de Mn-Fe o Zn-Cu. En otros casos uno de los elementos se encuentra presente en mayor proporción y los restantes le acompañan como elementos minoritarios. Citaremos, los elementos Pb, Cu, Zn y Fe que se identifican

acompañando a Sn. Del mismo modo, Fe y Zn acompañan como minoritarios a Cd; V (minoritario) acompaña a Fe (mayoritario), Ni, Cu, Zn y Pb (minoritarios) acompañan a Mn-Fe (mayoritario).

Mención especial merece el hierro. La elevada concentración de Fe hallada en la capa externa (CA) de la sección de defensa arqueológica ha sido también asociada a formación de diversos compuestos de este metal que provendría de los numerosos objetos de hierro presentes en el yacimiento, los cuales generarían productos de corrosión solubles que incrementarían la concentración de este catión en las aguas en contacto con los restos del naufragio. Dichos iones difundirían hacia el interior de la defensa a través de microfisuras y precipitarían en el ambiente reductor asociados a las condiciones anóxicas que se dan en el lecho marino en esta zona, en forma de pirita. El microanálisis de rayos X efectuado de modo puntual en dichos microcristales (Figura 119 a, b) ha permitido estimar la relación estequiométrica de los componentes mayoritarios de estos granos, esto es, $Fe_{1-10-1,18}S_2$, la cual se correlaciona muy bien con el mineral pirita (Godfrey et al., 2002).

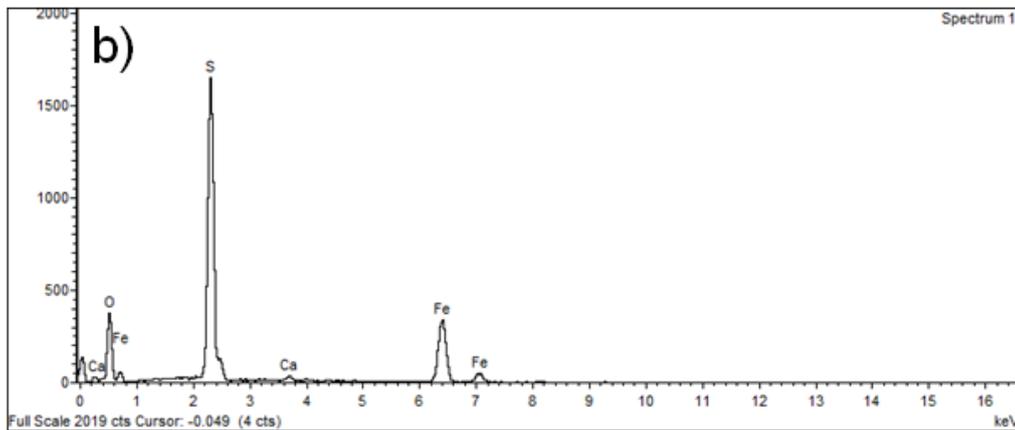
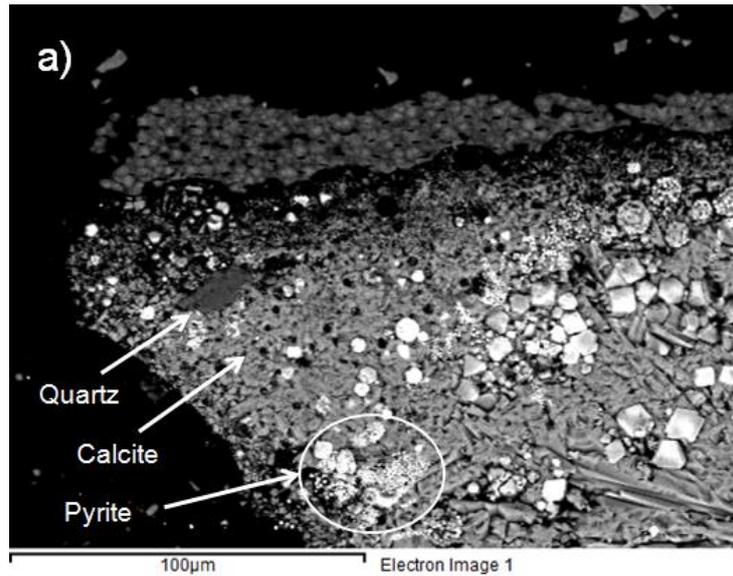


Figura 119. a.- Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados del perfil transversal de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la sección de defensa arqueológica; b.- espectro de rayos X obtenido en un grano de pirita

El mapa de distribución de señal de rayos X obtenido en una muestra del *cementum*, en la Figura 120, muestra cómo la señal de rayos X emitida por S y Fe se concentra en microcristales distribuidos aleatoriamente en la matriz inorgánica de hidroxiapatito. Formación de vivianita, un fosfato de hierro hidratado de fórmula $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ha sido previamente reportada en defensas de procedencia subacuática (Godfrey et al., 2002).

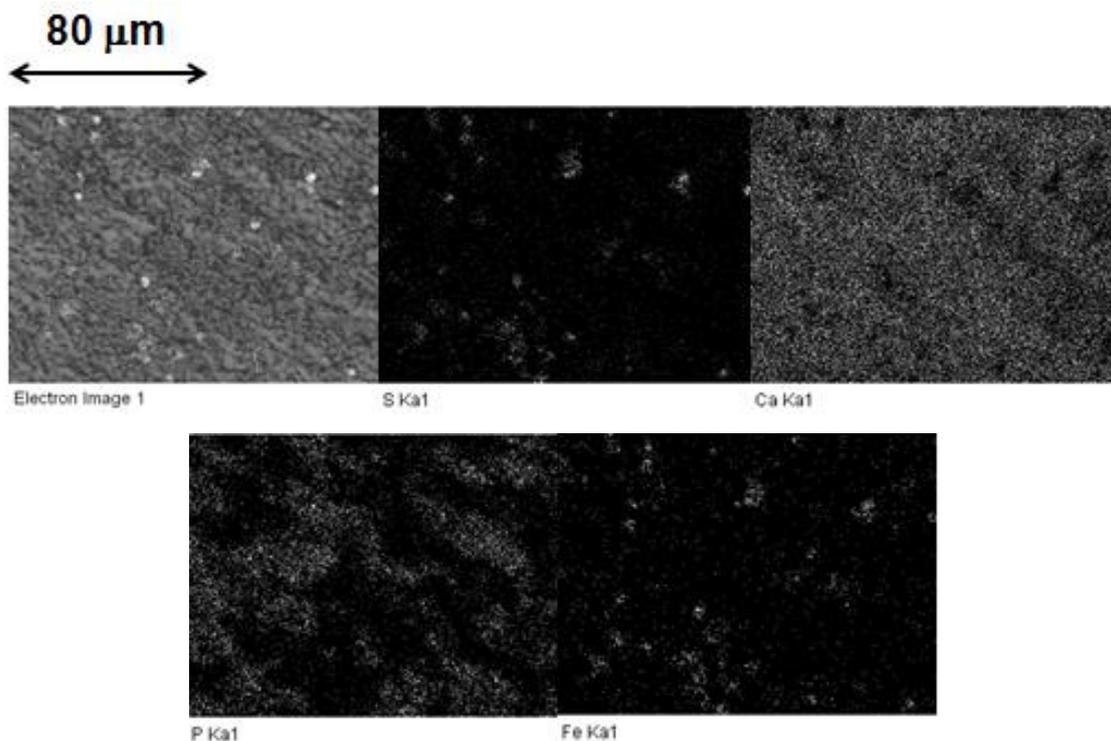


Figura 120. Imagen en electrones retrodispersados y mapas de distribución de señal de rayos X de los elementos S, Ca, P y Fe obtenido en una muestra extraída del *cementum* de la sección de defensa arqueológica

En las muestras procedentes del yacimiento del Bajo de la Campana, sin embargo, solo se ha podido detectar la presencia de microcristales ricos en Fe que exhiben un bajo contenido en S (Figuras 121 a y b). La razón Fe/P obtenida en ellos (1,2) se aproxima mucho al valor teórico 1,5 correspondiente a la vivianita. Sin embargo, la escasa presencia de este tipo de microcristales en las muestras analizadas sugiere que la probable transformación a vivianita no está teniendo lugar de forma significativa.

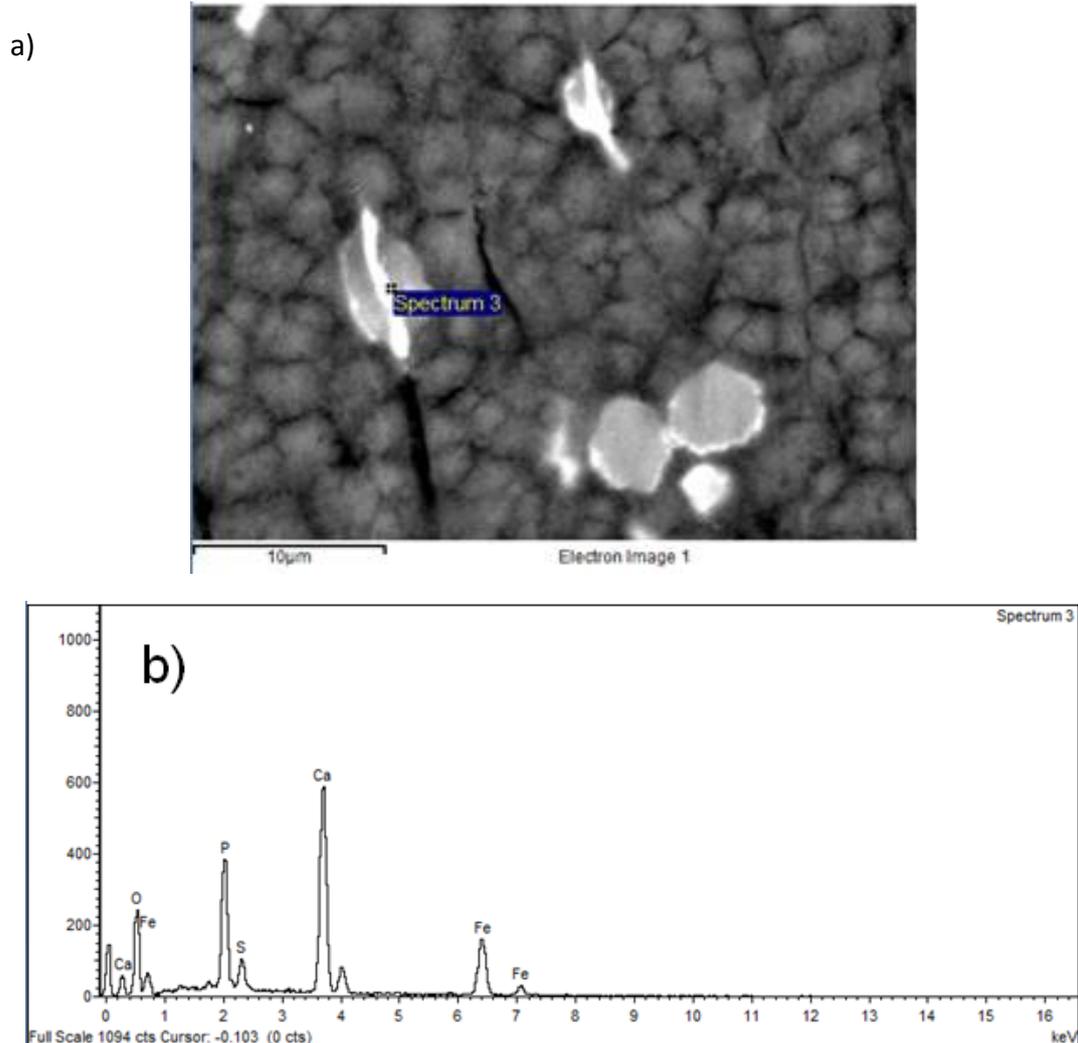


Figura 121. a.- Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la sección transversal de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la sección de defensa arqueológica mostrando microcristales de composición no-estequiométrica empobrecidos en azufre; b.- espectro de rayos X

El cálculo de las razones estequiométricas Ca/P, recogido en la Tabla 4 permite conocer las modificaciones sufridas por la estructura inorgánica de la defensa arqueológica a consecuencia de su prolongada permanencia en un ambiente muy agresivo como es el medio submarino. En primer lugar, llama la atención los valores inferiores al valor teórico correspondiente al hidroxiapatito de calcio que han sido obtenidos en las muestras de defensa moderna. Valores inferiores a los teóricos en muestras de especímenes modernos han sido reportados previamente en la bibliografía asociados a estructuras hidroxiapatíticas jóvenes y por tanto poco

maduradas (Godfrey et al., 2002; Grunenwald et al., 2014) y tentativamente podría atribuirse, entre otros, a procesos de intercambio iónico y de complejación de calcio con los aminoácidos o los residuos ácidos presentes en las cadenas polipeptídicas del colágeno también presente en la defensa. La Tabla 4 muestra, asimismo el notable incremento de la razón Ca/P, en relación a los valores hallados en el espécimen moderno, que exhiben las muestras extraídas de la sección de defensa arqueológica. Dicho coeficiente alcanza su valor máximo de 2,31 en la muestra más interna integrada por dentina (DA) y va progresivamente decreciendo a medida que la muestra analizada se sitúa en una zona más externa, hasta alcanzar el valor de 1,54. Los valores más elevados obtenidos para la razón Ca/P en la dentina se correlacionan satisfactoriamente con un hidroxiapatito de tipo B. En esta especie cristalina, parte de hidroxiapatito de calcio estequiométrico se ha transformado en una especie cristalina de apatito no estequiométrico en la cual parte de los iones fosfato (PO_4^{3-}) (y ocasionalmente también algunos iones hidroxilo (OH^-)) han sido substituidos por iones carbonato (CO_3^{2-}) e hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), (Rey et al., 1995; Combes et al., 2005) y, probablemente, también se ha producido un proceso de intercambio iónico en el que los iones calcio son substituidos por otros iones presentes en el agua de mar.

Tabla 4. Valores teóricos y valores promedio experimentales de la razón estequiométrica Ca/P obtenidos en las diferentes muestras analizadas

Espécimen	Ca/P
Valor teórico del hidroxiapatito de calcio (bioapatito) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$	1,67
Valor teórico del hidroxiapatito de calcio tipo B (dahllita) $(Ca_{(10-x)}(PO_4)_{6-(y+z)}(HPO_4)_y(CO_3)_z(OH)_2)$	2,04-1,82
Valor teórico de la brushita $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,00
Espécimen arqueológico	
DA: Dentina de la sección arqueológica	2,31-2,12
CAI: <i>Cementum</i> de la sección arqueológica en la zona interna con abundantes inclusiones piritosas	1,73-1,99
CAO: <i>Cementum</i> de la sección arqueológica en la zona externa de tonalidad anaranjada	1,54-1,88
Espécimen moderno	
DM: Dentina de la sección moderna	1,16-1,22
CM: <i>Cementum</i> de la sección moderna	1,29-1,45

Cabe señalar, asimismo, la mayor dispersión en los valores de composición elemental y, consecuentemente, en los valores de la razón Ca/P hallados en las muestras del *cementum*. Estos se asocian a la mayor heterogeneidad de la matriz de hidroxiapatito de calcio en esta región más externa causada por la difusión y ataque de especies químicas desde el exterior lo cual resulta en la disolución local de la matriz de hidroxiapatito y subsiguiente reprecipitación incorporando elementos exógenos tales como Na, Mg o Si (Hedges, 2002). Esto se ilustra en la Figura 122, en la que se muestra la imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la sección de defensa arqueológica mostrando microcristales de hidroxiapatito de calcio. La segunda flecha indica el punto de la matriz de hidroxiapatito donde se ha efectuado el microanálisis de rayos X puntual.

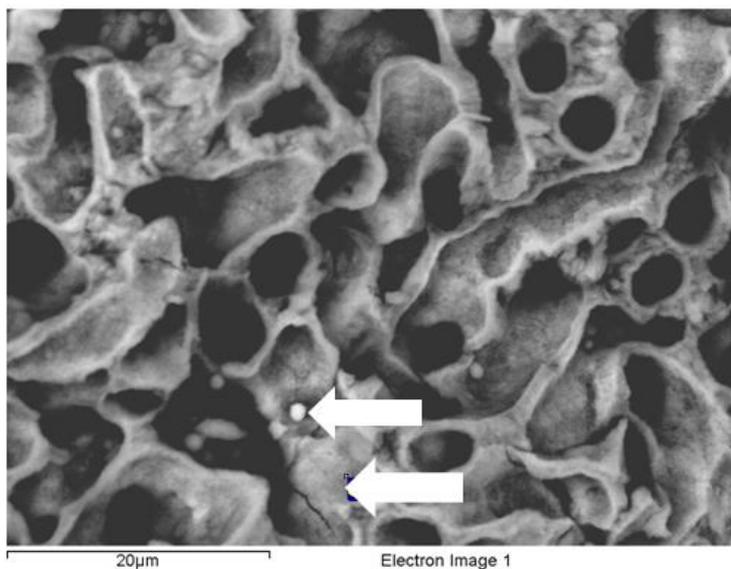


Figura 122. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de una muestra extraída de la zona externa (CAO) de la-sección de defensa arqueológica mostrando microcristales de hidroxapatito de calcio de composición no-estequiométrica enriquecidos en Na, Mg y Si. La segunda flecha indica el punto de la matriz de hidroxapatito donde se ha efectuado el microanálisis de rayos X puntual

La Tabla 5 permite comparar la composición elemental que exhibe la matriz de hidroxapatito de calcio en el grano formado por recristalización y en la matriz de hidroxapatito de calcio. Se observa que el microcristal neoformado en los alveolos de la estructura de la defensa arqueológica posee una composición no-estequiométrica con enriquecimiento en Na, Mg y Si. Todos estos elementos muy probablemente habrían migrado desde el exterior y se habrían incorporado en este microcristal.

Tabla 5. Valores experimentales de composición elemental obtenidos mediante análisis puntual con SEM-EDX en la matriz de bioapatito y en un grano formado por recristalización en el *cementum*

<i>Elemento</i>	<i>Contenido</i> (% peso)	
	<i>Matriz</i>	<i>Grano</i>
<i>Na</i>	0,71	1,04
<i>Mg</i>	0,61	0,95
<i>Si</i>	-	0,26
<i>P</i>	14,83	12,29
<i>S</i>	0,71	0,64
<i>Ca</i>	34,45	24,26
<i>O</i>	48,70	60,56
<i>Ca/P</i>	1,79	1,53

Los valores más bajos de la razón Ca/P hallados en la sección de defensa moderna, algunos muy próximos a la unidad, sugieren una contribución importante de iones hidrogenofosfato reemplazando a los iones fosfato en un entorno probablemente no estequiométrico. Nótese que la sustitución total de iones fosfato e hidroxilo por iones hidrogenofosfato resultaría en estructuras similares a la del mineral brushita, con factores Ca/P próximos a 1,0.

5.2.3. Difracción de rayos X

La cuantificación del grado de cristalinidad de un objeto arqueológico de hueso, diente o defensa es difícil debido a que estos materiales exhiben, en general, un grado de cristalización pobre (variedad de tamaño de partícula, desorden cristalino debido a defectos en el retículo) debido a las condiciones extremas a las que han estado sometidos durante siglos. No obstante, se han propuesto algunos métodos de estimación del grado o índice de cristalinidad (IC) basados en diferentes técnicas

analíticas tales como la espectroscopía FTIR (Weiner y Bar-Yosef, 1990), o XRD (Person et al., 1995). La Tabla 6 muestra los valores de IC obtenidos a partir de la determinación de la altura de los picos de difracción comprendidos entre valores de 2θ $32,03^\circ$ - $34,15^\circ$ aplicando la siguiente relación (difractogramas obtenidos en las muestras se incluyen en el ANEXO IV) (Person et al., 1995).

$$IC = \frac{\Sigma (H(202)), H(300), H(112))}{H(211)}$$

Como se puede observar, estos valores aumentan significativamente en el *cementum* y en la zona intersticial de la defensa arqueológica. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos mediante SEM-EDX, descritos en la anterior sección y ponen de manifiesto que la región interna constituida por dentina ha sufrido el mayor proceso de degradación de la estructura inorgánica conformada por hidroxiapatito de calcio. Estos resultados están, asimismo, en acuerdo con estudios precedentes sobre defensas de procedencia subacuática (Godfrey et al., 2002)

Llama también la atención el bajo valor de IC obtenido en la sección de defensa moderna. Este bajo valor se asocia a una estructura hidroxiapatítica joven y, por consiguiente con un bajo nivel de maduración consecuencia de la dinámica *antemortem* de formación de material óseo y defensa. Esta última está caracterizada por la absorción de Ca y P en el tejido óseo/defensa y la precipitación de fases cristalinas de tipo fosfato, principalmente, hidroxiapatito de calcio $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ y dahlita $(Ca,X)_{10}(P,C)_6(O,OH)_{26}$, donde X es un ión alcalino o alcalinotérreo (Mg, Na y K). Estas fases cristalinas están muy probablemente precedidas de la formación de fosfatos amorfos y no-estequiométricos que subsiguientemente hidrolizan formando hidroxiapatito (Molin et al., 1998).

Tabla 6. Índices de cristalinidad (IC) obtenidos en las diferentes muestras analizadas

Espécimen	IC
Espécimen arqueológico	
Dentina de la sección arqueológica	0,08
<i>Cementum</i> de la sección arqueológica	0,45
Región intersticial	0,22
Espécimen moderno	
Dentina de la sección moderna	0,07

5.2.4. Espectroscopía FTIR

5.2.4.1. Identificación de grupos funcionales

Los espectros de absorción IR obtenidos a partir de las muestras de secciones de defensas arqueológica y moderna (Figuras 123 a 127) presentan una serie de bandas de absorción características del colágeno y del hidroxapatito de calcio que compone la defensa (Lebon et al., 2011; Grunenwald et. al., 2014; Godfrey et al., 2002).

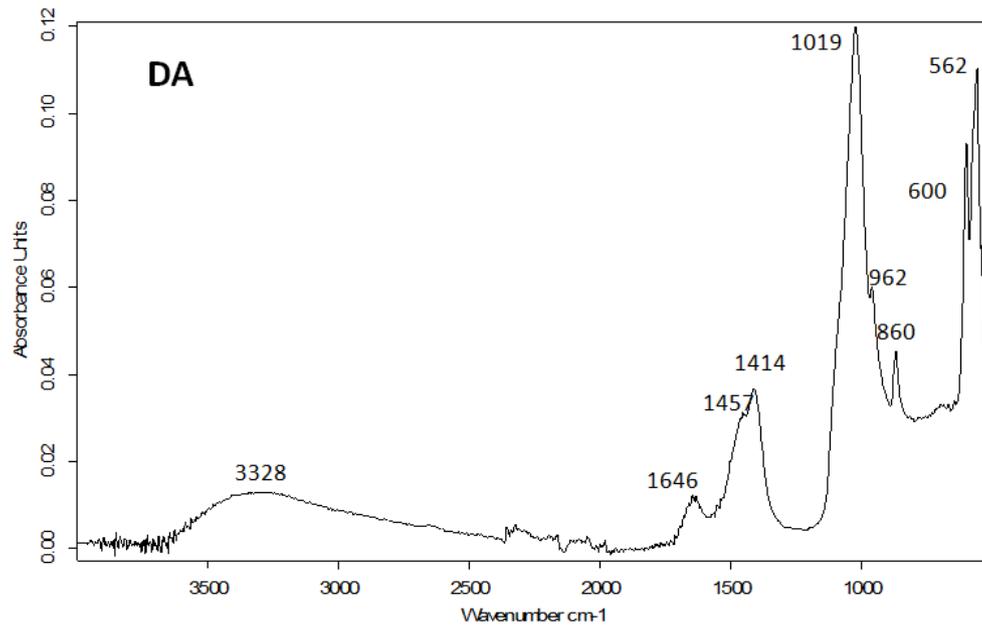


Figura 123. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra DA

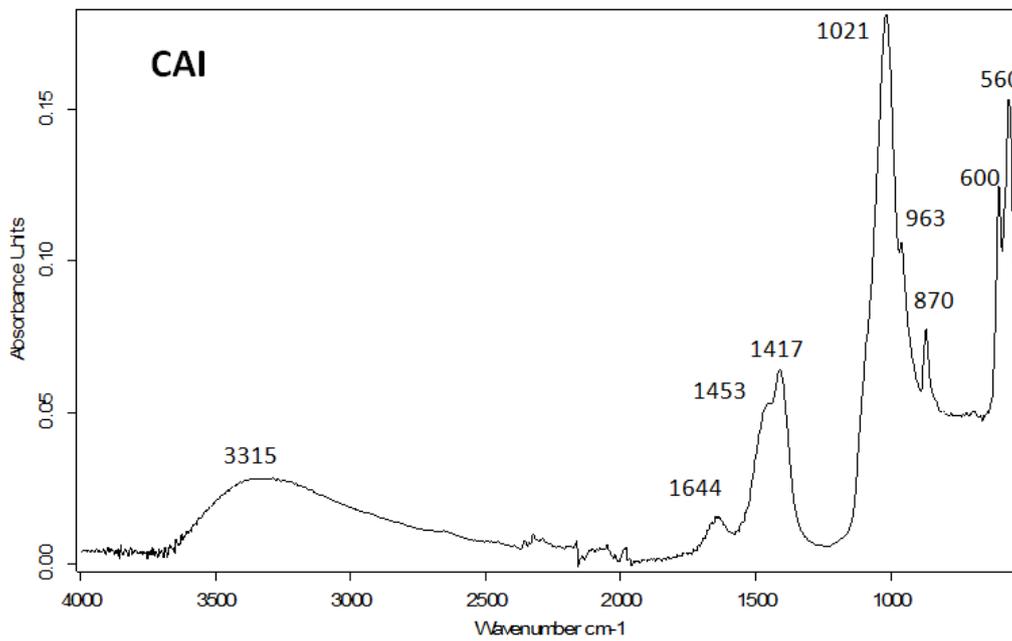


Figura 124. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra CAI

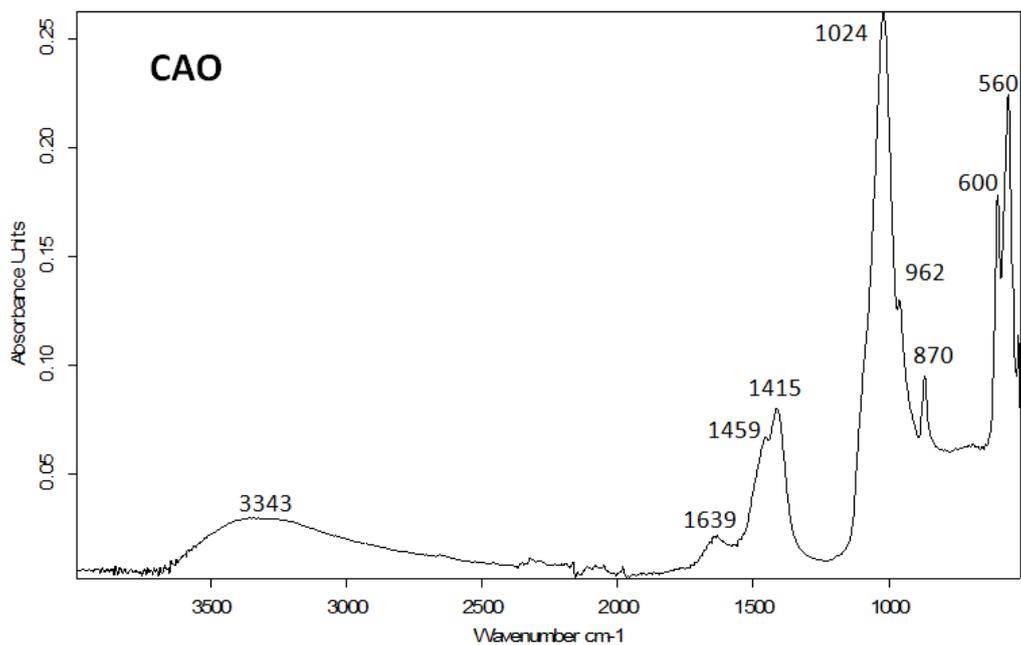


Figura 125. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra CAO

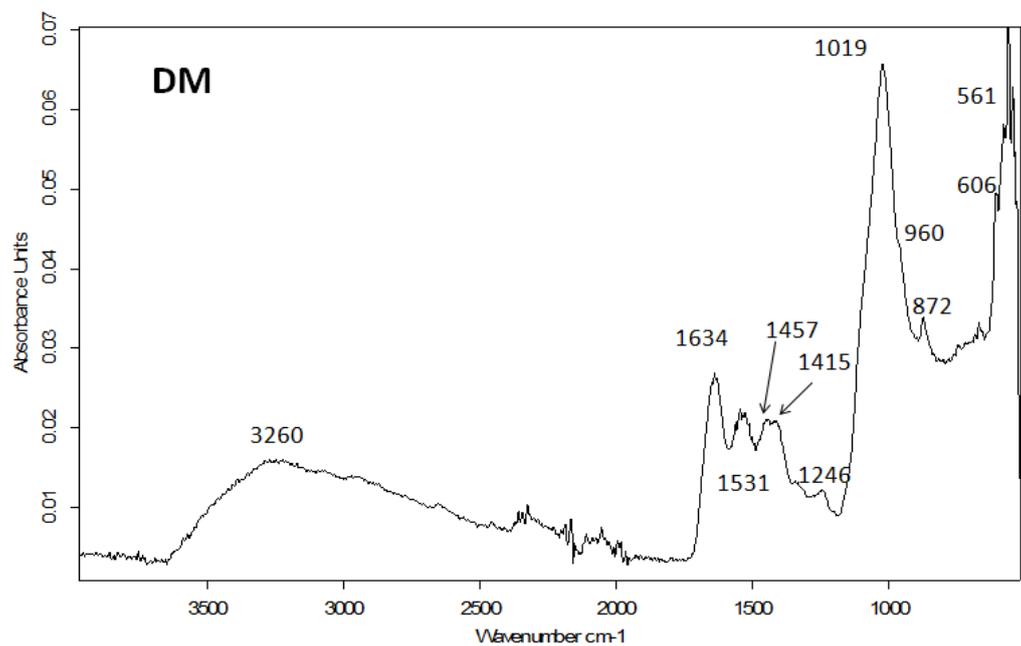


Figura 126. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra DM

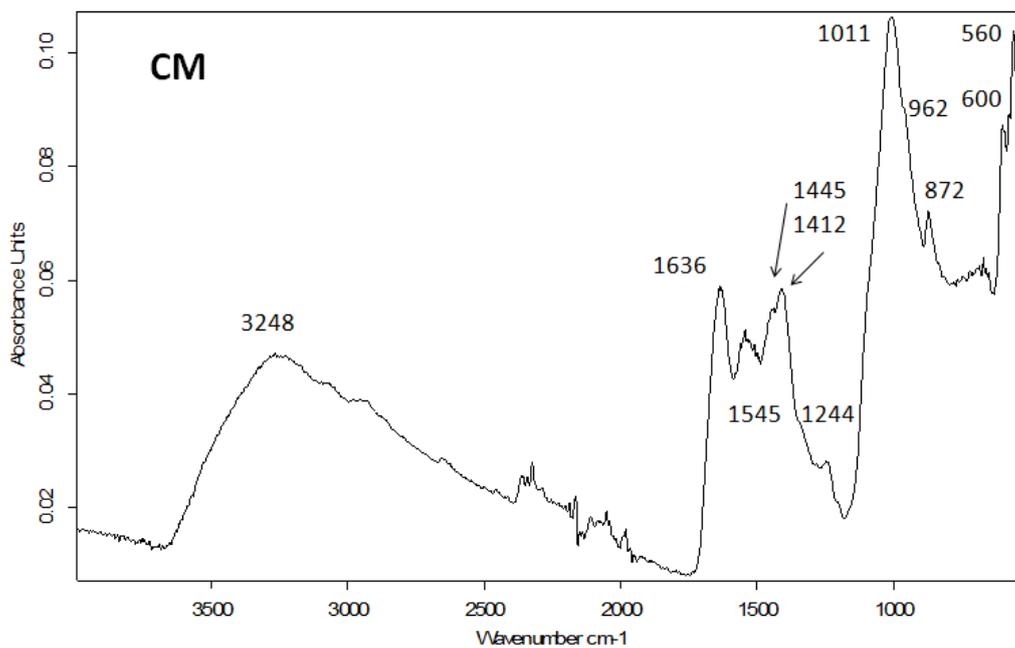


Figura 127. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra CM

La Tabla 7 resume los valores correspondientes a las principales bandas de interés analítico presentes en dichos espectros.

Tabla 7.

Grupo funcional	DA	CIA	COA	DM	CM
	Número de ondas (cm ⁻¹)				
OH tensión	3328	3315	3343	3250 ^{sh}	3250 ^{sh}
Amide A, N-H tensión	3270 ^{sh}	3270 ^{sh}	3270 ^{sh}	3260	3248
Amide I, C=O tensión	1646	1644	1639	1640	1638
Amide II, CN tensión, NH deformación	-	-	-	1531	1531
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ type A and B	1457	1453	1459	1452	1452
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ type B	1414	1417	1415	1415	1415
Amide III, CN tensión, NH deformación	-	-	-	1243	1244
$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	1017	1025	1024	1014	1007
$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	962	963	962	960	962
$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	870	870	870	872	872
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	600	600	600	606	600
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	562	560	563	561	557

Las diferencias más notables entre los espectros IR de las muestras de secciones de defensas arqueológica y moderna se resumen seguidamente:

- Presencia notable de colágeno y, en general, material proteico en las dos muestras de la sección de defensa moderna, evidenciado por la mayor intensidad exhibida por las bandas correspondientes a la amida A y amida I y a la presencia de las bandas amida II y amida III, estas últimas escasamente apreciables en las muestras arqueológicas.
- Mayor presencia de grupos OH- asociados a agua y a especies hidratadas en las muestras arqueológicas, lo cual está evidenciado por la banda ancha que aparece en estos espectros IR a 3300 cm⁻¹.

- Mayor diversificación de los grupos fosfato asociados al hidroxapatito de calcio que constituye la defensa moderna, como pone en evidencia el ensanchamiento con aparición de máximos secundarios en las bandas a 1020, 600 y 560 cm^{-1} (fosfatos).

5.2.4.2. Caracterización del material proteico

La aplicación de procesos de deconvolución y *curve fitting* sobre la banda amida I que aparece en los espectros IR de las muestras de defensa analizadas ha proporcionado información interesante acerca de la distribución conformacional del material proteico integrante de la defensa. Las Figuras 128 a 132 muestran la banda amida I original sometida a tratamiento matemático de SFD junto con la curva resultado del proceso de deconvolución y las curvas gaussianas individuales obtenidas tras el proceso de *curve fitting*.

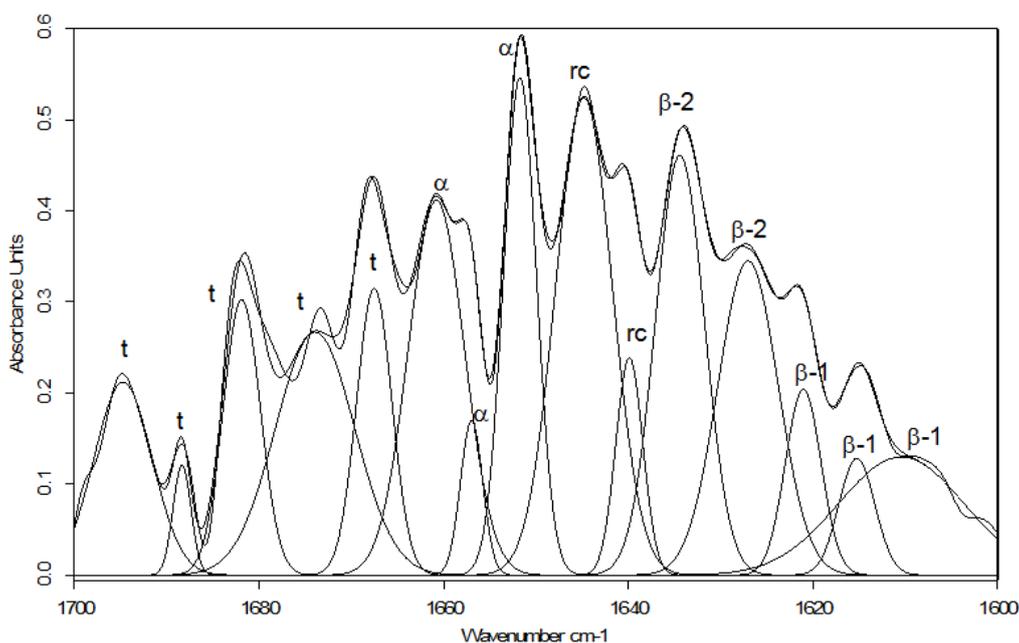


Figura 128. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra DA. Error residual: 0,009. β 1: β -sheet intermolecular; β 2: β -sheet intramolecular; rc: random coil; α : α -helix; t: turns

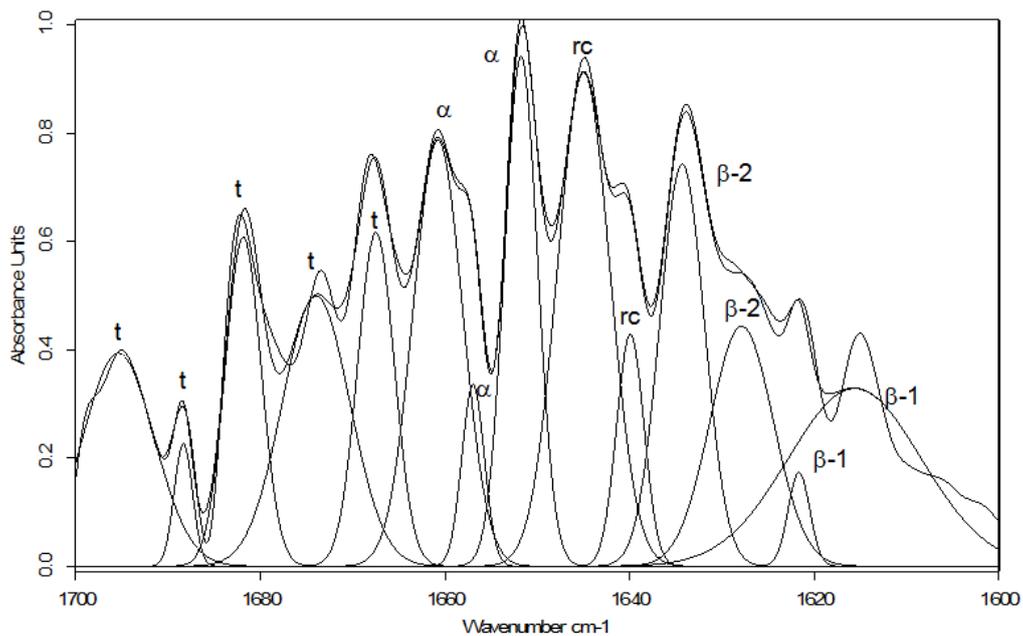


Figura 129. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra CAI

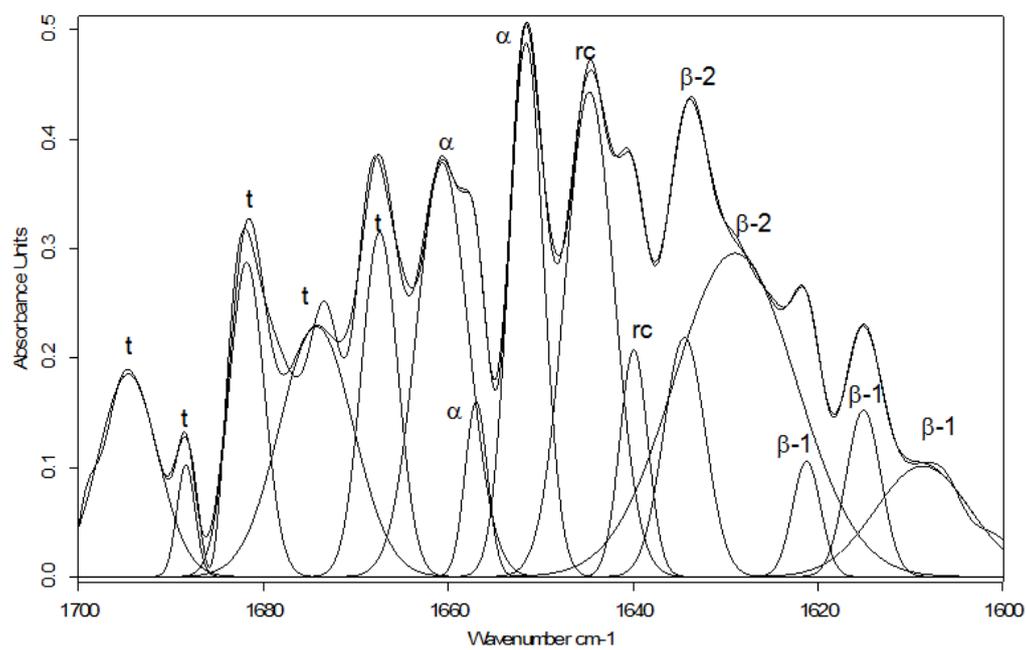


Figura 130. Figura 6.2.4.2-3.-Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra CAO

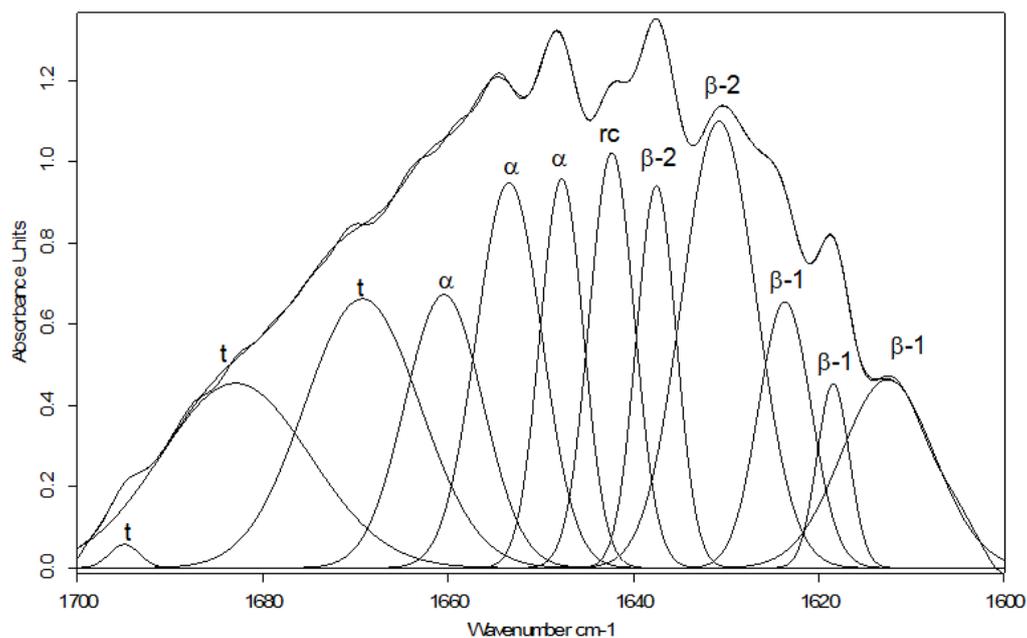


Figura 131. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra DM

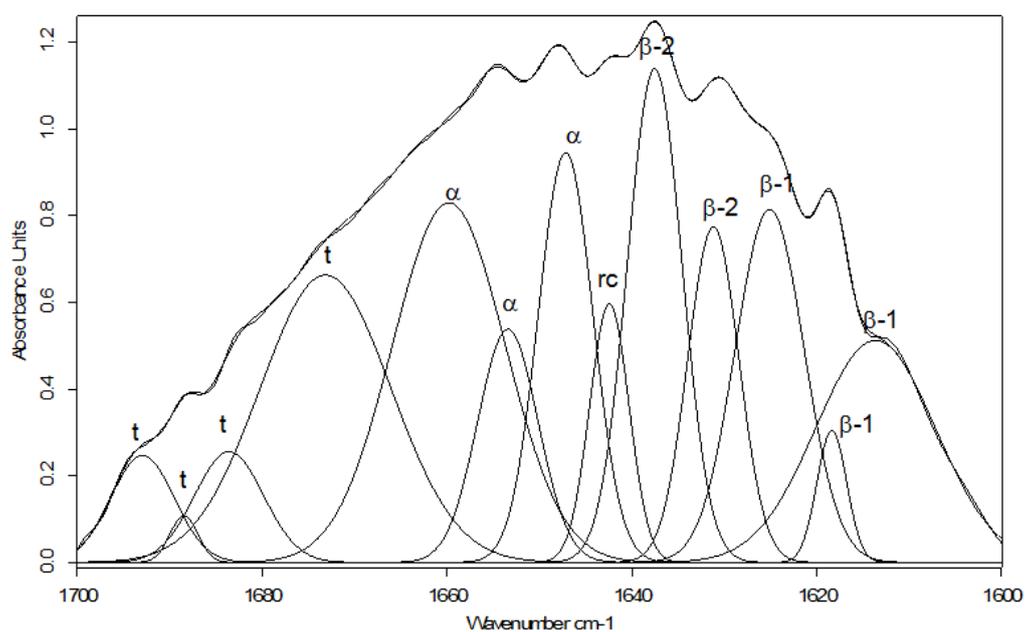


Figura 132. Banda amida I original, banda obtenida tras aplicar SFD y bandas individuales obtenidas mediante *curve fitting* en la muestra CM. *Error residual: 0,005*. $\beta 1$: β -sheet intermolecular; $\beta 2$: β -sheet intramolecular; rc: random coil; α : α -helix; t: turns

En general, las cinco muestras analizadas exhiben un perfil de banda similar, el cual está dominado por las conformaciones β -*sheet* (máximo principal) y α -*helix* (máximo secundario) en torno a 1638 y 1653 cm^{-1} , respectivamente. Este resultado está en buen acuerdo con datos previamente obtenidos en el estudio de cambios conformacionales de proteínas que se hallan en medios diferentes a la disolución acuosa. El estudio más detenido del perfil de las cinco bandas amida I, correspondientes a las cinco muestras de defensa analizadas, permite apreciar un mayor nivel de resolución e individualización de las múltiples componentes conformacionales en las tres muestras arqueológicas, mientras que las dos muestras de la sección de defensa moderna exhiben un mayor solapamiento de bandas individuales que evidencia una mayor complejidad composicional y diversificación de las componentes conformacionales, lo cual estaría en buen acuerdo con el más bajo índice de cristalinidad obtenido mediante XRD que sugiere la presencia de múltiples fases de fosfato no estequiométrico junto con hidroxiapatito de calcio bien cristalizado, minerales todos estos a los que el material proteico se habría adherido igualmente de modo muy diverso.

La Tabla 8 ilustra los resultados obtenidos en este tratamiento cuantitativo. La asignación de los intervalos de longitudes de onda correspondientes a cada estructura secundaria se ha establecido a partir de los valores abundantemente referenciados en la bibliografía especializada (Byler y Susi, 1986; Payne y Veis, 1988; Prystupa y Donald, 1996; Muyonga et al., 2004; Goormaghtigh et al., 2009).

Tabla 8. Composición porcentual de las diferentes estructuras secundarias adoptadas por el material proteico presente en las muestras de defensa

Conformación	Intervalo de número de ondas (cm ⁻¹)	Muestra de defensa				
		Composición (%)				
		DM	DA	CM	CAI	CAO
<u>β-sheet</u> intermolecular	1600-1625	16	13	23	10	12
<u>β-sheet</u> intramolecular	1625-1637	21	21	18	25	17
<u>Random coil</u>	1637-1645	8	17	4	15	17
<u>α-helix</u> (triple helical)	1645-1660	28(12)	21(10)	32(17)	22(11)	22(11)
<u>Turns</u>	1660-1700	26	28	22	28	31

En primer lugar se observa una mayor contribución de la conformación β -sheet, en su conjunto, respecto al resto de conformaciones, lo cual es característico de proteínas que han sufrido un proceso de deshidratación con la correspondiente reorganización en agregados supramoleculares (debe tenerse en cuenta que para efectuar el análisis mediante FTIR-ATR las muestras extraídas mecánicamente de las secciones de defensas se sometieron a pulverización y secado) (Prestrelski et al., 1993). Sin embargo, se observa que ambos tipos de sección de defensa exhiben un valor porcentual de la componente β -sheet intermolecular (16-10%) menor que el reportado para colágeno o gelatina sometida a proceso de secado o deshidratación (Muyonga et al., 2004; Doménech-Carbó et al., e.p.).

Otro aspecto reseñable es la notable contribución de la conformación α -*helix* en ambas series de muestras de defensa, lo cual es característico de proteínas fibrilares tales como el colágeno (Payne y Veis, 1988; Muyonga et al., 2004). Por otra parte, valores elevados de la conformación helicoidal han sido reportados por algunos autores como propios de materiales proteicos segregados en la membrana celular por microorganismos tales como bacterias cuando se adhieren a sustratos minerales (Omoike et al., 2004; Parikh y Chorover, 2006). En el caso de la defensa, por tanto, la importante contribución de la conformación en hélice podría considerarse no solo intrínseca a este tipo de proteína sino asociada a los cambios adoptados por las moléculas de colágeno como consecuencia de su adhesión a la matriz mineral de hidroxiapatito de calcio.

Pero, sin duda, la principal característica del colágeno es la existencia de la conformación *triple helical* en sus moléculas (Payne y Veis, 1988; Prystupa y Donald, 1996; Muyonga et al., 2004). Por esta razón, el reseñable porcentaje relativo correspondiente a la estructura *triple helical* (17-10%) hallado en las muestras analizadas pone de manifiesto la presencia del colágeno tipo I en el conjunto de materiales proteicos que conforman tanto las muestras de defensa moderna como las de defensa arqueológica. Esta configuración en forma de triple hélice se mantiene gracias al entrecruzamiento mediante puentes de hidrógeno de cadenas individuales de polipéptidos. Es interesante notar que, si se comparan entre sí los valores porcentuales obtenidos en las capas de dentina y *cementum* de la defensa arqueológica se observa que este valor es ligeramente superior en el *cementum*. Esto último parece sugerir que, en el ambiente sumergido del Bajo de la Campana, el colágeno se ha conservado bien, *postmortem*, en el *cementum* que en la dentina, lo cual está en buen acuerdo con resultados previamente obtenidos en defensas de procedencia subacuática por otros autores (Godfrey et al., 2002).

Por otra parte, si se compara el valor de porcentaje de la componente *triple helical* hallado en las muestras de dentina y *cementum* de la defensa arqueológica con sus homólogas de la defensa moderna, se observa que hay una ligera disminución de dicho porcentaje en las muestras arqueológicas. Este resultado vendría aseverado por la

escasa presencia de la banda amida III en los espectros IR de las tres muestras de defensa arqueológica. La banda amida III ha sido asociada a la presencia de estructuras de tipo *triple helical* (Muyonga et al., 2004). El hecho de que el porcentaje de conformación *triple helical* disminuya ligeramente en ambas capas de la defensa arqueológica respecto a la defensa moderna es indicativo de que se ha producido o bien una pérdida selectiva de colágeno, mayoritariamente presente en la defensa (22% en peso respecto al peso total de hueso (Collins et al., 2002), con respecto a otras proteínas presentes (i.e. osteocalcina) o bien que ha habido una modificación de la estructura conformacional de las moléculas de colágeno, como resultado de su diagénesis.

Los datos obtenidos apuntan a una combinación de ambos efectos como resultado de la transformación selectiva de colágeno integrante de la materia orgánica de origen arqueológico en gelatina con la consiguiente transformación conformacional de las moléculas. Esta transformación de colágeno en gelatina ha sido reportada como un proceso muy frecuente que tiene lugar en huesos conservados en enterramiento y que lleva a una más rápida y efectiva degradación de la materia orgánica del material óseo ya que la gelatina es una proteína mucho más soluble (Zioupos et al., 1999; Wang et al., 2000). La molécula de gelatina presenta ciertas diferencias conformacionales con respecto al colágeno que permiten su discriminación (Payne y Veis, 1988; Prystupa y Donald, 1996; Muyonga et al., 2004). Concretamente, la gelatina exhibe una menor contribución de la conformación *triple helical* que el colágeno con el consecuente incremento relativo de la contribución de las conformaciones α -*helix*, *random coil*, *turns* y β -*sheet* intramolecular (Prystupa y Donald, 1996). Estas diferencias en la composición conformacional son encontradas al comparar los valores porcentuales obtenidos en las muestras de defensa arqueológica y moderna. Es particularmente destacable el incremento en la contribución de la conformación *random coil* en las muestras arqueológicas que exhiben valores >15% frente a valores <8% reportados en las muestras de defensa moderna. Este tipo de conformación es indicativo de una apertura significativa de la molécula, (Furlan et al., 2007) con el correspondiente incremento del grado de desorden de la misma. En general, este cambio

conformacional inducido por la transformación del colágeno en gelatina llevaría aparejado un aumento de solubilidad de las moléculas de proteína ya que las moléculas de agua serían más accesibles a las cadenas primarias de amino ácidos, lo que favorecería la lixiviación de la proteína a partir de la matriz inorgánica (Child, 1995). En el caso de la defensa arqueológica la transformación del colágeno en gelatina soluble estaría justificado por la prolongada permanencia de la defensa en un ambiente marino con elevada fuerza iónica y valores ligeramente alcalinos pH >8 con ocasionales fluctuaciones que se habría mantenido por encima de la neutralidad.

Se ha reportado también que la degradación del colágeno de materiales óseos habitualmente se inicia *antemortem* resultando en un aumento del grado de entrecruzamiento molecular lo que provoca un aumento de la rigidez y fragilidad del tejido conectivo (Collins et al., 2002). Esto estaría en buen acuerdo con los valores más elevados de contribución de la conformación β -sheet intermolecular hallados en las dos muestras analizadas de defensa moderna.

5.2.4.3. Caracterización de la estructura inorgánica de hidroxiapatito de calcio

La caracterización de la estructura inorgánica de hidroxiapatito de calcio se ha llevado a cabo estudiando las bandas presentes en los espectros IR de las muestras analizadas correspondientes a los grupos carbonato y fosfato.

Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$

Es bien conocido que el hidroxiapatito que constituye la estructura mineral de los huesos, dientes y defensa contiene otros iones, a parte de los iones Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH^- que conforman el hidroxiapatito de calcio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). El tipo y grado de substitución en un hueso natural alcanza valores del orden de 2-8% para el ión carbonato, siendo menor para otros iones tales como Mg o Na y hallándose a niveles traza para iones tales como Si, Sr, Zn, Pb. La presencia de estos iones en la estructura

de hidroxapatito juega un papel esencial en el comportamiento bioquímico de huesos, esmalte y dentina de colmillos y dientes (Ibrahim et al., 2011). El ión carbonato, en particular, puede incorporarse en el esqueleto de hidroxapatito reemplazando a ambos iones hidroxilo (tipo A) y fosfato (tipo B). En general, en estructuras biológicas el tipo de sustitución B es preferida y la relación de tipo A/tipo B varía de unas especies a otras del orden de 0,7-0,9. Cabe señalar que los valores más elevados de la razón de carbonato tipo A/carbonato tipo B han sido reportados para tejidos óseos de mayor antigüedad. Asimismo, la presencia de carbonato tipo B ha sido asociada a una disminución de la cristalinidad de la estructura hidroxapatítica (LeGeros, 1991).

El proceso de *curve fitting* aplicado sobre la banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ asociada a carbonato ha permitido establecer una comparación del contenido en carbonatos de ambos tipos A y B que están integrando la estructura de hidroxapatito en las diferentes regiones de ambas defensas, arqueológica y moderna. Las curvas individuales obtenidas mediante el proceso matemático se incluyen en un ANEXO V. En la Tabla 9 se resumen los valores de porcentaje obtenidos para el conjunto de muestras de defensas estudiadas. Se observa que, en general, en todas las muestras de defensa analizadas predomina la banda asociada a iones carbonato tipo B frente a la banda asociada a ambos tipos de carbonato A y B. Los valores de composición elemental obtenidos mediante SEM-EDX, en particular, los valores de la razón Ca/P confirman este predominio de carbonato tipo B en la defensa arqueológica. Sin embargo, las muestras de defensa arqueológica exhiben valores de porcentaje de carbonato tipo A y B ligeramente superiores a los hallados en las muestras de defensa moderna (>30%). La mayor presencia de carbonato tipo A/carbonato tipo B en la defensa arqueológica es coherente con su mayor antigüedad y peores condiciones de conservación (Ibrahim et al., 2011). Por otra parte, la comparación de los valores obtenidos en las diferentes regiones de la defensa arqueológica indica que la mayor presencia de carbonato tipo A se localiza en la dentina. Esto puede haberse debido a que, como se mostró previamente, esta capa más interna de la defensa ha sufrido un menor proceso de contaminación por especies exógenas introducidas a través de la micro-red de fisuración formada con el paso del tiempo y ello ha hecho que los iones carbonato sustituyan más selectivamente a los

iones hidroxilo o bien a que la menor cohesión de la defensa en la capa de dentina con la presencia de los túbulos dentinarios favorece la difusión de iones carbonato y la sustitución de iones hidroxilo por los anteriores.

Tabla 9. Composición porcentual de carbonatos tipo A y B hallada en las muestras de defensa estudiadas

		Composición (%)				
Intervalo de número de ondas (Lebon et al., 2011)		DA	CAI	CAO	DM	CM
Tipo de carbonato	(cm ⁻¹)					
Tipo B	1440-1350	62,7	69,7	67,1	70,0	76,6
Tipo A y B	1450-1440	37,3	30,3	32,9	30,0	23,4

Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$

La banda de absorción IR asociada a la vibración $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ domina el espectro IR de todas las muestras en estudio ya que es producida por los iones fosfato mayoritarios en la estructura inorgánica de hidroxiapatito de calcio que conforma la defensa. Por esta razón esta banda proporciona información muy interesante relativa a la estructura de la defensa y, además, puede utilizarse para establecer la composición relativa de otros materiales presentes en la defensa como pueden ser el colágeno y materiales proteicos no colagénicos (Trueman et al., 2008) o bien los iones carbonato que puedan haber sustituido parcialmente iones fosfato o hidroxilo (Wright y Schwarcz, 1996; Hollund et al., 2013).

En la Tabla 10 se listan los valores correspondientes a las razones de área de banda de colágeno y carbonato, referidas a iones fosfato. Para el carbonato se ha utilizado la banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 1530 y 1330 cm⁻¹ tras efectuar una sustracción normalizada del espectro de colágeno para eliminar la posible contribución del material proteico. Para el colágeno se ha utilizado la banda

amida I en el intervalo 1720-1620 cm^{-1} . El área de ambas bandas ha sido referida al área de la banda de fosfato $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ en el intervalo 1165-890 cm^{-1} .

Tabla 10. Razones de área de banda de colágeno y carbonato referidas a iones fosfato

	Razón de área de bandas				
	DA	CAI	CAO	DM	CM
Carbonato $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ /Fosfato ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$)	0,37	0,31	0,3	0,14	0,15
<u>Colágeno (amida I)</u> / Fosfato ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$)	0,015	0,024	0,054	0,180	0,230

Los valores obtenidos ponen de manifiesto una mayor proporción de carbonatos relativa al contenido en fosfatos (hidroxiapatito) en la defensa arqueológica frente a la defensa moderna. En ambas defensas los valores obtenidos en las diferentes capas son similares si bien la defensa arqueológica exhibe valores ligeramente superiores en la dentina. Los resultados obtenidos en la defensa arqueológica están en buen acuerdo con los obtenidos en huesos sometidos a diagénesis por enterramiento con valores en torno a 0,36 (Nielsen-Marsh y Hedges, 1997).

Un aumento del IC indica un incremento en el orden y el tamaño de los cristales de la matriz apatítica. Esto generalmente lleva asociado una disminución en el valor de la razón carbonato $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ /fosfato ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$) (Sillen, 1989). Este resultado es también coherente con los valores de índice de cristalinidad (IC) obtenidos mediante XRD como se muestra en la Figura 133 en la que se ha representado los valores de la razón de área de banda carbonato $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ /fosfato ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$) obtenidos mediante espectroscopía FTIR vs IC obtenido mediante XRD. Como se aprecia en dicha figura, en general, el IC es más elevado cuanto menor es el contenido en iones carbonato en la estructura de hidroxiapatito (Person et al., 1995).

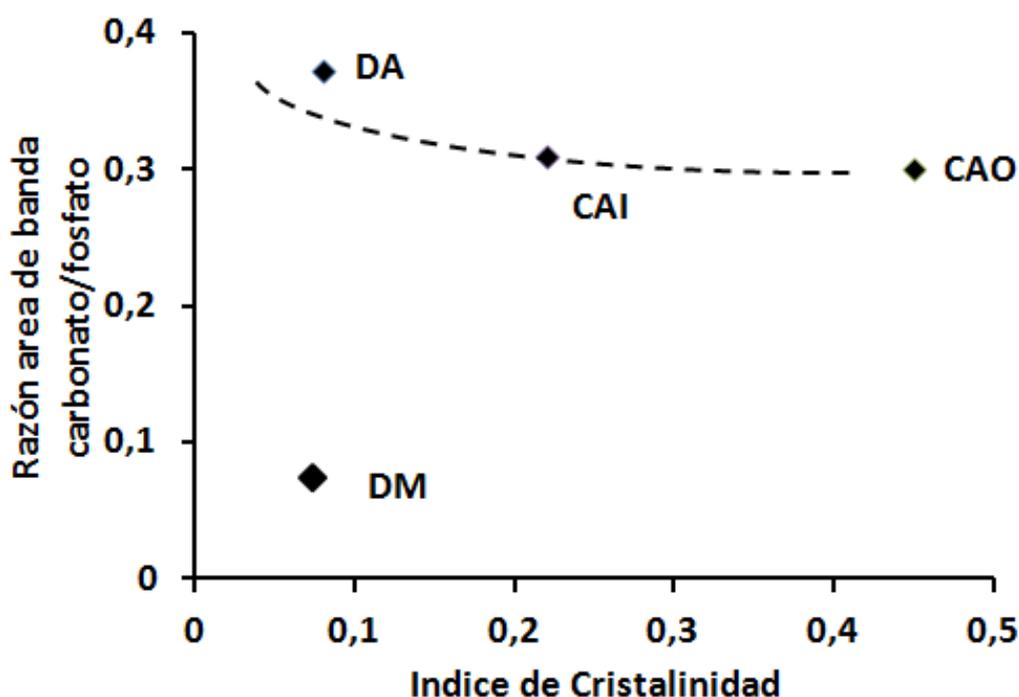


Figura 133. Razón de área de banda carbonato $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ /fosfato ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$) obtenidas mediante espectroscopía FTIR vs índice de cristalinidad obtenido mediante XRD

Sin embargo, las muestras correspondientes al *cementum* presentan un valor de la relación de áreas de banda mayor que el que cabría esperar asumiendo una tendencia lineal. Esta desviación puede estar asociada al hecho de que el contenido en iones carbonato que se determina mediante este procedimiento corresponde al contenido global de carbonato presente en esta zona del fragmento de defensa, el cual incluye no solo el carbonato fijado en la estructura de hidroxiapatito sino aquel otro presente en forma de impurezas (por ejemplo, microcristales de calcita neoformados alrededor de los túbulos dentinarios o en los intersticios de la matriz de *cementum* (véase Figura 118 d).

Los valores de la razón de áreas de banda de colágeno e iones fosfato, obtenidos en las muestras de defensa, ponen claramente en evidencia el contenido significativamente inferior de material proteico en la defensa arqueológica. Es interesante señalar que en ambos casos se encuentra una mayor cantidad de materia orgánica proteica en el *cementum* que en la dentina (Godfrey et al., 2002).

El estudio del dominio correspondiente a la banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ puede aportar datos muy interesantes relativos a la distribución de compuestos apatíticos en la defensa. En la bibliografía especializada se establecen dos sub-dominios o regiones que abarcan los intervalos de longitudes de onda por debajo de 1050 cm^{-1} (región de bajos números de ondas) y por encima de 1050 cm^{-1} (región de altos números de ondas) (Grunenwald et al., 2014). En la región de bajos números de ondas habitualmente se reconocen dos máximos a 1020 y 1030 cm^{-1} cuyas intensidades relativas pueden ser correlacionadas con el grado de maduración de la defensa (Sosa, et al., 2013). Por lo general, un predominio de la banda a 1030 cm^{-1} es indicativo de un mayor grado de maduración del material óseo o defensa, y por tanto de una mayor cristalinidad, mientras que el predominio de la banda a 1020 cm^{-1} corresponde a especímenes inmaduros constituidos por retículos de hidroxiapatito no estequiométrico en los que abundan los huecos y con presencia de una cantidad apreciable de iones fosfato que habrían sido reemplazados por iones carbonato (tipo B) e iones HPO_4^{2-} . Las Figuras 134 a 138 muestran la banda ($\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$) original junto con la banda global y las bandas individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en las cinco muestras de defensa analizadas.

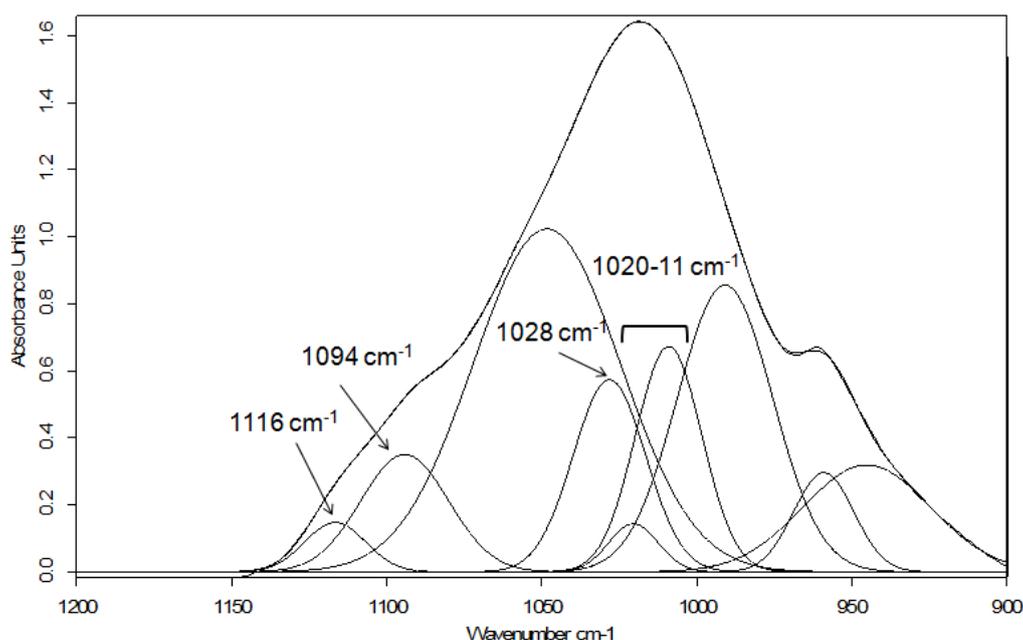


Figura 134. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DA. *Error residual: 0,02*

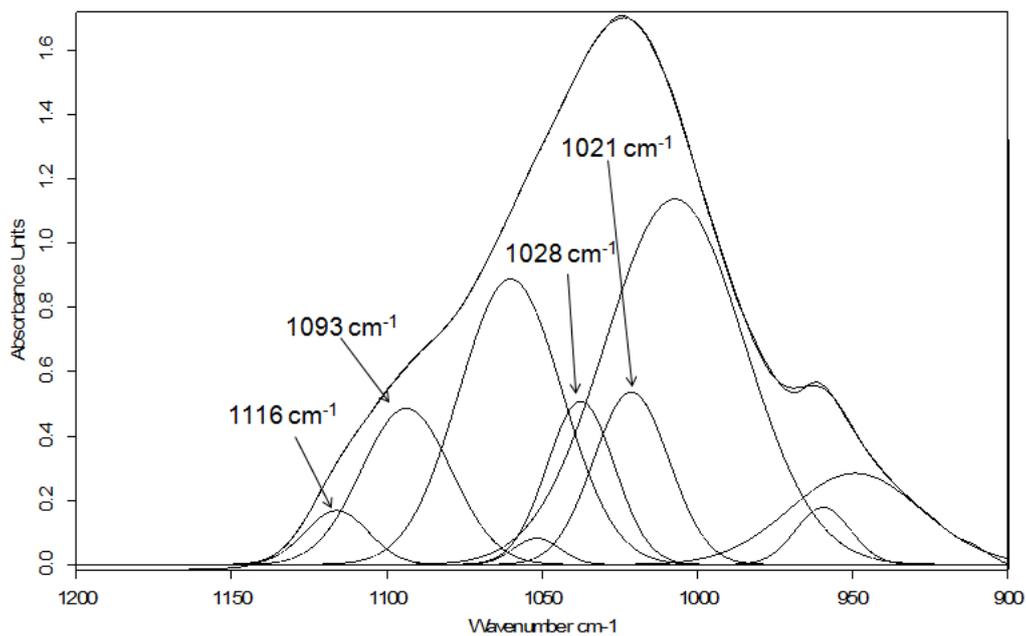


Figura 135. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAI. *Error residual: 0,012*

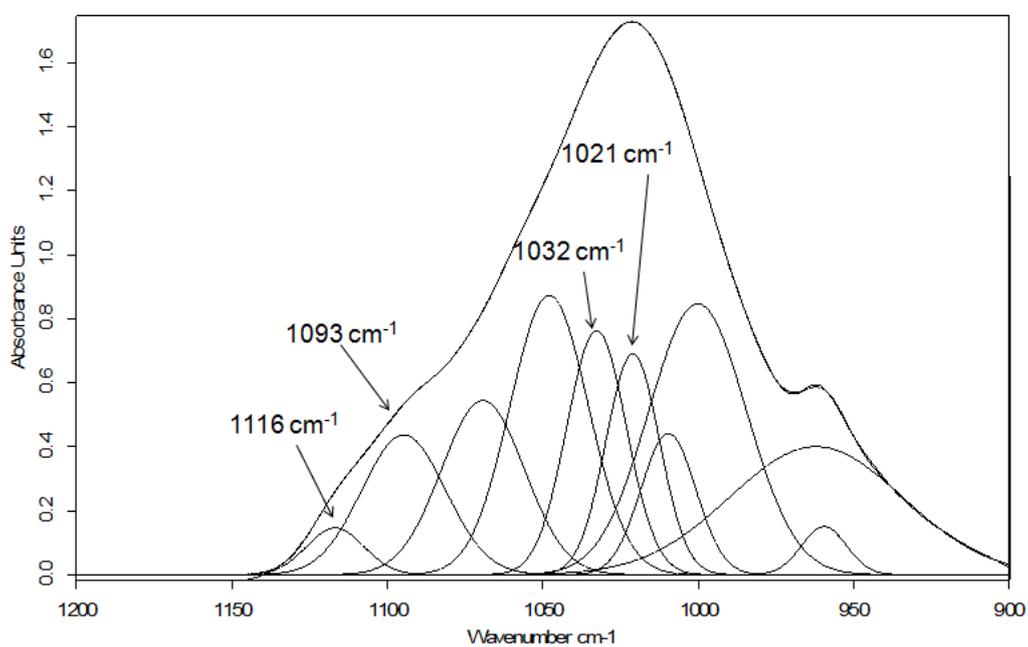


Figura 136. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAO. *Error residual: 0,02*

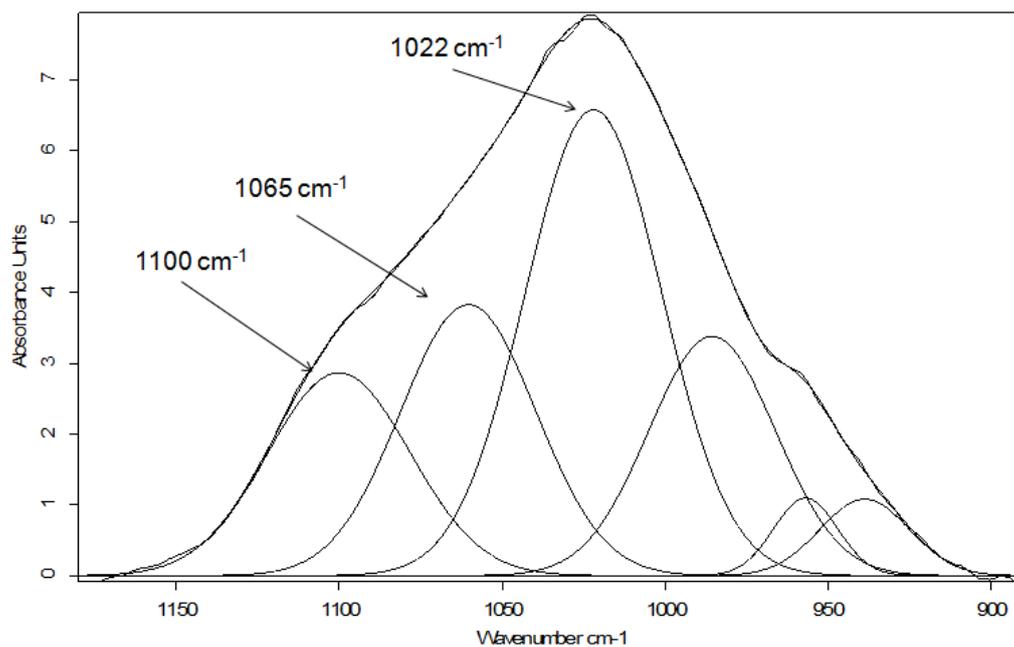


Figura 137. Banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DM. *Error residual: 0,03*

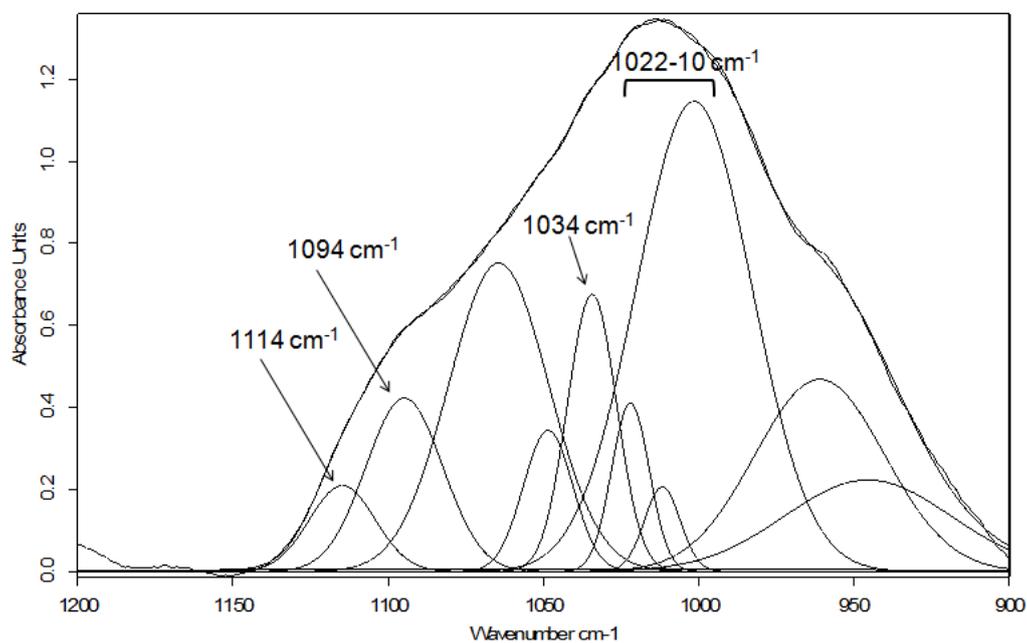


Figura 138. Banda $(\nu_3\nu_1)(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CM. *Error residual: 0,012*

Asimismo, en la Tabla 11 aparecen listados los valores de las razones de área de bandas IR individuales obtenidas en la banda $\nu_3(\text{PO}_4^3)$ a partir de su procesado mediante *curve fitting*. En primer lugar, se observa que en todas las muestras de defensa arqueológica analizadas el máximo de la banda se localiza en torno a 1020 cm^{-1} (ver Tabla 7).

En la muestra extraída en la unión entre *cementum* y dentina de la defensa arqueológica (CAI) se observa un desplazamiento del máximo hacia números de onda ligeramente superiores (1024 cm^{-1}). También se observa un hombro bastante evidente en torno a 1030 cm^{-1} en las dos muestras extraídas del *cementum* (CAI y CAO). Este último perfil se correlaciona con un retículo de hidroxiapatito en el que coexistirían materiales con diferente grado de cristalinidad (Grunenwald et al., 2014) mientras que la ausencia de banda a 1030 cm^{-1} en la muestra de dentina (DA) es coherente con el resultado obtenido mediante XRD indicativo de una más baja cristalinidad de dicha estructura en relación al *cementum*. Este resultado también está en buena correspondencia con los valores más elevados de razón Ca/P obtenidos mediante SEM-EDX y los valores de la razón de área de banda IR (carbonato/fosfato) obtenidos en la muestra de dentina arqueológica. Ello sugiere que existe una clara correlación entre el mayor contenido en carbonato tipo B y la pérdida de cristalinidad de la estructura hidroxiapatítica. En las muestras de dentina y *cementum* extraídas de la defensa moderna la contribución de la banda a 1030 cm^{-1} es muy baja (0,0 y 0,21, respectivamente) lo cual sugiere que, en ambos casos, el grado de cristalinidad del retículo de hidroxiapatito es bajo. Sin embargo, en estas muestras el contenido en iones carbonato se demostró mucho más bajo que en las muestras de defensa arqueológica, a tenor de los valores calculados para la razón Ca/P y área de banda IR carbonato/fosfato, por lo que en este caso la baja cristalinidad no estaría directamente relacionada con la presencia de carbonato tipo B. El bajo grado de cristalinidad sugerido por estos bajos valores de la razón de bandas IR $1030/1020 \text{ cm}^{-1}$ en las dos muestras de defensa moderna y confirmado por XRD (ver Tabla 6), en este caso, se atribuye a un menor grado de maduración de la estructura apatítica por tratarse de una defensa joven.

Tabla 11. Razones de área de bandas individuales obtenidas en la banda $\nu_3(\text{PO}_4^3)$ a partir del tratamiento de *curve fitting*

$\nu_3(\text{PO}_4^3)$ (cm^{-1})	Razón de área de bandas				
	DA	CAI	CAO	DM	CM
1030/1020	0,00	0,85	0,58	0,00	0,21
1116/1093	0,29	0,24	0,23	0,75	0,42

Por otra parte, en la región de elevados números de ondas habitualmente se reconocen dos máximos a 1115 y 1095 cm^{-1} cuyas intensidades relativas pueden ser también correlacionadas con el grado de maduración de la defensa (crecimiento y buena formación). En la bibliografía especializada la banda a 1115 cm^{-1} se correlaciona con entornos de fosfato no apatítico (Rey et al., 1990, 1991) asociados a un bajo nivel de maduración de la estructura hidroxiapatítica. De manera coherente con los resultados obtenidos previamente, en las muestras de defensa arqueológica se observan valores más bajos de la razón de áreas de banda IR 1115/1095 cm^{-1} que en las dos muestras de defensa moderna. Cabe señalar, finalmente, que (Grunenwald et al., 2014) han apuntado una posible desviación del valor de este parámetro asociada al ensanchamiento de la banda a 1095 cm^{-1} en muestras con elevado contenido en carbonato, como es el caso de las muestras arqueológicas objeto de estudio.

Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$

Una segunda banda de absorción IR asociada a la vibración $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ ha sido considerada en el presente estudio por la información complementaria que puede proporcionar. Diversos autores han propuesto el estudio de las diferentes componentes de esta banda IR con fines analíticos y, en particular, de caracterización del grado de cristalinidad (Weiner y Bar-Yosef, 1990; Ibrahim, 2011; Godfrey et al.,

2002) y de la composición relativa en componentes apatíticos y no apatíticos en materiales óseos, dientes y defensa (Rey et al., 1990; Grunenwald et al., 2014).

El factor de reparto (*splitting factor* (IRSF)) (Weiner y Bar-Josef, 1990; Wright y Schwarcz, 1996) es un índice de la cristalinidad que se basa en la medición del grado de individualización de las bandas que conforman el doblete principal de la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ situadas a 565 y 600 cm^{-1} . Su cálculo viene dado mediante la expresión matemática:

$$\text{IRSF} = \frac{a+b}{c}$$

Donde a y b son las alturas tomadas desde la línea base extrapolada y el máximo de las bandas IR a 565 y 600 cm^{-1} y c es la altura tomada desde la línea base extrapolada al punto de inflexión entre las dos bandas (ver Figura 139).

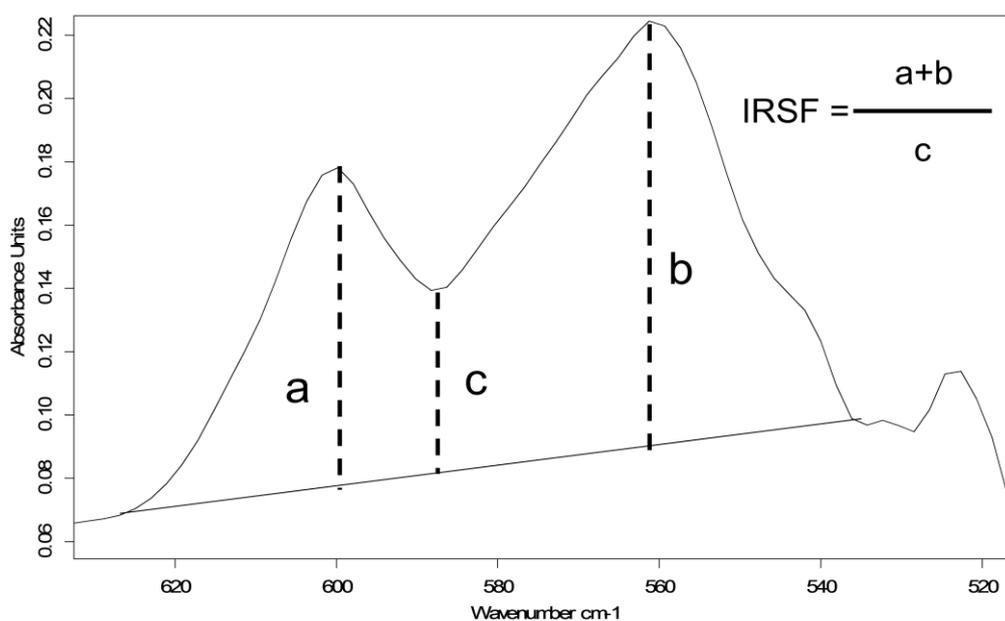


Figura 139. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ en la muestra CAO con las alturas de banda mediante las que se ha calculado el IRSF

La Tabla 12 muestra los valores de IRSF obtenidos en la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ para el conjunto de muestras de defensa analizadas. Se observa que los valores obtenidos están en buena correspondencia con los resultados de cristalinidad obtenidos mediante XRD y la información aportada por las técnicas SEM-EDX y espectroscopía FTIR en la banda $\nu_3\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$, siendo las muestras de *cementum* arqueológico las que poseen el mayor valor de IRSF. La muestra de dentina arqueológica exhibe un valor ligeramente inferior y las dos muestras de defensa moderna presentan valores de IRSF menores que los obtenidos para la defensa arqueológica. Cabe mencionar que estos resultados son muy similares a los obtenidos por Godfrey (Godfrey et al., 2002) en muestras de defensa conservadas en un ambiente marino (3,62-3,77) y por Wright y Schwarcz en defensa moderna (2,5-2,9) (Wright y Schwarcz, 1996).

Tabla 12. Valores de IRSF obtenidos en la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ para el conjunto de muestras de defensa analizadas

DA	CAI	CAO	DM	CM
3,22	3,34	3,46	2,28	2,78

El aumento de cristalinidad también se ha correlacionado con la pérdida de colágeno en huesos y dientes sometidos a procesos diagenéticos intensos (Hedges, 2002). En este sentido, los resultados obtenidos en este estudio muestran una marcada diferencia entre la defensa arqueológica, con valores de IRSF más elevados y un bajo contenido en materia orgánica y la defensa moderna con IRSF menor y un mayor contenido en colágeno.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un tratamiento de *curve fitting* de las muestras de defensa con el propósito de caracterizar de forma más precisa la proporción de iones OH^- , PO_4^{3-} e HPO_4^{2-} presentes en ambas defensas. De acuerdo a la bibliografía

especializada (Grunenwald et al., 2014) los intervalos de número de ondas que se listan en la Tabla 13 se han asociado a las correspondientes especies iónicas.

Tabla 13. Intervalos establecidos dentro de la banda ν_4 (PO_4^{3-}) asociados a especies iónicas constituyentes de la estructura de hidroxiapatito

Espece iónica	Intervalo de número de ondas (cm^{-1})
PO_4^{3-} (deformación)	<500
HPO_4^{2-} no apatítico	500-530
HPO_4^{2-} apatítico	530-550
PO_4^{3-} apatítico	550-600
PO_4^{3-} no apatítico	600-620
OH^- apatítico	620-630

Las Figuras 140 a 144 muestran la banda ν_4 (PO_4^{3-}) original junto con la banda global y las bandas individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en las cinco muestras estudiadas. Se observa que las tres muestras de defensa arqueológica presentan los dos máximos correspondientes a la vibración de deformación de PO_4^{3-} apatítico bien definidos mientras que las muestras de defensa moderna exhiben banda ν_4 (PO_4^{3-}) con el doblete mucho menos definido y con presencia de múltiples hombros que evidencian el solapamiento de numerosas bandas de menor intensidad y, por consiguiente, una mayor multiplicidad de especies químicas presentes en la estructura de hidroxiapatito.

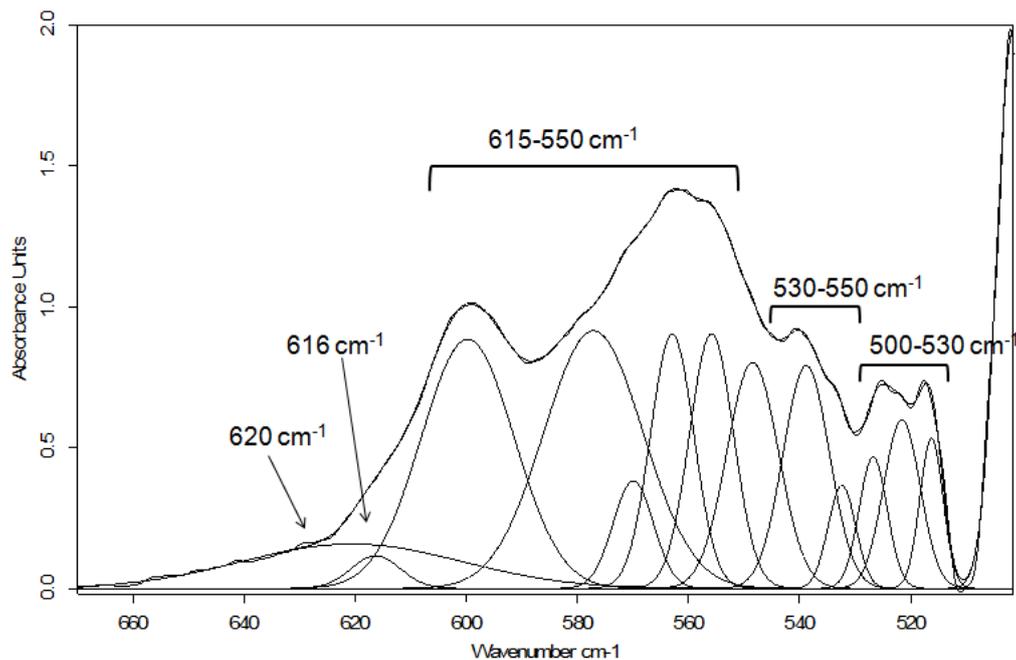


Figura 140. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DA. *Error residual: 0,013*

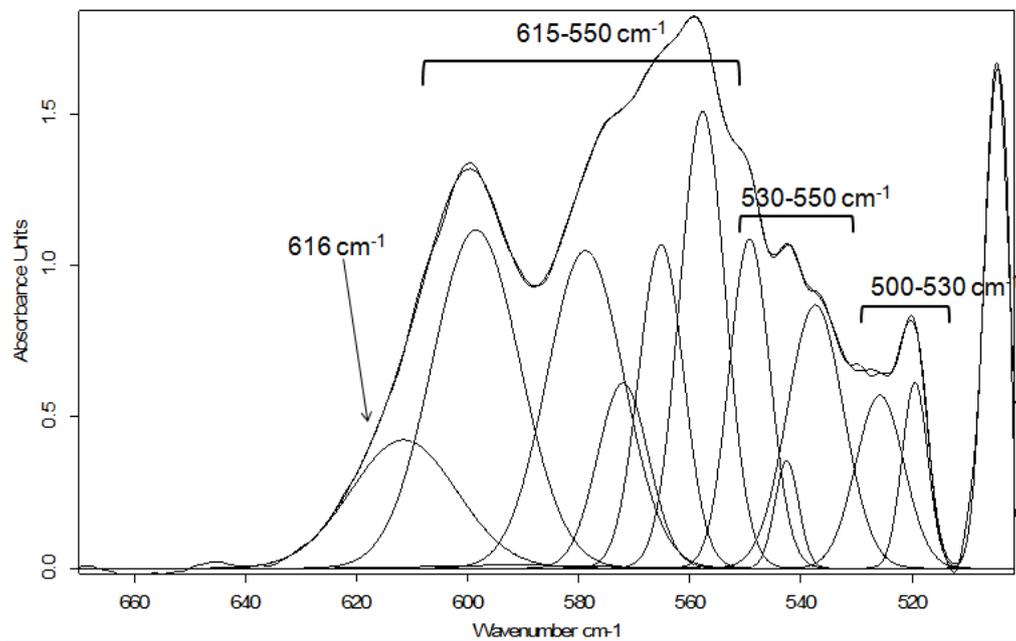


Figura 141. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAI. *Error residual: 0,02*

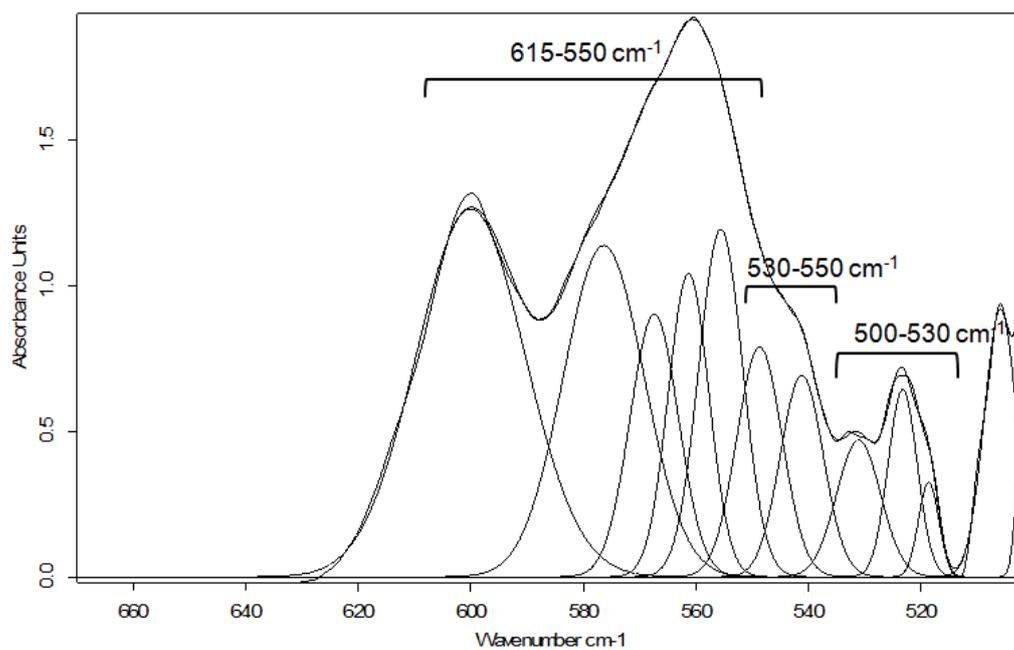


Figura 142. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAO. *Error residual: 0,04*

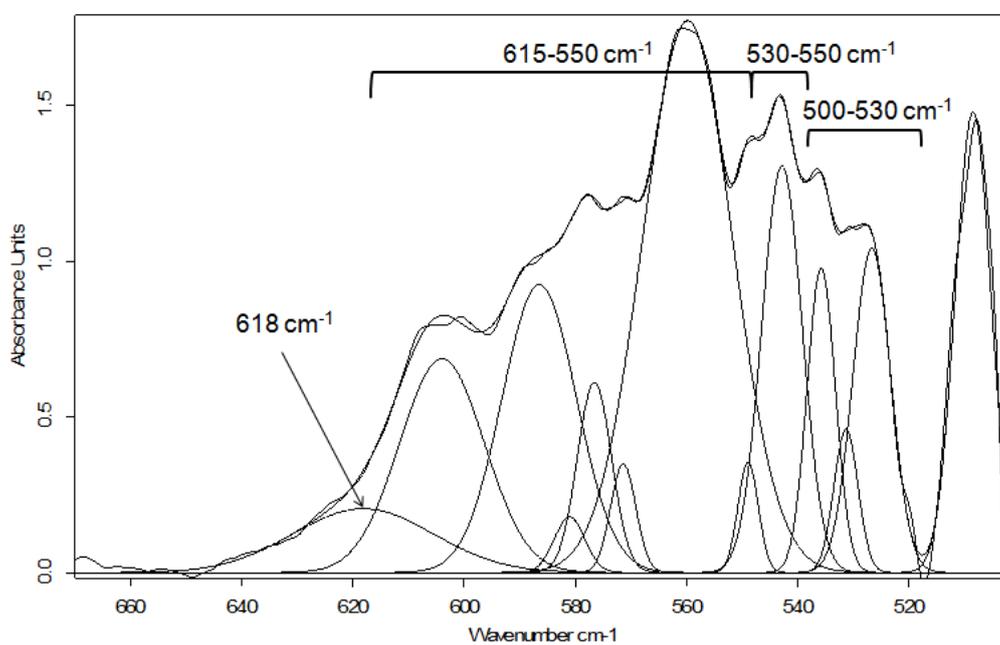


Figura 143. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DM. *Error residual: 0,04*

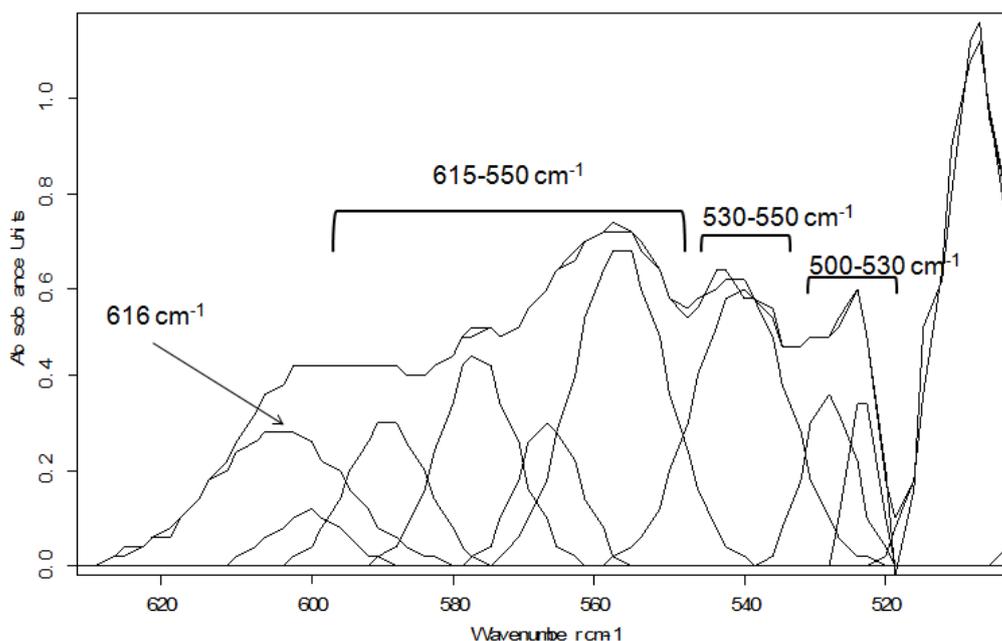


Figura 144. Banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CM. Error residual: 0,02

A partir de los porcentajes de las áreas de banda IR individuales obtenidos tras el procesado mediante *curve fitting* de la banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ original (tras efectuar un proceso de substracción del colágeno en el espectro IR original de defensa para eliminar dicha posible interferencia en el cálculo cuantitativo) se ha calculado la cantidad relativa de especies iónicas de interés analítico (Grunenwald et al., 2014) presentes en la estructura de hidroxiapatito de las defensas en estudio. Dichas cantidades se han calculado a partir de las expresiones:

$$R(\text{OH}) = R(\text{OH}) / (R(\text{OH}) + R(\text{PO}_4)_{\text{ap}} + R(\text{HPO}_4)_{\text{ap}})$$

$$R(\text{HPO}_4)_{\text{ap}} = R(\text{HPO}_4)_{\text{ap}} / (R(\text{PO}_4)_{\text{ap}} + R(\text{PO}_4)_{\text{na}} + R(\text{HPO}_4)_{\text{ap}} + R(\text{HPO}_4)_{\text{na}})$$

$$R(\text{HPO}_4)_{\text{na}} = R(\text{HPO}_4)_{\text{na}} / (R(\text{PO}_4)_{\text{ap}} + R(\text{PO}_4)_{\text{na}} + R(\text{HPO}_4)_{\text{ap}} + R(\text{HPO}_4)_{\text{na}})$$

Donde el subíndice *ap* se refiere a especies apatíticas y el subíndice *na* se refiere a especies no apatíticas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 14:

Tabla 14. Cantidad relativa de especies iónicas presentes en la estructura de hidroxiapatito de las defensas en estudio

Especie iónica	Cantidad relativa				
	DA	CAI	CAO	DM	CM
R(OH)	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
R(HPO ₄) _{no apatítico}	0,12	0,08	0,01	0,10	0,11
R(HPO ₄) _{apatítico}	0,11	0,2	0,25	0,18	0,2

Los valores de cantidad relativa de especies iónicas, en particular, la proporción de vibraciones del grupo hidrogenofosfato asociadas a entornos apatíticos y no apatíticos o lábiles informan del estado de maduración de la fase apatítica. En la Tabla 14 aparecen listados los valores obtenidos en el conjunto de muestras estudiadas. En ningún caso el contenido en iones HPO₄²⁻ supera el 25% repartiéndose esta cantidad aproximadamente por igual en la muestra de dentina arqueológica (DA) y predominando la componente apatítica en las dos muestras de *cementum* arqueológicas. La comparación con los resultados previamente obtenidos mediante XRD ha servido de validación de este método.

En las Figuras 145 y 146 aparecen representadas gráficamente las cantidades relativas de R(HPO₄²⁻)_{no apatítico} y R(HPO₄²⁻)_{apatítico}, respectivamente, obtenidas a partir del tratamiento de la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ mediante *curve fitting* en las muestras de defensa arqueológica frente a los índices de cristalinidad obtenidos mediante XRD. En ambos casos se puede comprobar el elevado grado de correlación conseguido entre los datos proporcionados independientemente por estas dos técnicas instrumentales con coeficiente de regresión lineal de 0,998 y 0,98, respectivamente. Con estas correlaciones se pone nuevamente en evidencia la estrecha relación existente entre el grado de cristalinidad y la presencia más o menos abundante de materiales no apatíticos y apatíticos en la estructura de defensa. Como era de esperar, la pendiente de la recta adquiere un valor positivo en el caso del contenido en materiales apatíticos y contrariamente es negativa para el contenido en materiales no apatíticos. El hecho de que los dos valores de pendiente sean diferentes es indicativo de que el nivel de

crystalinidad no puede ser directamente inferido a partir del grado de substitución iónica o la presencia más o menos abundante de entornos no apatíticos/apatíticos. Existen factores exógenos que han intervenido en la diagénesis de la defensa conservada en un ambiente marino fuertemente degradante, que contribuyen a hacer esta función más compleja. Mencionaremos, entre otros, la presencia de materiales contaminantes, que se hace particularmente significativa en el *cementum* (se ha identificado sílice, calcita, pirita y otros cationes metálicos relleno los intersticios y túbulos dentinarios de la defensa).

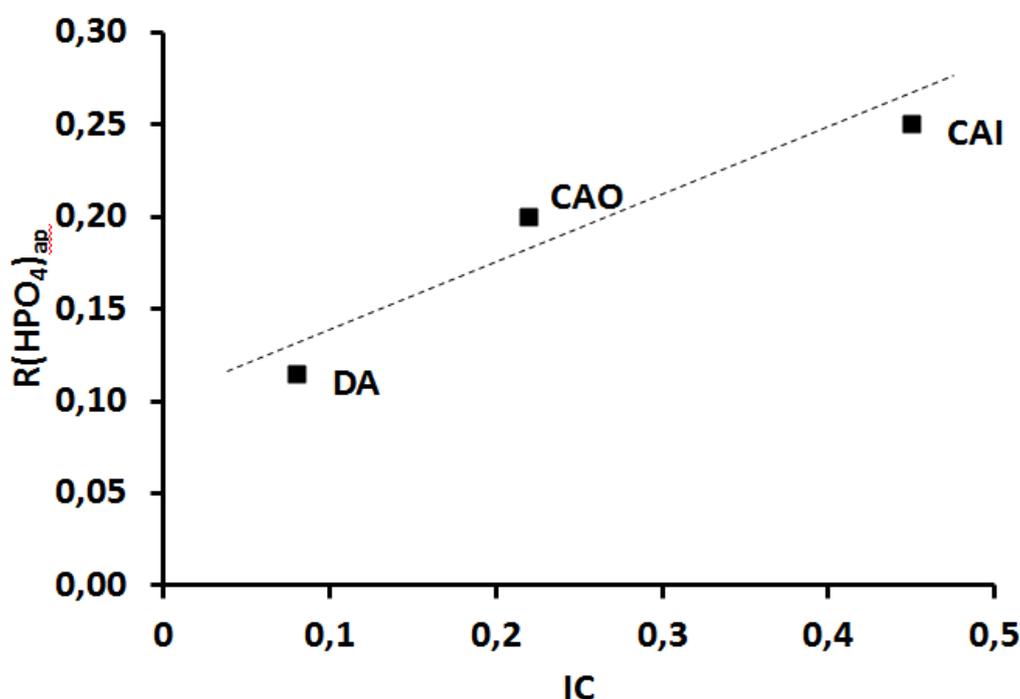


Figura 145. Representación gráfica de las cantidades relativas de $R(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{apatítico}}$ obtenidos a partir del tratamiento de la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ mediante *curve fitting* en las muestras de defensa arqueológica frente a los índices de cristalinidad obtenidos mediante XRD. Coeficiente de regresión lineal $r: 0,92$

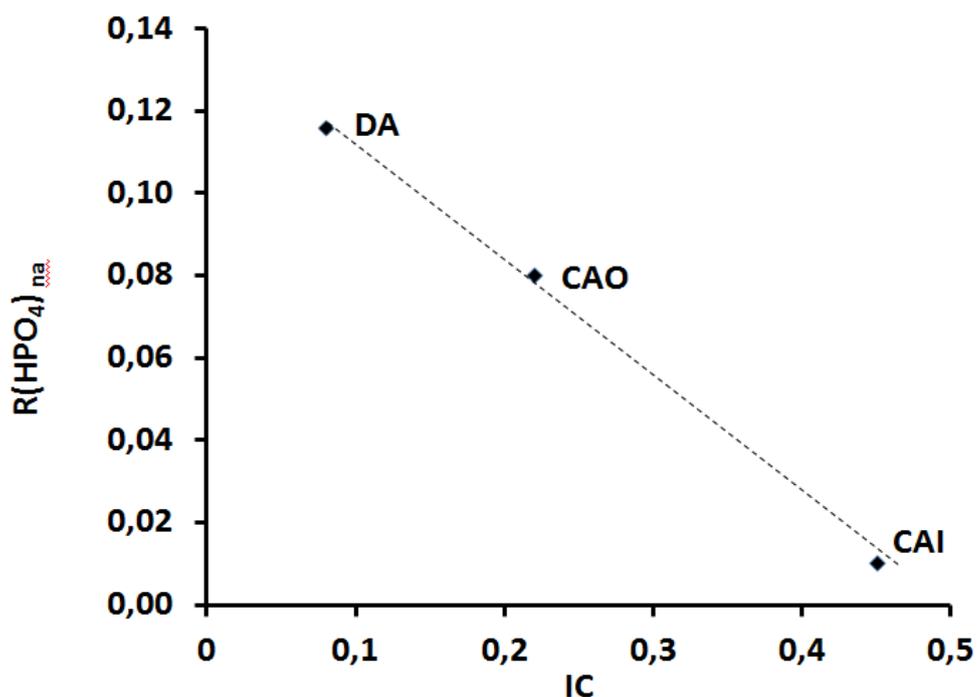


Figura 146. Representación gráfica de las cantidades relativas de $R(\text{HPO}_4^{2-})_{\text{no apatítico}}$ obtenidos a partir del tratamiento de la banda IR $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ mediante *curve fitting* en las muestras de defensa arqueológica frente a los índices de cristalinidad obtenidos mediante XRD. Coeficiente de regresión lineal $r: 0,9981$

En cuanto a la defensa moderna, se observa que las dos muestras analizadas presentan elevadas cantidades relativas de iones hidrogenofosfato tanto apatítico como no apatítico. Esto unido al hecho de que la banda $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ exhibe un perfil sumamente complejo y diversificado y a un valor bajo del IC obtenido mediante XRD sugiere que esta defensa se encuentra en un estado de baja maduración. La mayor presencia de material proteico en esta defensa moderna probablemente está contribuyendo a rebajar el índice de cristalinidad de la defensa.

Los resultados obtenidos también indican que la muestra de dentina arqueológica (DA) es la que posee una mayor cantidad relativa de iones hidroxilo apatíticos. Sin embargo, este valor se encuentra muy por debajo del valor teórico de 0,33 correspondiente a la fórmula estequiométrica ideal del hidroxiapatito de calcio. Los valores tan bajos hallados en todas las muestras, por consiguiente, parecen nuevamente justificar la presencia de una cantidad apreciable de hidroxiapatito no estequiométrico en las

muestras arqueológicas. Este resultado es consistente con los valores hallados para la composición elemental (razón Ca/P) que ponía de manifiesto que las muestras arqueológicas en estudio presentaban una composición estequiométrica alejada de la composición ideal del hidroxiapatito de calcio y más próxima al hidroxiapatito con sustitución de carbonato tipo B. Por otra parte, la escasa contribución de la banda de iones hidroxilo en el caso de la defensa moderna también sería indicativa de la pérdida notable de estequiometría asociada a un bajo estado de maduración de esta defensa. Esto último estaría corroborado por el perfil global de la banda ν_4 (PO_4^{3-}), que, como ya se ha señalado, es indicativo de una estructura de baja cristalinidad y con una gran diversificación de especies iónicas.

5.2.5. Cromatografía de gases-espectrometría de masas

La técnica GC-MS resulta de gran ayuda para identificar la presencia de materia orgánica en las muestras de defensa así como para caracterizar su posible estado de deterioro tras haber estado sometida a las condiciones adversas propias de un ambiente marino. En el presente estudio se ha caracterizado la materia orgánica hidrosoluble (proteínas) y la materia orgánica soluble en disolventes orgánicos (cloroformo) mediante un proceso de extracción que sucede a la hidrólisis y precede a la derivatización. La composición de ambas fracciones en las diferentes muestras de defensa va a ser discutida separadamente en esta sección. Asimismo, se ha incluido como material de referencia tejido fresco extraído de un hueso de bovino (muestra CV), mamífero de una familia próxima a la de los proboscídeos.

5.2.5.1. Fracción hidrosoluble

Las Figuras 147 a151 muestran los cromatogramas del extracto acuoso obtenido de las muestras de defensas arqueológica, moderna y de la muestra de referencia de hueso bovino (DA: dentina arqueológica; CA: *cementum* arqueológico; DM: dentina moderna; CM: *cementum* moderno; DV: hueso bovino). Cabe señalar, en primer lugar la

significativamente más elevada proporción de materia orgánica presente en la muestra de hueso bovino y en la muestra de dentina moderna frente a la muestra de *cementum* moderno y, sobre todo, a las muestras de dentina y *cementum* arqueológico. En coherencia con este hecho, el repertorio de amino ácidos identificados es mucho más bajo en las muestras arqueológicas y *cementum* moderno (en este caso la baja intensidad de la señal se asocia a la dificultad para extraer la muestra dada la dureza y considerable delgadez de esta capa) que en las muestras de colágeno bovino y de dentina moderna lo cual ya es un indicador del mayor grado de deterioro que ha sufrido esta defensa arqueológica.

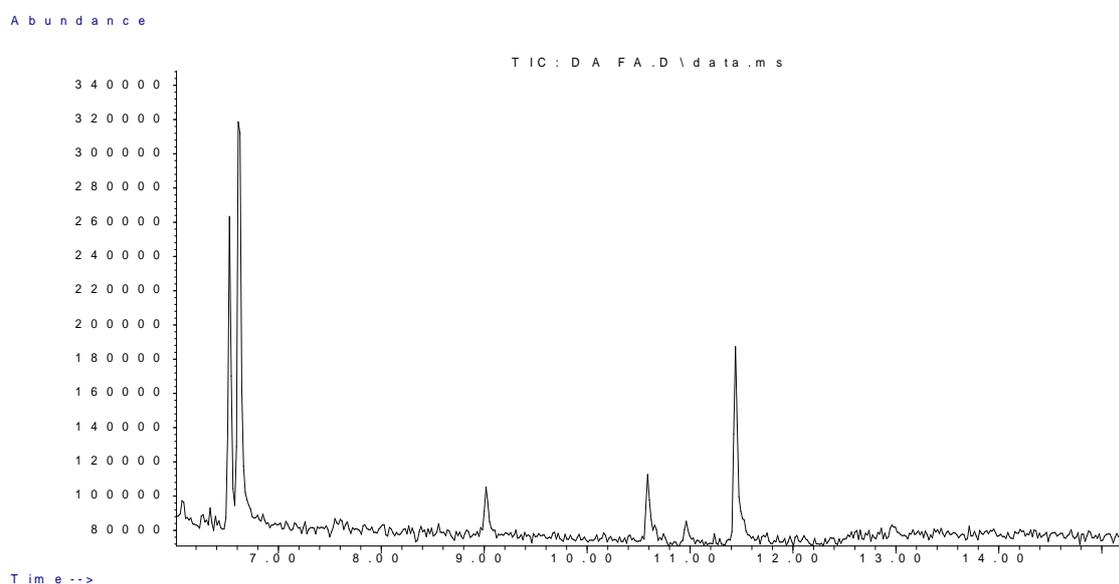


Figura 147. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra DA. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina

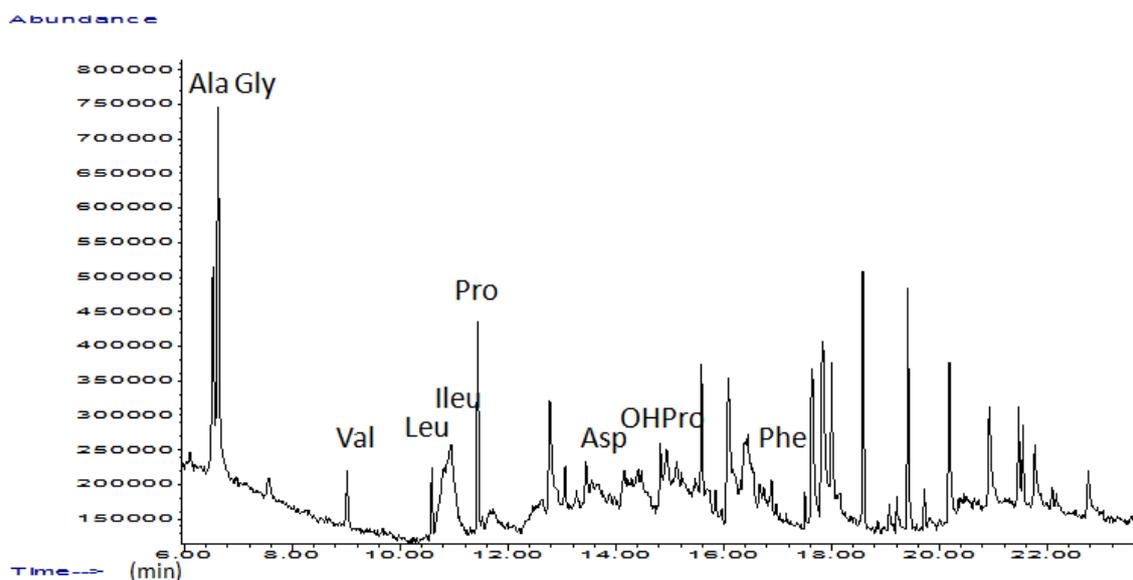


Figura 148. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra CA. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico; OHPro:

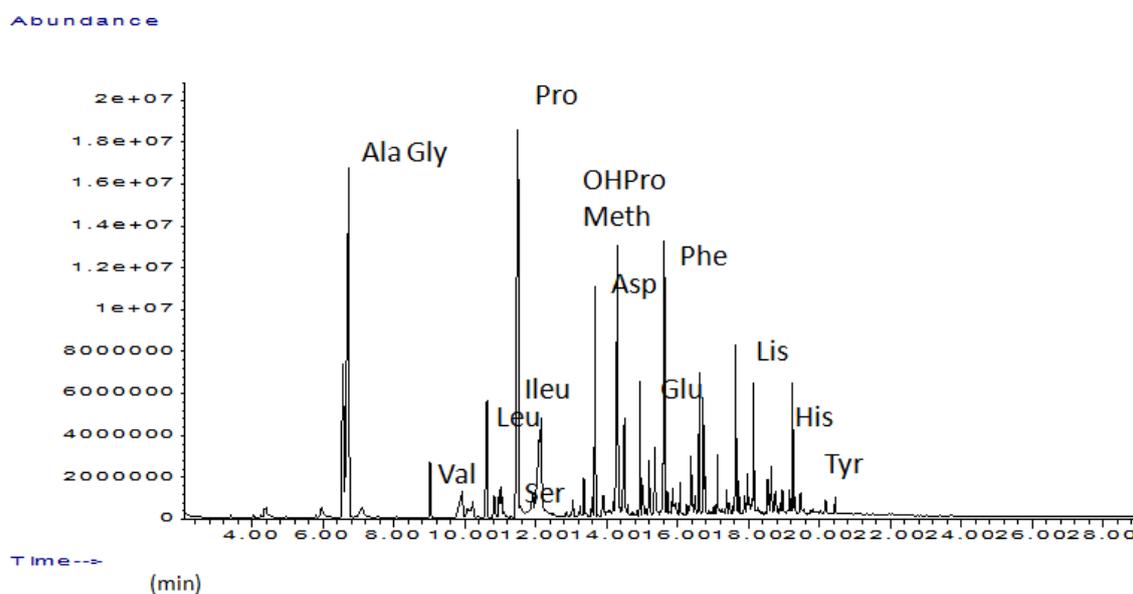


Figura 149. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra DM. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico; OHPro:

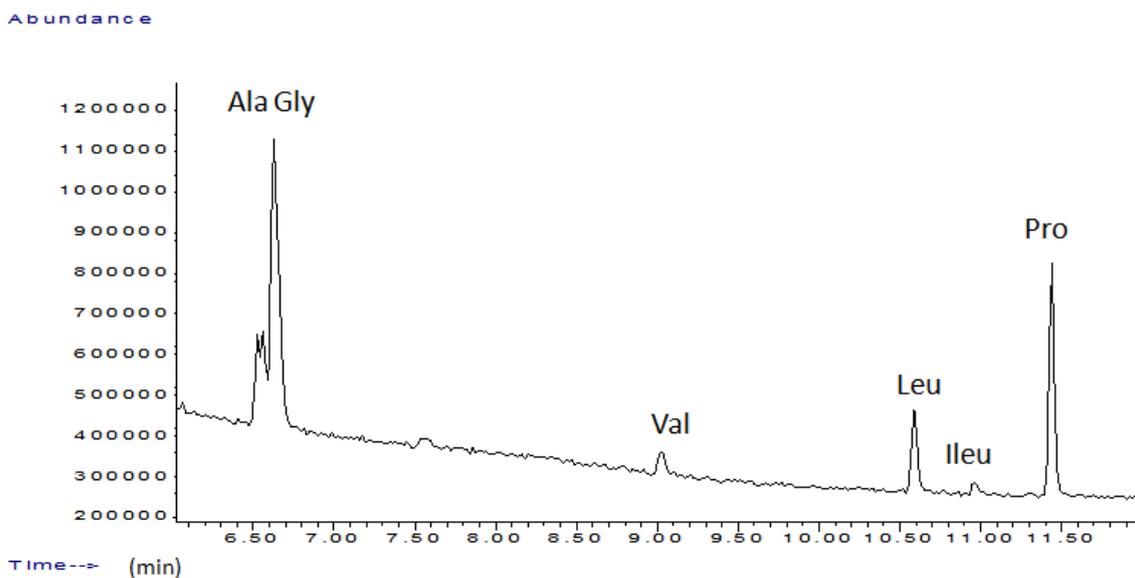


Figura 150. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra CM. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico: OHPr

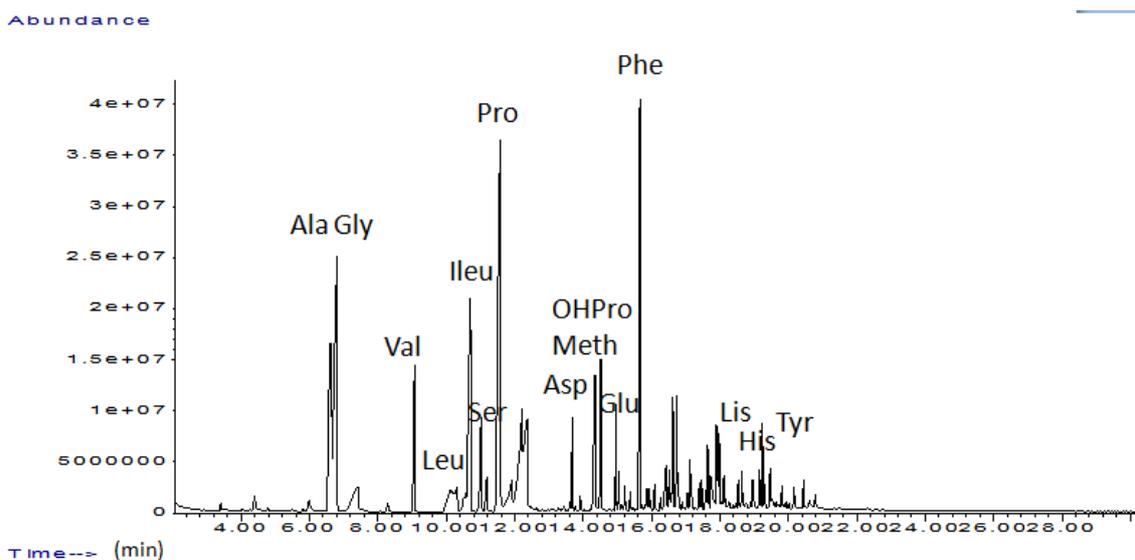


Figura 151. Cromatograma obtenido en la fracción hidrosoluble de la muestra DV. Ala: alanina; Gly: glicina; Val: valina; Leu: leucina; Ileu: isoleucina; Pro: prolina; Asp: A. aspártico: OH

La Tabla 15 resume los valores de composición relativa de amino ácidos obtenidos a partir de la hidrólisis de la materia orgánica aun presente en las muestras de defensas arqueológica, moderna y en la muestra de referencia de hueso bovino (razón de áreas de pico cromatográfico relativo a la alanina).

Tabla 15. Razón de áreas de pico cromatográfico relativo a la alanina correspondiente al conjunto de amino ácidos obtenidos a partir de la hidrólisis de la materia orgánica aun presente en las muestras de defensas arqueológica, moderno y en la muestra de referencia de hueso bovino. DA: dentina arqueológica; CA: *cementum* arqueológico; DM: dentina moderna; CM: *cementum* moderno; CV: hueso bovino

	<u>t_{ret}</u> (min)	DA	CA	DM	CM	DV
<u>Alanina</u>	6,56	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Glicina	6,73	1,76	1,97	2,72	2,33	1,30
<u>Valina</u>	9,02	0,24	0,26	0,21	0,17	0,38
A.						
<u>Piroglutámico</u>	10,08	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00
Leucina	10,62	0,04	0,28	0,57	0,53	0,89
Isoleucina	10,96	0,27	0,38	0,14	0,11	0,28
<u>Prolina</u>	11,49	0,89	0,79	3,71	1,29	1,81
A. <u>Aspártico</u>	13,68	0,03	0,02	0,78	0,01	0,13
<u>Hidroxiprolina</u>	14,31	.	0,39	1,46	.	0,39
<u>Metionina</u>	14,5	.	.	0,49	.	0,25
A. <u>Glutámico</u>	14,94	.	.	0,32	.	0,15
<u>Fenilalanina</u>	15,62	0,02	0,02	0,76	0,01	0,88
Lisina	18,13	.	.	0,36	.	0,05
<u>Histidina</u>	18,53	.	.	0,17	.	0,06
Tirosina	19,24	.	.	0,32	.	0,12

A partir de la matriz de datos obtenida a partir de la composición en aminoácidos del conjunto de muestras de defensas estudiadas, mostrada en la Tabla 15 se ha llevado a cabo un análisis por componentes principales (PCA) para establecer el nivel de disimilitud existente entre los diferentes materiales proteicos en estudio. La Figura 152 muestra los resultados obtenidos. La primera componente PC1 contribuye con el 62%

de la varianza y, como se observa en la Figura 153 y está relacionada principalmente con el contenido relativo en los amino ácidos glicina, prolina, alanina, fenilalanina e isoleucina. La componente PC2 contribuye con el 30% de la varianza y está relacionada con el contenido relativo de los amino ácidos glicina, prolina e isoleucina. Se observa que la dentina de la defensa moderna exhibe una composición en materia proteica claramente separada de los correspondientes al hueso bovino. La materia orgánica proteica presente en la dentina y *cementum* de la defensa arqueológica muestra una composición notablemente diferente a la de la dentina del espécimen moderno y al colágeno y materia orgánica constituyente de hueso bovino, analizado inmediatamente *postmortem*. Este resultado está en buen acuerdo con los datos proporcionados por los espectros IR que mostraban una transformación notable en la estructura secundaria de las muestras arqueológicas con respecto a las muestras modernas asociada a la transformación de la materia colagenosa en gelatina mucho más soluble. Es de destacar, asimismo, la diferencia en la composición del material proteico presente en el hueso bovino y en el marfil moderno, lo cual se atribuye, por una parte, a que se trata de especies animales diferentes y por otro lado a que el marfil moderno ya puede haber desarrollado procesos de degradación *postmortem* durante un cierto período de tiempo que podrían haber afectado su composición.

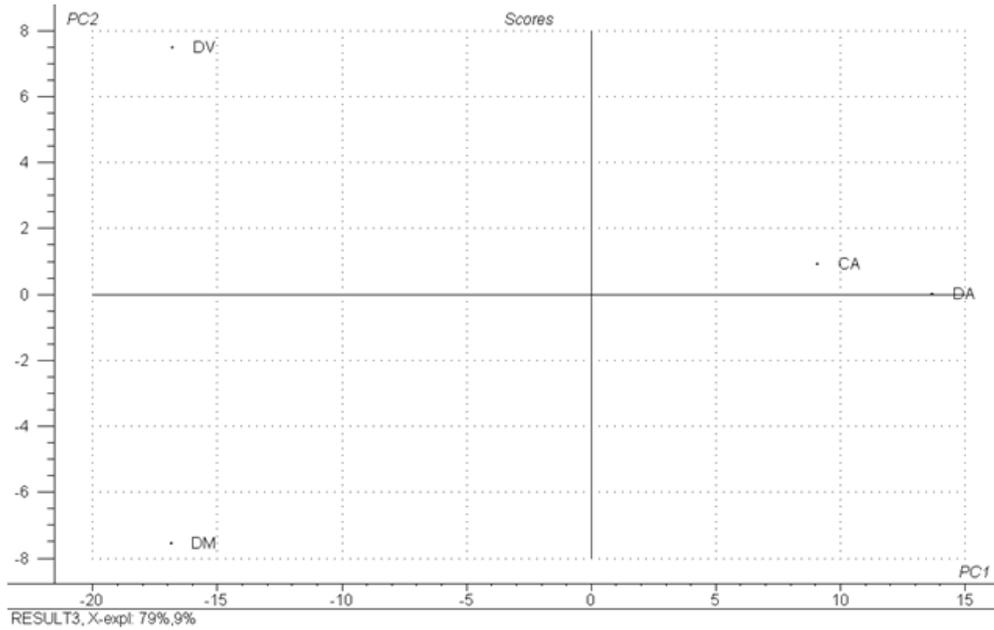


Figura 152. Diagrama de componentes principales obtenido a partir de los valores de composición de los amino ácidos identificados en el conjunto de muestras de marfil estudiadas (% calculados a partir de los valores de área de pico cromatográfico normalizados)

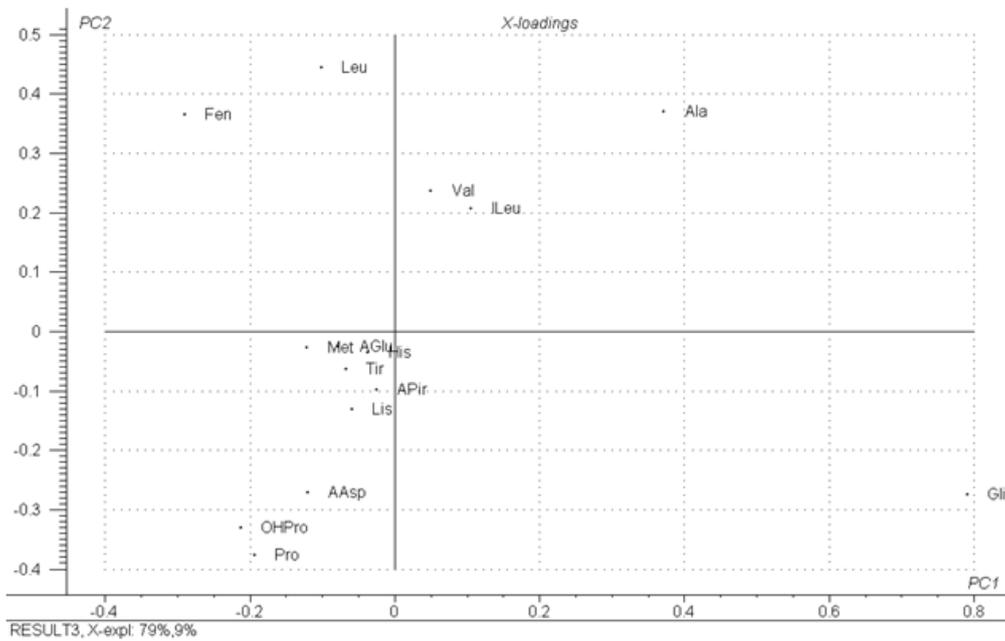


Figura 153. Diagrama de componentes principales mostrando el diferente nivel de contribución de cada uno de los amino ácidos en el proceso de discriminación

En la bibliografía se ha descrito que el colágeno y, en general, la materia orgánica integrada en huesos y defensa puede degradarse vía hidrólisis o por ataque microbiológico (Collins et al., 2002). También se ha observado que en los materiales óseos enterrados hay una mayor tendencia a la degradación del colágeno que a la degradación de los materiales proteicos no colagenosos, los cuales se preservan mejor en estos contextos de enterramiento (Hare-Orgaic, 1980; Masters, 1987). Este proceso de degradación selectiva se evidencia analíticamente por el enriquecimiento en amino ácidos de carácter ácido (a. aspártico y a. glutámico) de que experimenta la materia orgánica remanente en el hueso (defensa) resultado de la degradación preferencial del colágeno. Comparando los valores de composición listados en la Tabla 15 se observa que, mientras que en la muestra de dentina arqueológica se ha encontrado ácido aspártico en baja concentración, este amino ácido está casi ausente en la muestra de *cementum*. Este resultado sugiere que en la dentina de la defensa arqueológica ha habido un enriquecimiento en material proteico no colagenoso mientras que en el *cementum*, el colágeno se ha preservado un poco mejor. La pérdida selectiva de otros amino ácidos tales como lisina, histidina y tirosina que se observa en las muestras arqueológicas ha sido descrita en materiales proteicos en contacto con matrices inorgánicas tales como los aglutinantes de pinturas (Karpowicz, 1981).

5.2.5.2. Fracción soluble en disolventes orgánicos

Las Figuras 154 a 158 muestran los cromatogramas del extracto clorofórmico obtenido de las muestras de defensas arqueológica, moderna y de la muestra de referencia de hueso bovino. Junto con los compuestos proteicos se identifica una pequeña proporción de ácidos grasos que formarían parte del material no colagenoso presente en la defensa. Como se indica en la tabla 16, los compuestos más significativos identificados son los ácidos grasos de cadena larga palmítico (C16:0), oléico (C18:1) y esteárico (C18:0) constituyentes principales de los triglicéridos presentes en grasas animales (Evershed et al., 1995; Spangenberg et al., 2006; Maier et al., 2007; Vázquez et al., 2008; Doménech-Carbó et al., 2010). Se identifican, asimismo, monoglicéridos del a. palmítico y oléico, los dos ácidos grasos más abundantes en las muestras

analizadas. El éster formado por a. oleico y el esteroil colesterol también ha sido identificado, no solo en el material de referencia (DV), sino en ambas capas de la defensa moderna y en la capa interna (DA) de defensa arqueológica.

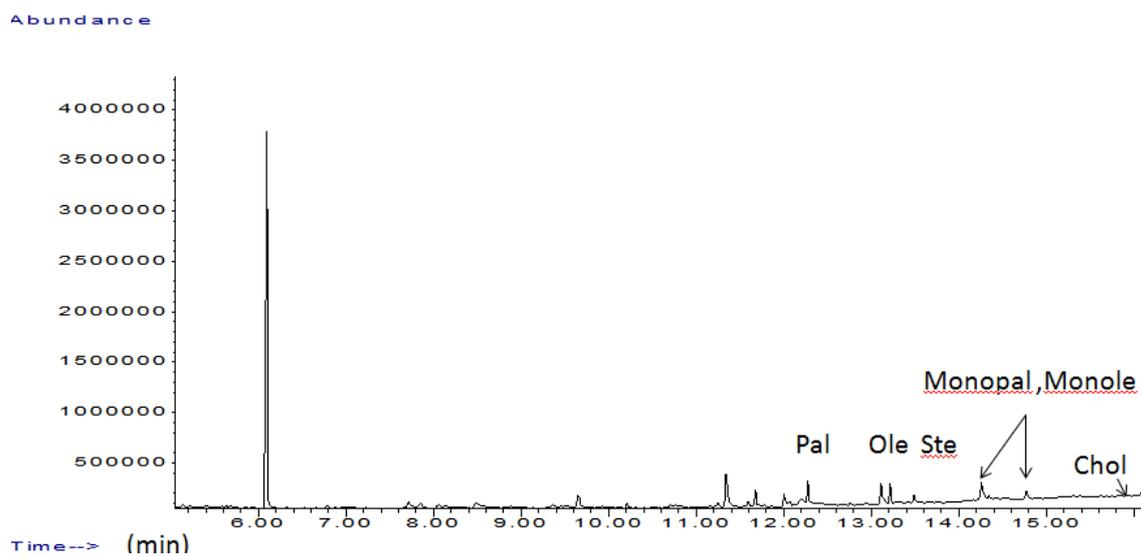


Figura 154. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra DA. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: Monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Chol: oleato de colestilo

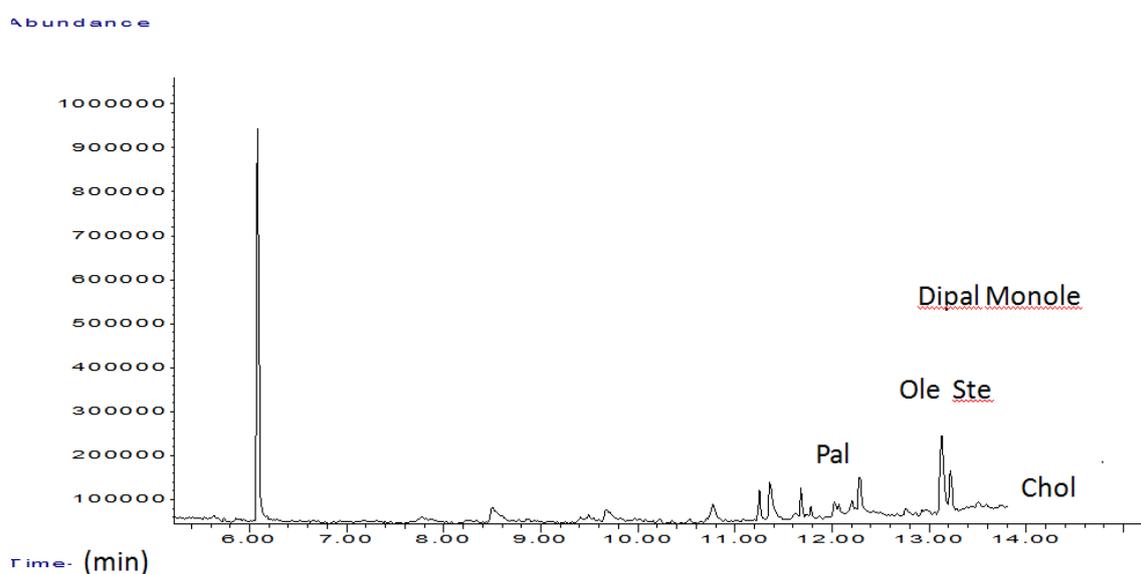


Figura 155. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra CA. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: Monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Chol: oleato de colestilo

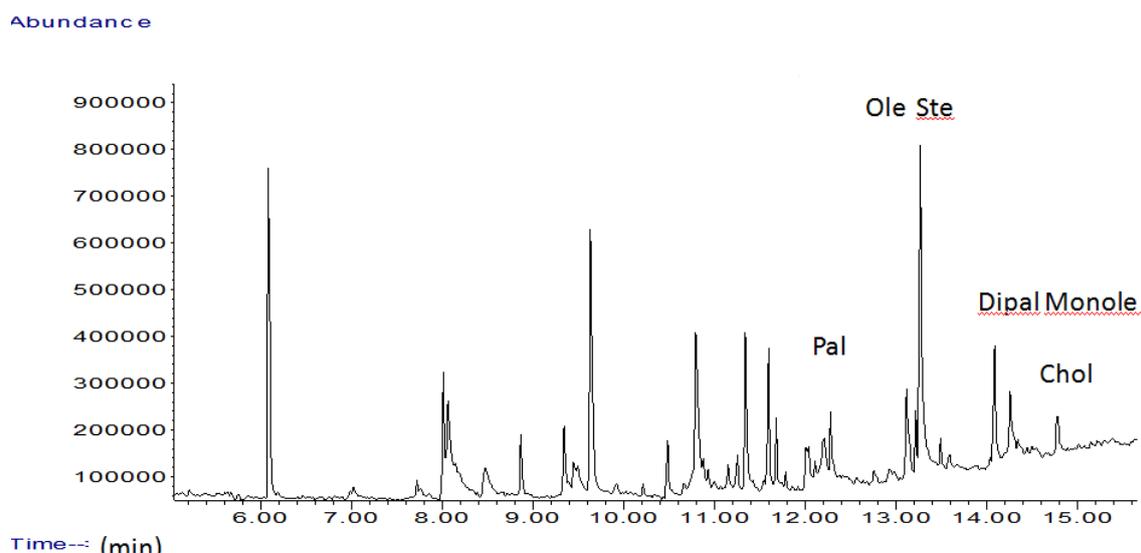


Figura 156. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra DM. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Olechol: oleato de colestilo

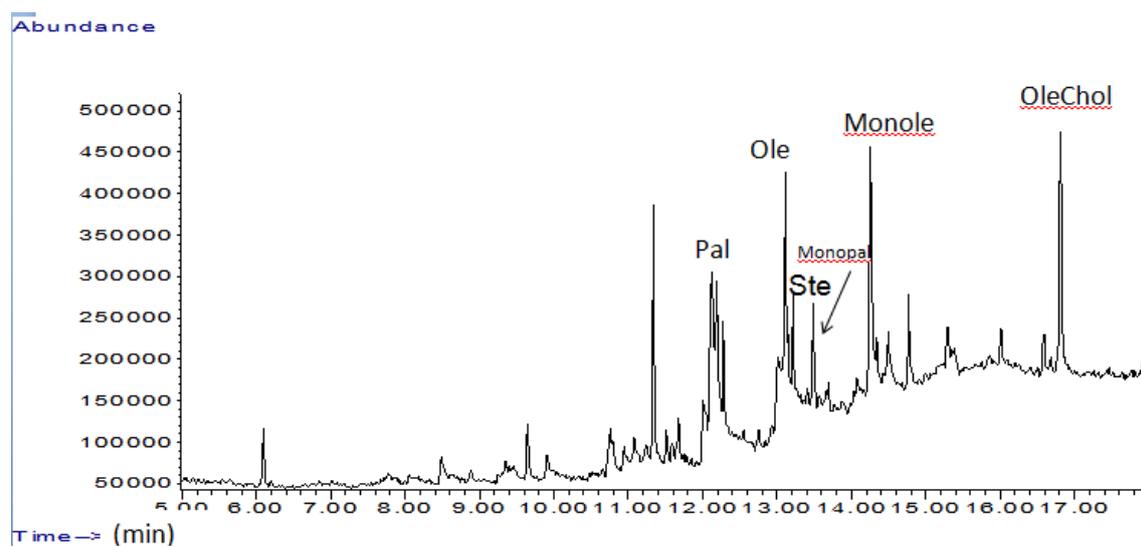


Figura 157. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra CM. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Olechol: oleato de colestilo

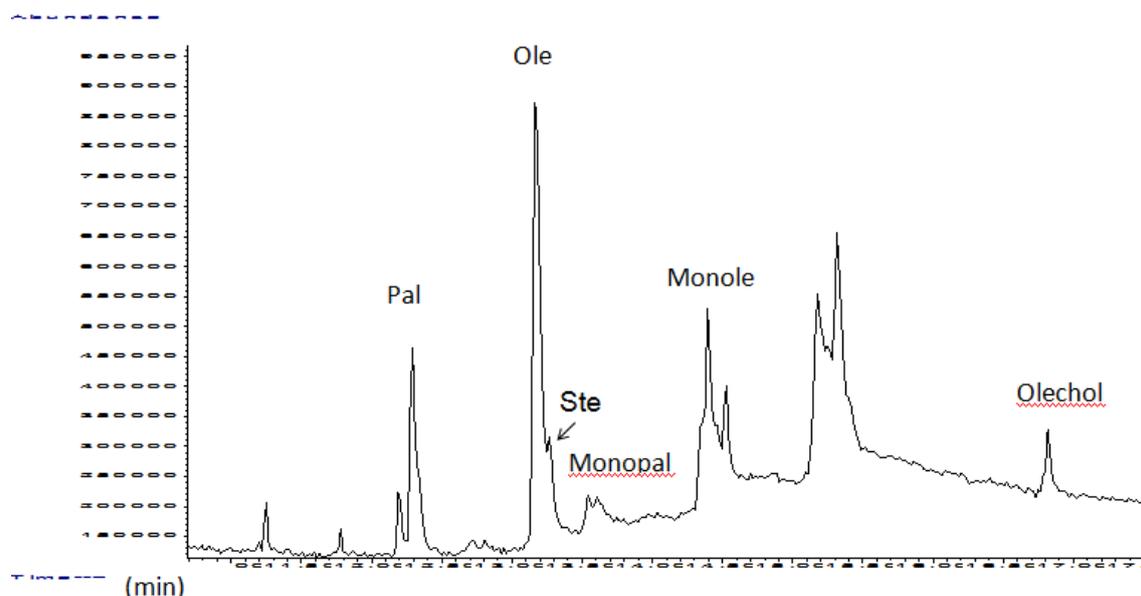


Figura 158. Cromatograma obtenido en la fracción clorofórmica de la muestra DV. Pal: a. palmítico; Ole: a. oleico; Ste: a. esteárico; Monopal: monopalmitato de glicerilo; Monole: monooleato de glicerilo; Olechol: oleato de colestilo

Tabla 16. Porcentaje normalizado de áreas de pico cromatográfico correspondientes al conjunto de compuestos lipídicos identificados en las defensas en estudio y en hueso bovino utilizado como material de referencia de colágeno fresco

Compuesto	t_{ret} (min)	Contenido (%)			
		CA	DA	DM	DV
A. Palmítico	12,27	23,6	16,6	9,4	16,7
A. Oleico	13,13	57,9	34,7	52,6	41,4
A. <u>Esteárico</u>	13,21	18,5	18,4	16,6	5,5
<u>Palmitato de glicerilo</u>	13,48	0,0	11,5	3,2	9,2
<u>Oleato de glicerilo</u>	14,25	0,0	9,8	14,2	23,2
<u>Oleato de colestilo</u>	16,81	0,0	9,0	4,0	4,0

La mayor proporción de ácido oleico que de ácido palmítico y esteárico que presentan las muestras arqueológicas pone de manifiesto que los procesos oxidativos en el ambiente anóxico del sitio submarino han sido escasos. La presencia de

monoacilglicerol es característica de la materia orgánica presente en marfil y huesos como se pone de manifiesto por su identificación también en los materiales de referencia modernos.

La identificación de oleato de colestilo tanto en la defensa moderna como en la arqueológica y en el hueso bovino, de acuerdo con Evershed et al., (1995), es indicativa de una serie de procesos *postmortem* asociados a precipitación de sangre que han tenido lugar en todos estos materiales. Cabe señalar que este compuesto, probablemente se ha mantenido presente en la defensa arqueológica conservada en el ambiente marino gracias a su hidrofobicidad.

5.2.6. Conclusiones

El estudio analítico llevado a cabo ha permitido obtener información acerca del estado de conservación del fragmento de defensa arqueológica estudiada, pudiéndose establecer las siguientes conclusiones:

- La medición de las figuras formadas por las líneas de Schreger ha permitido establecer que el fragmento de defensa estudiada exhibe aspectos anatómicos muy similares a éstos establecidos para especies de proboscídeos modernos o extantes.
- Se ha identificado un número de elementos metálicos presentes en la sección de defensa arqueológica, preferentemente en el *cementum*, que se asocian a procesos de difusión en el entorno marino de elementos metálicos procedentes de objetos adyacentes o transportados en el pecio hundido tales como Fe, Cu, Pb Sn y Ag y otros tales como F, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sr, V, Ni, Cd y Zn asociados a minerales integrantes del lecho marino, especies iónicas disueltas y a residuos procedentes de vertidos. Estos elementos habrían reemplazado iones presentes en la estructura de hidroxiapatito o, como en el caso del hierro, habrían precipitado formando inclusiones microcristalinas de pirita que ocupan las fisuras y los intersticios de la matriz apatítica.

- Se ha caracterizado el índice de cristalinidad y el grado de maduración de la matriz hidroxiapatítica de la defensa arqueológica mediante la combinación de resultados proporcionados por SEM-EDX, espectroscopía FTIR y XRD. Los datos facilitados por este conjunto de técnicas sugieren que el *cementum* arqueológico exhibe un más alto grado de cristalinidad mientras que la dentina arqueológica posee una cristalinidad menor que el anterior, la cual está asociada a un mayor contenido en iones carbonato que reemplazarían a los iones fosfato en la estructura ideal de hidroxiapatito. La comparación de las muestras arqueológicas con las muestras modernas evidencia asimismo que éstas últimas poseen una madurez inferior a las arqueológicas, la cual se evidencia por la mayor diversificación de las especies apatíticas y no apatíticas observada en el espectro IR y por el más bajo valor de la razón Ca/P.

- Se ha caracterizado el contenido relativo en materia orgánica por espectroscopía FTIR, el cual, en las muestras arqueológicas, es muy inferior al hallado en las muestras modernas. Este mayor contenido en materia orgánica se correlaciona bien con el menor grado de madurez exhibido por la matriz de hidroxiapatito en las muestras de la defensa moderna.

- Se ha identificado cambios apreciables en las estructuras primaria (composición relativa en amino ácidos) y secundaria (conformación) de la materia orgánica colagenosa presente en las defensas. Las modificaciones en la estructura primaria sugieren que en la dentina de la defensa arqueológica ha habido un enriquecimiento en material proteico no colagenoso mientras que en el *cementum* el colágeno se ha preservado un poco mejor. Por otra parte, los cambios conformacionales observados en la defensa arqueológica indican que parte del colágeno se ha transformado en gelatina más soluble, lo cual ha promovido la pérdida de materia orgánica en la defensa arqueológica.

- Se ha identificado materia orgánica lipídica integrada por ácidos grasos de cadena larga, diacilgliceroles y oleato de colestilo. La abundante presencia de ácido oleico es

consistente con el medio anóxico proporcionado por el entorno submarino en el que se ha conservado la defensa. La identificación de oleato de colestilo es un buen indicador de la existencia de procesos *postmortem* de precipitación de sangre.

Capítulo 6 Caracterización de sedimentos del sitio de Bajo de la Campana

6.1. Materiales y métodos

6.1.1. Instrumentación

6.1.1.1. Espectrofotometría

Con el objetivo de determinar el contenido de sales solubles en las muestras de sedimentos, se llevó a cabo un test fotométrico para la cuantificación de aniones cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}), empleando un Fotómetro *Spectroquant Nova 60* (Merck) (test de Cl^- 1.14897.0001 con un intervalo de detección entre 2.5-250 mg/l, test de NO_3^- con un intervalo de detección entre 10-500 mg/l y test de SO_4^{2-} 1.14791.0001 con un intervalo de detección entre 25-300 mg/l).

6.1.1.2. Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM)

Se ha utilizado un microscopio *Zeiss* modelo ULTRA 55 operando con un sistema de microanálisis de rayos X *Oxford-X Max* controlado por un software *Inca*. Voltaje: 20 kV, distancia de trabajo 6,3 mm. Las muestras fueron recubiertas con carbono.

6.1.1.3. Espectroscopía FTIR

Ver sección 5.1.1.2

6.1.2. Descripción de las muestras analizadas

Las muestras de sedimento analizadas proceden del interior de la cavidad pulpar de dos defensas del Bajo de la Campana, con números de inventario SJBC_10_1925 y SJBC_10_1961.

En adelante, llamaremos A al sedimento de la defensa SJBC_10_1961 y B al sedimento de la defensa SJBC_10_1925 (Figuras 159 y 160).



Figura 159. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1925 y reserva de sedimentos en el momento de su llegada al laboratorio del museo (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 160. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1961 y reserva de sedimentos en el momento de su llegada al laboratorio del museo (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Las defensas proceden de la campaña de excavación sistemática de 2010 en el Bajo de la Campana. Se trata de dos defensas con estados de conservación diferentes, la defensa SJBC_10_1925 ha permanecido completamente enterrada, mientras que SJBC_10_1961 ha estado parcialmente expuesta. El sedimento se encontraba bien compactado ocupando el interior de la cavidad pulpar. A su llegada al laboratorio se extrajeron para proceder a su secado y posterior caracterización.

Las defensas fueron recuperadas de dos zonas diferentes del área de trabajo, F7 en el caso de la defensa SJBC_10_1925, algo alejado de la grieta que recorre verticalmente el Bajo hasta su base, en la que no destaca la presencia de objetos adyacentes. Sin embargo, la defensa SJBC_10_1961 se localizó en el sector G1, muy próxima a la grieta del Bajo y rodeada de galena y lingotes de cobre y estaño del cargamento del pecio.

6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Caracterización morfológica

Los sedimentos presentan una tonalidad pardo-marrón y están constituidas por partículas de talla inferior a los 2 mm tal como se muestra en las Figuras 161 y 162 correspondientes a las muestras A y B, respectivamente. Se identifican entre las partículas restos de caparzones de especies marinas, probablemente corales, moluscos, etc. característicos de este ecosistema marino. En dichas imágenes se identifica agregados de pirita framboidal (Figura 163) que se habrían formado en el entorno anóxico de este fondo marino.

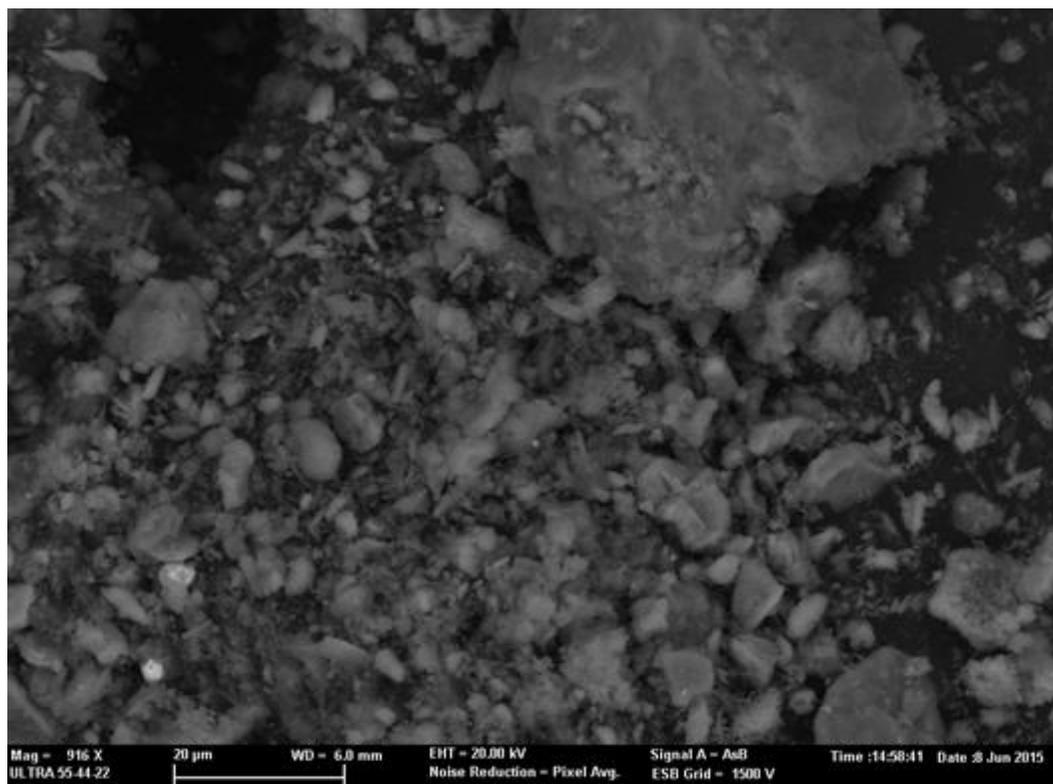


Figura 161. Imagen en electrones retrodispersados del sedimento A

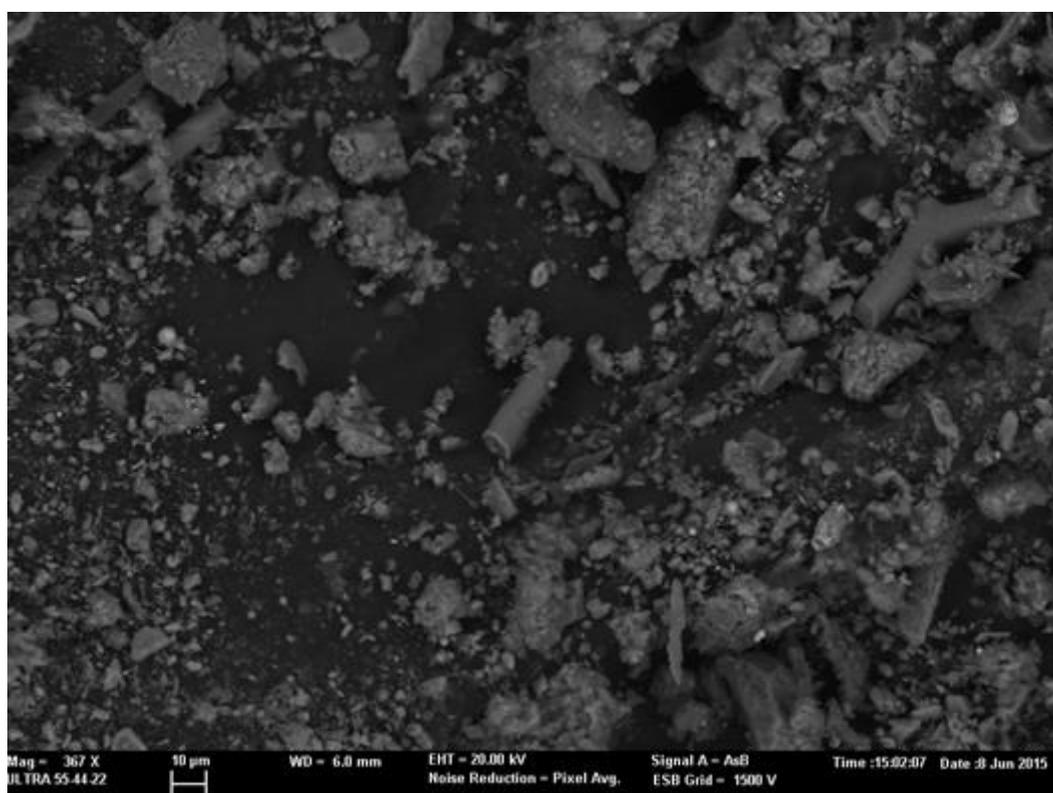


Figura 162. Imagen en electrones retrodispersados del sedimento B

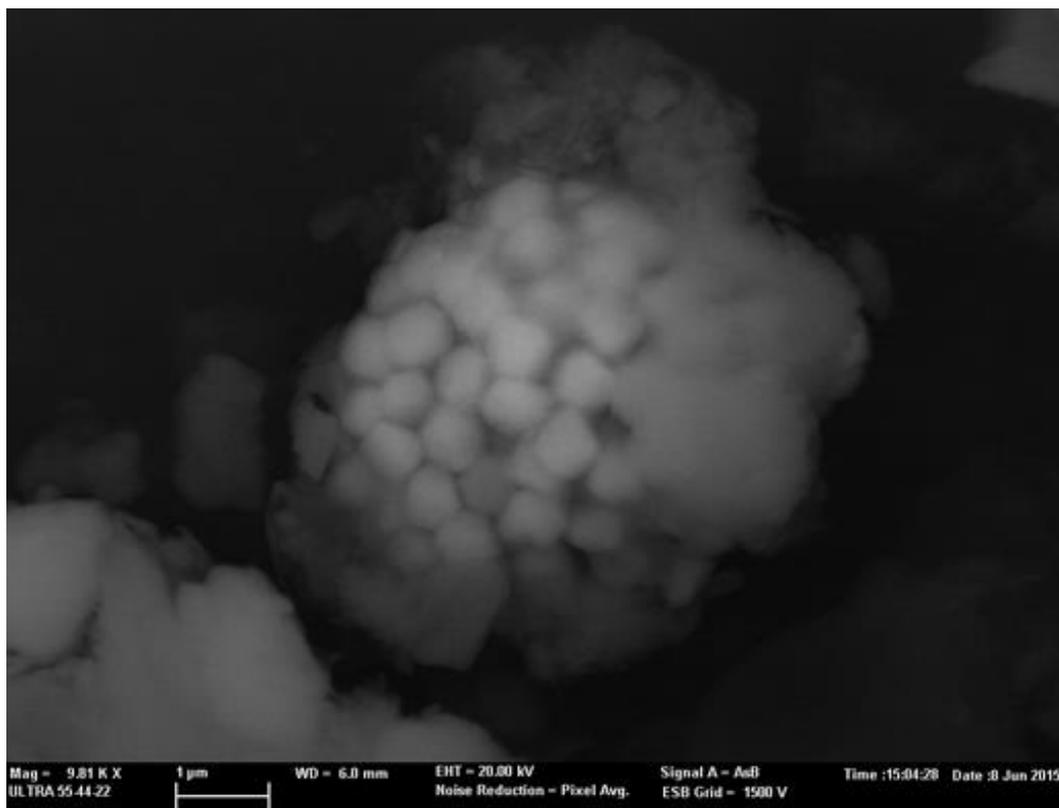


Figura 163. Imagen en electrones retrodispersados de partícula de pirita framboidal hallada en el sediento A

6.2.2. Composición química

El análisis mediante FESEM-EDX ha permitido caracterizar la composición química de ambas muestras de sedimentos, la cual se resume en la Tabla 17. Se observa que ambas muestras poseen un elevado contenido en sílice y en óxido de calcio manteniéndose el resto de elementos como componentes minoritarios por debajo del 10%. Esta composición elemental es consistente con la composición mineralógica obtenida mediante espectroscopía FTIR (Figuras 164 y 165), la cual se resume en la Tabla 18 y muestra la presencia mayoritaria de calcita, cuarzo y minerales silíceos.

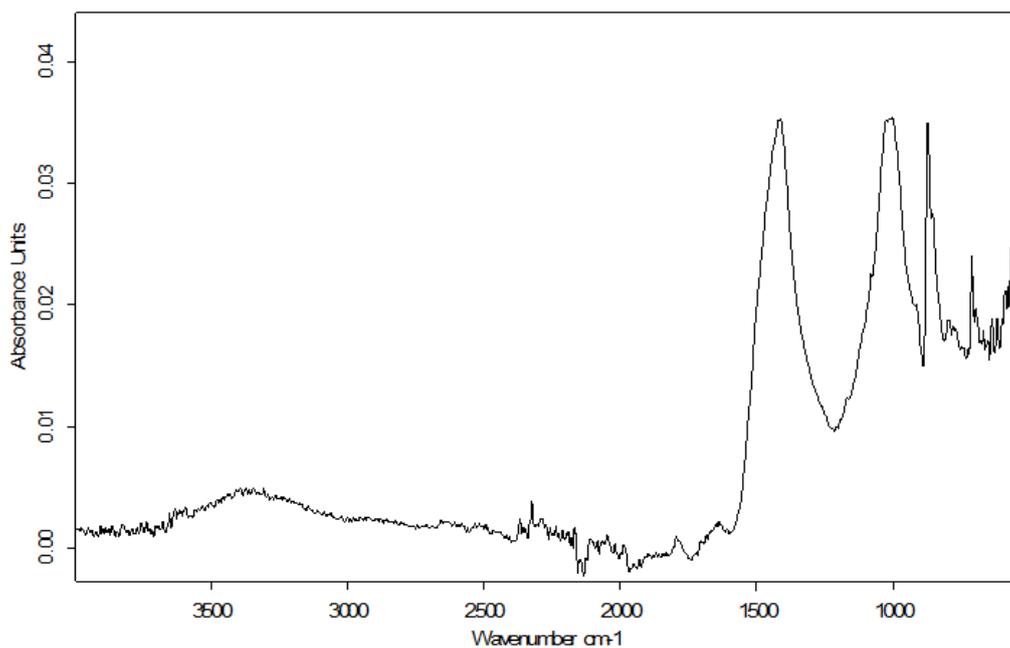


Figura 164. Espectro IR del sedimento A

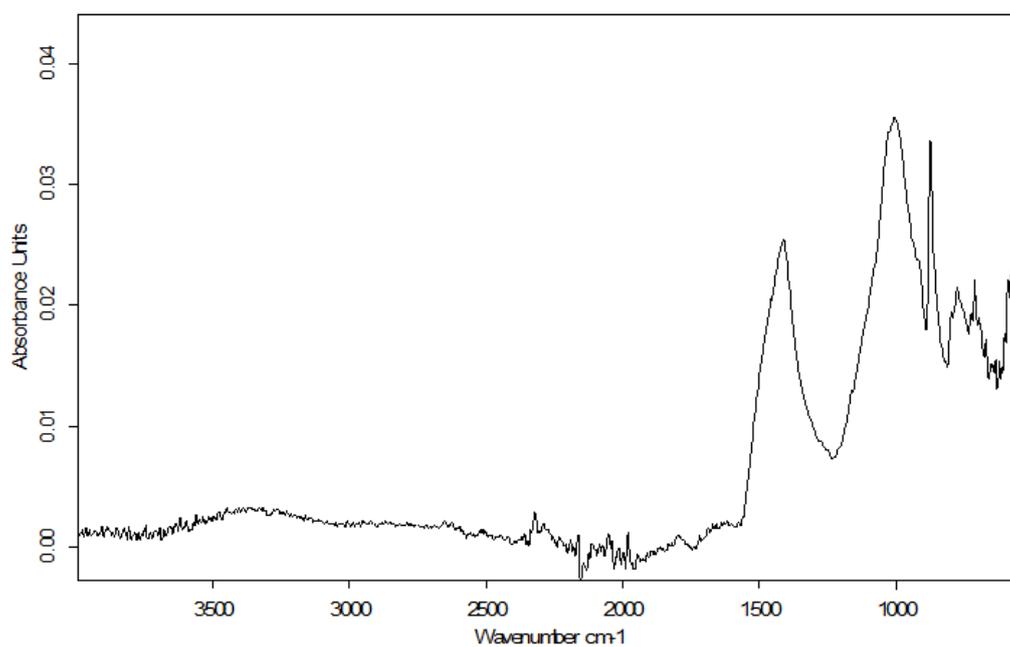


Figura 165. Espectro IR del sedimento B

La caracterización de los sedimentos se completa con el análisis espectrofotométrico que permite conocer el contenido en especies aniónicas asociadas a sales solubles. Los valores obtenidos, que se muestran en la Tabla 19, ponen de manifiesto, de forma

consistente a la composición elemental, un contenido mayor en sulfatos, mucho menor en cloruros y un contenido mucho más bajo en nitratos.

Tabla 17. Composición química de los sedimentos del fondo marino de Bajo de la Campana

FESEM-EDX		
<u>Componente</u>	Composición química (% peso de óxidos)	
	A	B
<u>MgO</u>	5,5	6,3
Al ₂ O ₃	9,1	7,3
SiO ₂	30,2	32,5
SO ₃	2,5	3,4
K ₂ O	2,1	2,7
<u>CaO</u>	46,1	44,6
<u>FeO</u>	3,1	3,2

Tabla 18. Composición en especies minerales de los sedimentos del fondo marino de Bajo de la Campana

Compuesto	Bandas IR Características (cm ⁻¹)
Calcita	1418, 873, 712
Cuarzo	1082, 1012, 795, 780
Minerales silíceos	1012, 918, 790, 750

Tabla 19. Composición en sales solubles del sedimento A del fondo marino de Bajo de la Campana

MUESTRA	Cl ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (%)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (%)
A	88±5	1,63±0,02	114±8	2,11±0,07	<10	<0,2
B	95±3	1,73±0,03	120±5	2,19±0,06	<10	<0,2

Conclusiones

Los sedimentos del yacimiento del Bajo de la Campana muestran una mineralogía mayoritariamente integrada por calcita, cuarzo y minerales silíceos de carácter detrítico y en buena medida procedente de restos de las partes mineralizadas de organismos marinos. Se identifica como sales solubles acompañantes sulfatos y cloruros alcalinos.

Se observa un cierto número de agregados de pirita framboidal que ponen en evidencia el carácter anóxico del entorno marino del sitio de Bajo de la Campana.

Capítulo 7 Conservación del marfil de procedencia subacuática

7.1. CRITERIOS DEONTOLÓGICOS de CONSERVACIÓN

El patrimonio cultural define la identidad, historia y diversidad de un país, de una comunidad. Su carácter único e irremplazable hace necesario un marco normativo que recoja su definición, su relevancia como documento histórico, científico o manifestación artística y las medidas para su conservación, a través de unos principios y profesionales cualificados que garanticen la calidad y óptimos resultados de las intervenciones.

El conservador-restaurador es el profesional formado y cualificado para la preservación de este patrimonio y su trabajo contribuye a la comprensión de los bienes culturales en toda su dimensión, con el máximo respeto a su integridad física⁷².

La normativa relativa al Patrimonio Cultural en España, tiene como uno de sus principios básicos garantizar su conservación; las Instituciones serán las responsables de su protección, gestión y presentación.

⁷² Recommandations et lignes directrices pour l'adoption de principes communs sur la Conservation-Restauration du Patrimoine Culturel en Europe, 2001

Entre los métodos de gestión y conservación de un yacimiento arqueológico subacuático, relacionados en el Anexo de la Convención de la UNESCO 2001 sobre protección del PCS (Normas 24 y 25), se especifica la necesidad de implementar un programa de conservación, detallado en tiempo y recursos materiales y humanos, que contemple cualquier posible eventualidad, documentado en todas sus fases.

La cualificación y experiencia de los profesionales que intervendrán en estos trabajos, así como la investigación, son requisitos imprescindibles para abordar con garantías la extensión y naturaleza de la conservación de los materiales procedentes de una intervención arqueológica subacuática.

La conservación del PCS se caracteriza por el importante volumen y variedad de materiales que proporciona una excavación, la complejidad de los distintos estados de conservación y la especificidad de sus procedimientos de conservación. Esta situación requiere unos recursos adecuados y unos profesionales especializados, capaces de aportar soluciones ya sea en el yacimiento, como en el laboratorio.

Los conservadores-restauradores, cuya formación y rango de actuación están bien definidos por documentos elaborados por la comunidad profesional internacional⁷³, deben cumplir un código deontológico en su actividad⁷⁴.

Los museos estatales, en base a estos textos, han elaborado documentación propia donde se define el campo de actuación de estos profesionales⁷⁵.

Pero no sólo la profesión y los principios de actuación están definidos, también lo están el grado y la forma de la intervención sobre el patrimonio cultural, para normalizar el criterio de intervención y primar unas estrategias de conservación fundamentadas en la interdisciplinariedad de ciencias y humanidades. Para ello la

73Conservador-restaurador: una definición de la profesión (ICOM-CC, Copenhagen 1984).

74 Code of ethics, European Confederation of Conservator-Restorers Organisations (ECCO), 2003

75 El papel del conservador-restaurador en el museo, grupo de trabajo de la Subdirección General de Museos Estatales del Ministerio de Cultura. Revista MUSEO, 2005

teoría de la conservación ha evolucionado y, en la actualidad, es por sí sola una materia de estudio, objeto de revisión y debate entre los profesionales del patrimonio. Los criterios de intervención han evolucionado a lo largo de la historia; tal y como los conocemos hoy en día están estrechamente vinculados a la evolución de conceptos como Patrimonio, que en el siglo XIX y XX tienen un amplio desarrollo cuando se es cada vez más consciente de la necesidad de ampliar su significado por su vulnerabilidad ante el transcurso del tiempo, los acontecimientos históricos y la propia intervención del hombre.

Por otro lado, la restauración ha dejado de ser un trabajo artesanal; el grado y la forma de intervención están supeditados al estudio científico de la obra, a una reflexión sobre sus aspectos estético, histórico y técnico (González-Varas, 2005).

Si bien la teoría de la restauración se centró, inicialmente, en la rehabilitación monumental y pictórica, con los años se hará extensible al resto de manifestaciones culturales y testimonios históricos.

En el siglo XIX, Ruskin y Violet-Le Duc defendieron distintas formas de entender la restauración, desde la posición más conservadora a la más intervencionista. La restauración científica, postulada inicialmente por Camilo Boito y Gustavo Giovannoni, arraigó profundamente en el siglo XX y no se ha abandonado hasta nuestros días, aún con su natural evolución.

En las últimas décadas del siglo XX la restauración es entendida como parte de un concepto más amplio, el de conservación, en el que existe un enfoque integral y unas estrategias que tienden a minimizar la intervención directa, siempre con el apoyo de las ciencias, la integración de otras disciplinas, historia, arte, arqueología, y la implementación de la preservación del patrimonio cultural en objetivos socioeconómicos.

Con la creación y participación activa de instituciones de carácter técnico-profesional y administrativas a lo largo del siglo XX, la protección del patrimonio tuvo un protagonismo cada vez mayor. Las guerras mundiales pusieron de relieve la vulnerabilidad del patrimonio cultural y la necesidad de abordar su protección de una

forma global, integrando gestión, intervención y acceso al público (Martínez et al., 2008).

Podemos destacar las organizaciones a nivel internacional⁷⁶ para la tutela del patrimonio cultural, que intervinieron de forma muy activa en la redacción de textos y documentos con el objetivo de normalizar las intervenciones de restauración, y afianzar la importancia de la cohesión de los conservadores-restauradores y su objeto de trabajo como profesión interdisciplinar (Pearson, 1987).

Desde la creación en 1965 del *International Council of Monuments and Sites* (ICOMOS) el patrimonio arqueológico pasa a ser una de las materias a debatir y tratar, como lo ha sido el patrimonio arquitectónico y monumental, cuyo presencia en los documentos y cartas ha sido incuestionable hasta mediados del s. XX.

Se ha incrementado el número de los documentos relativos al patrimonio mueble, más concretamente el patrimonio arqueológico, en la *Nueva Carta del Restauo de la Conservación y Restauración de los objetos de arte y cultura* y la *Carta de Pavía* de 1987.

El patrimonio arqueológico, terrestre y subacuático, es recogido en textos como la Carta Internacional para la Gestión del Patrimonio Arqueológico y la Carta Internacional para la protección y gestión del PCS, adoptadas por ICOMOS en 1990 y 1996, con clara voluntad de normalización. En ellas queda definido, se destaca la importancia de su protección y metodologías de actuación para su estudio y difusión, en las que es imprescindible contar con una acción internacional conjunta y coordinada.

76 La Sociedad de Naciones, La Comisión Internacional de Cooperación Intelectual, La Oficina Internacional de Museos y el Instituto de Cooperación Internacional, la Organización de Naciones Unidas (ONU), *United Nations Educational Scientific and Cultural Organization* (UNESCO), *International Institute for the Conservation of Museum Objects* (IIC) y su publicación periódica *Studies in Conservation*, *International Council on Monuments and Sites* (ICOMOS), *International Council of Museums* (ICOM) y en 1966, su comité de conservación, *International Centre for Conservation and Restoration of Objects of Museums* (ICCROM), entre otros.

La conservación preventiva se impone de forma progresiva como estrategia de conservación frente a las intervenciones más invasivas, pero también como fase ineludible en la conservación de los materiales de procedencia arqueológica.

La documentación es muy importante en la conservación del patrimonio, no sólo porque todo lo que está documentado se puede proteger, sino porque la recopilación sistemática de información a lo largo de todo el programa de conservación en una intervención arqueológica nos asegura la trazabilidad y la posibilidad de optimización y mejorar procedimientos y recursos.

El método científico y el apoyo en las ciencias son incuestionables para emprender cualquier actuación sobre un bien cultural; su carácter único e irremplazable y la importancia de la información que nos aportan, determina esta forma de trabajar. Cualquier procedimiento de conservación debe basarse en un conocimiento profundo de los materiales y su grado de alteración, por lo que la investigación es imprescindible para seleccionar y aplicar los tratamientos más adecuados.

Cuando se realiza una intervención de conservación y restauración sobre un bien cultural, el código ético de la conservación-restauración⁷⁷ destaca unas líneas fundamentales que deben ser observadas, como la mínima intervención, la reversibilidad⁷⁸ o la compatibilidad de los tratamientos y productos empleados, entre otros.

Algunos de estos principios son difícilmente alcanzables en la práctica. La reversibilidad de tratamientos y productos, en muchos casos, no es posible porque la composición química de productos naturales o sintéticos cambia con el tiempo y, por lo tanto, su remoción sin daño es muy complicada. La retratabilidad podría ser la alternativa a este concepto, porque teniendo en cuenta este cambio natural en los productos, la alternativa estaría en la posibilidad de una nueva aplicación (Smith, 2003).

⁷⁷ ECCO -European Confederation of Conservator-Restorers' Organizations. Professional Guidelines.

⁷⁸ *Carta de Restauro* (1972), Cesare Brandi

La preservación de un estado original y auténtico del bien cultural debe ser otro principio de actuación, pero los cambios que el tiempo y las condiciones de enterramiento producen sobre los materiales hacen que este principio se entienda de una forma relativa. Las actuaciones irán encaminadas a rehabilitar una forma próxima al original transformado con el tiempo, que garantice su estabilización y se pueda reconocer fácilmente, en el caso de reintegraciones volumétricas o cromáticas.

El significado de todos estos principios no debe abandonarse, pero hay que ser conscientes de que, en la práctica, muchas de estas premisas no pueden realizarse completamente; esto no es incompatible con una actitud y un modo de actuación próxima a estas directrices, en la medida de lo posible. Cada caso requiere una metodología y unas soluciones particulares que contemplen los problemas específicos que presentan, unas estrategias en armonía con estos principios y donde se limite la intervención restauradora en favor de la conservación⁷⁹, y contar con el apoyo de otras disciplinas, las ciencias y las humanidades.

79 Terminología para definir la conservación del patrimonio cultural tangible la XVa Conferencia Triannual, ICOM-CC. Nueva Delhi, 22-26 de septiembre de 2008

[.....] El ICOM-CC adopta los siguientes términos: ‘conservación preventiva’, ‘conservación curativa’ y ‘restauración’, que conjuntamente constituyen la ‘conservación’ del patrimonio cultural tangible. Estos términos se distinguen entre sí por los diferentes objetivos que presentan las ‘medidas y acciones’ que comprenden. Las definiciones de los términos son los siguientes: **Conservación** – Todas aquellas medidas o acciones que tengan como objetivo la salvaguarda del patrimonio cultural tangible, asegurando su accesibilidad a generaciones presentes y futuras. La conservación comprende la conservación preventiva, la conservación curativa y la restauración. Todas estas medidas y acciones deberán respetar el significado y las propiedades físicas del bien cultural en cuestión. **Conservación preventiva**– Todas aquellas medidas y acciones que tengan como objetivo evitar o minimizar futuros deterioros o pérdidas. Se realizan sobre el contexto o el área circundante al bien, o más frecuentemente un grupo de bienes, sin tener en cuenta su edad o condición. Estas medidas y acciones son indirectas – no interfieren con los materiales y las estructuras de los bienes. No modifican su apariencia. **Conservación curativa** – Todas aquellas acciones aplicadas de manera directa sobre un bien o un grupo de bienes culturales que tengan como objetivo detener los procesos dañinos presentes o reforzar su estructura. Estas acciones sólo se realizan cuando los bienes se encuentran en un estado de fragilidad notable o se están deteriorando a un ritmo elevado, por lo que podrían perderse en un tiempo relativamente breve. Estas acciones a veces modifican el aspecto de los bienes. **Restauración** – Todas aquellas acciones aplicadas de manera directa a un bien individual y estable, que tengan como objetivo facilitar su apreciación, comprensión y uso. Estas acciones sólo se realizan cuando el bien ha perdido una parte de su significado o función a través de una alteración o un deterioro pasados. Se basan en el respeto del material original. En la mayoría de los casos, estas acciones modifican el aspecto del bien..... La conservación es

7.2. Estado de la cuestión

La fase de secado es extremadamente crítica para los materiales de procedencia subacuática de naturaleza orgánica, y de naturaleza mixta, como es el caso del marfil. Durante el periodo de enterramiento, estos materiales sufren procesos de deterioro que modifican sus propiedades físico-químicas y mecánicas originales; esta es la razón por la que las tensiones que genera el agua al evaporarse hacen colapsar estas estructuras debilitadas.

Uno de los materiales orgánicos más estudiados es la madera, sobre el que existe una larga trayectoria sobre metodología en conservación y una amplia bibliografía (McKerrell et al., 1972; Pearson, 1987; Kaye et al., 2000; Smith, 2003; Hoffman, 2007; VV.AA, 2009, 2012) . Un entorno subacuático, con unas condiciones de humedad a saturación y anoxia, o por el contrario extremadamente seco, hacen posible que los materiales orgánicos se conserven, a diferencia de otros ambientes de enterramiento. Este es un hecho de extraordinaria importancia para la arqueología subacuática, porque permite documentar y estudiar materiales de naturaleza orgánica en un número muy superior a los procedentes de ambientes terrestres. De entre los hallazgos de procedencia subacuática de esta naturaleza debemos destacar los barcos, el elemento protagonista en las rutas comerciales marítimas en la antigüedad, que han unido pueblos, han permitido el intercambio de culturas, ideas, religiones, con los que hemos podido estudiar la arquitectura naval y la evolución de los sistemas de construcción, y conocer los elementos en ellos contenidos, ya sea como parte del cargamento o de la tripulación.

La madera arqueológica anegada conserva su volumen y dimensiones, fundamentales para poder estudiar el objeto, modo de construcción o elaboración, usos, funciones, datación o procedencia, por lo que es un documento histórico en sí mismo. Sin

compleja y demanda la colaboración de profesionales expertos y cualificados. En particular, cualquier proyecto que implique acciones directas requiere de un conservador-restaurador (ref. a la definición de la profesión del ICOM-CC, Copenhague, 1984, y al código de ética del ICOM).

embargo, no podemos olvidar que el volumen y forma que observamos cuando el objeto está saturado de agua es en realidad una estructura alterada, debilitada y sostenida por el agua que contiene. Los componentes estructurales, principalmente la celulosa, se han perdido por hidrólisis y por la acción de diferentes tipos de macro organismos y microorganismos, entre los factores de alteración más significativos. Esta estructura dañada es incapaz de soportar las tensiones que genera el agua al evaporarse, lo que provoca el colapso del conjunto, y por lo tanto, la pérdida de la integridad del objeto y la información que contiene.

Muchos han sido los métodos empleados en la conservación de madera de procedencia subacuática, cuya investigación y experiencias se remontan al siglo XIX, y se desarrollan a lo largo del siglo XX con el denominador común de aportar un agente consolidante que desplace el agua o permita un proceso de secado sin alterar sus dimensiones originales. Algunos de los métodos han sido la impregnación con alumbre, polisacáridos, melamina formaldehído, monómeros vinílicos y posterior radiación gamma, polietilenglicol⁸⁰ o la plastinación (Godfrey et al., 2012)

Mientras los estudios y experiencias aplicadas sobre la madera arqueológica anegada han sido numerosos, no ha ocurrido lo mismo con el marfil por su limitada presencia en los yacimientos subacuáticos. Son escasos los hallazgos de marfil de procedencia subacuática y los documentados hasta el momento forman parte de cargamentos de barcos que lo transportaban como materia prima:

s. XIV a.C.: Uluburun, Turquía (Bass, 1986; Steffy, 1994; Pulak, 1997; Gestoso Singer, 2007)

s. IX-VIII a.C.: Jinsha, Sichuan, China

s. VII-VI a.C.: Bajo de la Campana, San Javier, Murcia

Anteriores al s. II a.C.: 2 defensas en Río Arade, Portimao, Portugal.

s. V-I a.C.: 1 defensa, Cabo Sardao, Portugal (CARDOSO, 2000).

s. IX d.C.: Tantura B, Israel

80 En adelante PEG

- s. **XVI**: pecio en Oranjemund (Namibia) (Munuera Navarro, 2013)
- s. **XVII**: Vergulde Draeck (Ledge Point, Western Australia) (Green, 1977), Pecio en Goa (India) (Tripathi y Sundaresh, 2006, 2007), IDM3 (Mozambique), T7a35f-5 (Inglaterra) (Kingsley, 2009)
- s. **XVIII**: Les Poulins (Francia) (Nolwenn, 2004) (Figura 167), BH_001 Faial (Portugal) (Bettencourt y Carvalho, 2011) (Figura 168), Zeewijck (Australia) (Ingelman-Sundberg, 1978), Risdam (Malasia), Fredensborg (Noruega) (Webster, 2008) (Figura 166), Henrietta Marie (Estados Unidos)
- s. **XIX**: SS Great Liverpool (España), Child Harold (Sudáfrica)



Figura 166. Extracción de defensas de elefante de la fragata Fredensborg del s.XVIII. Tromøy, Noruega (Delgado, 1997, p. 165)



Figura 167. Recuperación de las defensas del yacimiento de *Les Poulins* s. XVIII (Albéric, 2014, p. 83, Fig. 35b)



Figura 168. Recuperación de las defensas del yacimiento Baia da Horta s. XVIII (Bettencourt y Carvalho, 2010, p. 147, Fig. 6)

El estudio del marfil, desde el punto de vista físico-químico, ha experimentado un creciente interés en las últimas décadas y ello se refleja en la bibliografía generada que nos ha permitido comprender aspectos como su formación y estructura (Raubenheimer, 2000; Palombo y Villa, 2001; Shoshani et al., 2001; Cui et al., 2007; Jantou et al., 2010; Locke, 2008, Virág, 2012; Turner-Walker y Yan Xu, 2014), aunque las investigaciones continúan

Como ya hemos descrito, el marfil es un material de origen orgánico, mixto en su composición (orgánica-inorgánica), afectado en ambas fracciones por un entorno subacuático, el medio marino. El grado de alteración es doble, sus propiedades direccionales (anisotropía) hacen que el deterioro no sea uniforme, su comportamiento es impredecible y es extremadamente denso para ser impregnado (Godfrey et al., 2012). Otro de los problemas más graves es la presencia de compuestos reducidos de azufre, la dificultad en establecer la cantidad presente, su extensión, pero sobre todo, su inestabilidad y el impacto negativo en la conservación del marfil. Su eliminación o inhibición sigue siendo objeto de investigación y ningún tratamiento ha logrado solucionar estos problemas.

Por todo lo que hemos expuesto, la conservación del marfil arqueológico de procedencia subacuática es compleja y las escasas referencias sobre procedimientos, principalmente de secado, se basan en las experiencias sobre otros materiales anegados, orgánicos e inorgánicos, con resultados desiguales.

7.3. Requisitos de los tratamientos de conservación del marfil de procedencia subacuática

La conservación de los bienes culturales requiere un conocimiento profundo del material con el que trabajamos y su grado de deterioro. Las diferentes técnicas analíticas a nuestro alcance nos permiten caracterizar las alteraciones que presenta el marfil y, de esta manera, definir los problemas que debemos resolver.

El agua que satura e impregna un material degradado, ejerce de elemento sustentante y de cohesión por los enlaces que se establecen tanto a nivel molecular⁸¹ como físicamente⁸². El secado ejerce un estrés que un marfil deteriorado no puede soportar y colapsa de forma irreversible. Por esta razón, los tratamientos de conservación deben alcanzar, como objetivo prioritario, la estabilidad dimensional durante y después de la fase de secado que, como sabemos, es la más crítica en un material degradado, orgánico o mixto como el marfil arqueológico de procedencia subacuática.

Respecto a los componentes incorporados del medio subacuático o neoformados durante la diagénesis, algunos son inestables y en un ambiente aéreo, las nuevas condiciones ambientales⁸³ pueden hacer que evolucionen hacia compuestos que deterioren el marfil químicamente, la acidificación por la oxidación del FeS₂⁸⁴ o físicamente, por el aumento de volumen de compuestos oxidados o sales solubles cristalizadas que provocan la separación y pérdida de estratos. Ante esta situación, las posibles soluciones serían la eliminación de estos productos o su inhibición-estabilización.

En caso de que se incorporen productos nuevos con los tratamientos de conservación para aportar resistencia mecánica, estos deberán ser compatibles con el marfil y con estos compuestos incorporados o neoformados, si no se puedan eliminar. Por otro lado, en el caso de que se utilicen agentes consolidantes deberán poseer determinadas propiedades físicas y químicas que nos garanticen la efectividad del mismo, como la capacidad de penetración y difusión del producto para que alcance todo el volumen de la pieza de una forma homogénea, aportar la suficiente resistencia mecánica que permita ser manipulado sin causar daños, que sea retratable, inocuo en su uso y

81 Enlaces por puente de hidrógeno

82 Agua libre, agua ligada

83 Presencia de luz, oxígeno, contaminantes atmosféricos, temperatura y humedad relativa variables.

84 Existen proyectos de investigación para la eliminación de los compuestos elementales de azufre y pirita, como la desarrollada en 2008 por Arc NucléArt, Grenoble, *Traitement des objets contenant du soufre, PrévArch*, mediante oxidantes, bacterias sulfo-oxidantes y posterior extracción de los sulfatos solubles por electroforesis.

manipulación, para las personas y para el medio, y en lo posible, no necesitar unas instalaciones y procedimientos complejos.

Ante la falta de soluciones para estos problemas, la investigación es la única vía que nos permitirá tomar las decisiones de metodología y procedimientos que se ajusten a las necesidades que tenemos, grado de intervención, compatibilidad, retratabilidad y bondad del tratamiento.

7.4. Revisión de tratamientos sobre marfil de procedencia subacuática.

La bibliografía sobre conservación de marfil de procedencia subacuática no es abundante, debido a los escasos hallazgos documentados, como ya hemos señalado, y se suele incluir en el grupo genérico de materiales óseos, junto con hueso y asta, llamados frecuentemente *Bone and related materials*, o bien *Other than Wood* por el grupo de trabajo *Waterlogged Organic Archaeological Materials, WOAM, de ICOM-CC*.

En las primeras publicaciones que abordan el tema de la conservación de marfil anegado se hace referencia a los tratamientos de forma genérica, trasladando una secuencia de fases de intervención similar a la que se hace para otros materiales de procedencia subacuática⁸⁵. La descripción de fases comienza con la recepción de las piezas en el laboratorio, pero no existen indicaciones sobre las fases previas de recuperación y traslado. Tampoco encontramos referencias sobre la caracterización previa, lo cual es de vital importancia para una mejor comprensión de los procesos de deterioro. Sólo a partir de las publicaciones de Ian Godfrey en 2002 tenemos este tipo de análisis preliminares (Godfrey et al. 2002, 2006, 2012).

85 En las publicaciones se describe una secuencia estándar de tratamientos, limpieza, desalación, consolidación y secado, y en ocasiones, se hace referencia a unas condiciones básicas de conservación preventiva (Jenssen, 1987, Cronyn, 1990, Hamilton, 2000)

7.4.1. Los procesos de limpieza

La bibliografía consultada refiere metodologías y productos empleados para la limpieza de restos de sedimento o materia orgánica en marfil, básicamente por medios mecánicos, con posibilidad de usar jabones o disolventes para mejorar su eficacia.

Respecto a las sales insolubles, principalmente CaCO_3 , se recomiendan los procedimientos mecánicos y el uso puntual de ácidos en bajas proporciones⁸⁶ de forma muy controlada (Hamilton, 2000).

Existen algunas experiencias sobre la eliminación química de manchas de hierro sobre marfil anegado con ácidos orgánicos y agentes complejantes no selectivos⁸⁷, algunos con limitada efectividad⁸⁸ o, por el contrario, buenos resultados pero discutible conveniencia debido al impacto negativo que estos productos tienen sobre sus componentes estructurales, provocando su disolución. Otra razón por la que se desaconsejan estos tratamientos químicos es la eliminación de la información que nos aportaría el colágeno que parece preservarse en áreas impregnadas de hierro.

La investigación ha continuado con otros productos y agentes quelantes selectivos⁸⁹ (Godfrey et al., 2001).

Recientes publicaciones sobre la eliminación de hierro en madera arqueológica anegada informan sobre nuevos productos como el ácido acético etilendiiminobis

86 Ácido clorhídrico y ácido fórmico 5-10 %

87 Uso individual o combinación de baños de agentes oxidantes y reductores, agentes complejantes y quelantes como ácido acético, citrato de amonio, oxalato de amonio, ácido cítrico hidrato, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, hexametáfosfato de sodio, ditionito de sodio o ácido tioglicólico (Jenssen, 1987) Ditionito de sodio, citrato amónico, ácido etilendiaminotetracético, ácido oxálico, citrato de amonio seguido de ácido oxálico (Machado, 2013).

88 Ácido etilendiaminotetracético y ácido dietilentriaminopentacético (Crawshaw y Felter, 2010)

89 Citrato de amonio, ditionito de sodio, ditionito de sodio seguido de citrato amónico, ácido etilendiaminotetracético y agua destilada en porcentajes que no superan el 5% (Godfrey et al., 2001)

(EDMA) (Sandström et al., 2003; Almkvist et al., 2004), o el ácido dietilentriamoinopentacético (DTPA) (Phillips y Nyström, 2010).

7.4.2. Eliminación de sales solubles

La eliminación de sales solubles del marfil de procedencia subacuática se suele tratar de forma genérica, indicando la necesidad de realizarla de forma gradual, pero sin una descripción detallada de tiempos, dinámica de extracción de sales, análisis de agua de los baños, medición de conductividad y punto final del proceso. Sólo se recomienda comenzar desde un 100% de agua de mar, e incorporar progresivamente agua de red, de tal manera que las proporciones de agua de mar-agua de red se vayan invirtiendo⁹⁰.

7.4.3. Consolidación

La consolidación es un tratamiento cuya aplicación debe valorarse por las implicaciones en la preservación del objeto arqueológico, principalmente el comportamiento en el tiempo de los materiales incorporados y la limitación en la realización de análisis del material consolidado.

La mayoría de los tratamientos de consolidación van encaminados a aportar productos que eviten o minimicen el estrés que sufren las piezas degradadas y saturadas de agua durante la fase de secado, así como a devolverles una mínima resistencia mecánica que les permita ser manipulados.

Las primeras propuestas de consolidación de marfil anegado se realizaron con resinas acrílicas y vinílicas⁹¹ en solución acuosa, que podían ser complementadas con una

90 100% agua de mar, 75% agua de mar-25% agua de red, 50% agua de mar-50% agua de red, 25% agua de mar-75% agua de red, 100% agua de red (Hamilton, 1999b). 100% agua de mar e ir añadiendo porcentajes 5%, 10%, 15%, 20% de agua de red (Godfrey et al., 2006).

91 Polímeros termoplásticos (polivinil acetato, Paraloid-B72, polivinil butiral), emulsión acuosas de polímeros, polímeros hidrosolubles y éteres (Jenssen, 1987), Primal WS-24 y posterior Paraloid B72 (Peachey, 1997), Primal WS-24, Primal AC-33, Primal MV-23-LO (Godfrey et al., 2010).

consolidación posterior una vez secos⁹². También se efectuaron secados inducidos con disolventes, etanol y acetona, y posterior impregnación, con la ayuda de un ligero vacío, o con resinas acrílicas en disolventes orgánicos⁹³, cuya elección se efectuaba por su poder de retención, se preferían los de alto poder de retención, ya que los más volátiles, como la acetona, podían crear un aspecto superficial no deseable.

Aunque se han realizado algunas pruebas con PEG, (Godfrey et al., 2012), con una metodología similar a la empleada en madera saturada, la densidad del marfil requeriría el uso de PEG con pesos moleculares bajos, y por lo tanto con más garantías de penetración pero menor capacidad sustentante. Además, estos tipos de PEG son líquidos a temperatura ambiente, y su aplicación no sería viable porque una vez incorporados se licuarían. Otro inconveniente es la presencia de hierro y compuestos reducidos de azufre en el marfil incorporados desde el medio subacuático y generados por la actividad metabólica de microorganismos, respectivamente. La incompatibilidad del PEG con estos compuestos es bien conocida, con ejemplos tan emblemáticos como el tratamiento de conservación con PEG del buque de guerra real *Vasa* (1628) (Sandström, 2003), *Batavia* (Godfrey et al., 2002), *Skuldelev Viking* y *Mary Rose* (Wetherall et al., 2008), entre otros. En unas condiciones ambientales de humedad relativa alta y presencia de oxígeno, propio de un ambiente aéreo, el hierro cataliza la oxidación de los compuestos reducidos de azufre y se forman sales ácidas⁹⁴ y la desnaturalización de la celulosa, lo que provoca la destrucción de la madera (Almkvist, 2008; Elding, 2012; Godfrey, 2012; Lindfors, et al. 2007).

92 Primal WS-24 y posteriormente, Paraloid B72 (Peachey, 1997)

93 PVA (V7) o Paraloid B-72 (Hamilton, 2000 y Godfrey et al., 2010)

94 Sulfato de hierro hidratado (Jespersen 1989:141-152)

7.4.4. Adhesión y reintegración volumétrica

La adhesión y las reintegraciones volumétricas de faltantes son otros dos procesos contemplados en diversas publicaciones. Para la adhesión de fragmentos se suele recomendar el uso de resinas acrílicas, mientras que las ceras se emplean para la reconstrucción de lagunas (Pearson, 1986; Peachey, 1997; Hamilton, 1999b).

7.4.5. Recomendaciones sobre conservación preventiva

Las experiencias en conservación de materiales orgánicos y mixtos de procedencia subacuática, coinciden en la importancia de las medidas de conservación preventiva desde el momento que son recuperados, como mantener las condiciones de humedad –a saturación–, protegerlos de la exposición a la luz, oxígeno, altas temperaturas, movimientos y golpes, para evitar el desencadenamiento de los procesos de deterioro, de carácter irreversible.

En cuanto a las condiciones ambientales para la conservación de marfil intervenido, tanto en exposición como en almacenaje, se recomiendan valores de humedad relativa baja, evitar las oscilaciones, y la incidencia directa de la luz, que también influye de forma directa sobre la temperatura.

7.5. Algunos ejemplos documentados de tratamientos de conservación sobre marfil arqueológico de procedencia subacuática

Los trabajos publicados sobre la conservación de marfil de procedencia subacuática nos pueden ilustrar sobre la metodología de intervención y su evolución.

7.5.1. Bajo de la Campana, defensas donadas en 1979

Una de las primeras referencias sobre tratamientos de marfil de procedencia subacuática es la publicación de la conservación-restauración de las trece primeras defensas de elefante halladas en el Bajo de la Campana, realizado por María Sanz en 1980 (Sanz, 1980) (Figura 169). En esta publicación se aborda la intervención de unas piezas con importantes daños por no haber recibido ningún tratamiento durante o después de su extracción del medio marino. Tampoco tenemos documentación relativa a las condiciones de conservación hasta que son donadas al museo, 21 años después de la extracción.

Los tratamientos de conservación y restauración estuvieron muy limitados por los daños que presentaban las defensas y consistieron en limpieza mecánica y pre-consolidación puntual con una disolución alcohólica de Calatón C.A. (I.C.I.) para algunas defensas. El estado de conservación del resto, hizo prácticamente imposible abordar la limpieza mecánica, por lo que se les aplicó un vendaje con gasa hidrófila y una pre-consolidación.

Posteriormente, se hicieron pruebas para eliminar sales solubles, pero se descartó por el riesgo que suponía para la integridad de las piezas, por lo que optó por bloquearlos.

La consolidación definitiva se realizó con una solución de Bedacryl 122 X en tolueno (1/3), en cámara de vacío. Cuando se retiraron los vendajes, continuaron los procesos de limpieza para las defensas que necesitaron una preconsolidación.

La adhesión de algún fragmento se hizo con Araldit y el refuerzo de zonas huecas con crepelina y Bedacryl 122 X.



Figura 169. María Sanz (segunda por la izquierda), Julio Mas (segundo por la derecha, y colaboradores con tres de las trece primeras defensas del Bajo de la Campana, después de los tratamientos de conservación (Archivo fotográfico del MNAS)

Lo más destacable de la intervención fue la redacción de una metodología para marfil de procedencia subacuática, en la que refleja las actuaciones de conservación preventiva necesarias para su conservación, aunque consciente de que los aspectos particulares de cada pieza determinarían el procedimiento definitivo.

Almacenamiento.-Conservar al máximo las condiciones del medio original. Para ello se deben introducir las piezas en recipientes con agua de mar, evitando la exposición al aire y a la luz solar.

Transporte.-Elegiremos aquel que nos ofrezca unas garantías óptimas de seguridad. Es muy importante la colocación de los objetos, procurando el equilibrio más estable y la mejor repartición de las tensiones internas, así como la inmovilidad de los embalajes.

Hasta su tratamiento, las piezas deben permanecer en un recipiente de almacenamiento con agua en el que se añadirá un fungicida para evitar la proliferación de hongos y microorganismos. El agua debe cambiarse, como máximo, cada veinte días.

Tratamiento, siempre en función del estado de conservación de la pieza

Limpieza, de sedimentos o depósitos se realizará por medios mecánicos, manteniendo siempre la humedad de la pieza, con precaución de no dañar la superficie original, sensible al rayado.

Eliminación de sales insolubles, prima la limpieza mecánica y restringe al máximo la limpieza con el uso de sustancias ácidas diluidas.

Eliminación de sales solubles, mediante cambio de baños de agua y controlando evolución de la conductividad.

Consolidación, Realiza una prueba con primal AC 3404 al 10%, impregnación al vacío. (SANZ, 1980:137, 138)

7.5.2. Uluburun

El pecio del Bronce tardío Uluburun (s. XIV a.C.), fue descubierto de forma casual en 1982 y recuperado con metodología arqueológica en las campañas de excavación sistemática dirigidas por George Bass del INA entre 1984 y 1994 (Gestoso, 2007). Transportaba, al menos, una defensa de elefante, 14 dientes de hipopótamo (Figura 170) y objetos manufacturados de marfil, dos recipientes para cosméticos en forma de pato y una trompeta tallada de un diente incisivo de hipopótamo en forma de cuerno de carnero.

Claire Peachey, restauradora del *Institute of Nautical Archaeology* en Bodrum, Turquía, trabajó en la conservación de los objetos que forman parte del cargamento de este pecio. Materiales como el marfil fueron consolidados con resinas acrílicas (Peachey, 1997).

Entre sus conclusiones destaca que los tratamientos realizados con resinas preparadas con disolventes orgánicos son más efectivos para reducir el estrés *físico y químico de estos objetos*. Para un mayor conocimiento del pecio, el *Institute of Nautical Archaeology*, incluye en su página web una interesante descripción del mismo (<http://www.diveturkey.com/inaturkey/uluburun/conservation.htm>, 14/08/2012).



**Figura 170. Fragmentos de defensas de elefante recuperados del pecio Uluburun (s.XIV a.C.)
expuestos en Bodrum [En línea]. 22 abril 2015:**

https://commons.wikimedia.org/wiki/Shipwreck_from_Uluburun?uselang=de#/media/File:Uluburun_12.jpg

7.5.3. Goa

Las ocho defensas de un pecio del siglo XVII localizado en Sunchi Reef, Goa (India), fueron recuperadas en los trabajos de exploración que realizaba *The National Institute of Oceanography* (NIO) desde 1989. (Tripathi et al., 2004).

Su conservación consistió en la estabilización con mezcla de agua de mar y en proporciones crecientes de agua dulce. Algunas defensas necesitaron vendaje para evitar la pérdida de fragmentos, pero no se mencionan procedimientos de consolidación o secado.

7.5.4. BH_001 Faial

Los trabajos de intervención arqueológica para la recalificación y reordenamiento del frente marítimo de *Cidade da Horta*, Isla de Faial, Azores (Portugal), entre 2009 y 2010, permitieron recuperar defensas de elefante de un pecio del siglo XVIII. (Bettencourt y Carvalho, 2010)

Algunas defensas han sido secadas sin tratamiento, según comunicación personal de la restauradora. Las condiciones ambientales particulares en las Azores, con una humedad relativa muy alta, que puede llegar al 98%, facilita algunos tratamientos de conservación.

Después de la eliminación de las sales solubles, con baños de agua dulce y agua desionizada, se procedió al secado inducido con disolventes, envolviendo las defensas en compresas de algodón y gasa, (etanol-agua 50%-50%, aumentando el porcentaje de etanol 10% semanalmente hasta 100% de etanol absoluto) (Figura 171).

En algunos casos se aplicó una protección final a pincel, de forma puntual, con Paraloid B72 al 5% en acetona⁹⁵.

El resultado es un secado sin daños significativos, tan sólo algunas fisuras y grietas de forma puntual. Las condiciones de humedad relativa muy alta de las islas Azores, donde se encuentra el laboratorio de conservación de la *DIREÇÃO REGIONAL DA CULTURA, Divisão do Património Móvel e Imaterial e Arqueológico*, podría ser una de las razones por las que el secado no es tan traumático como en otros casos.

95 Comunicación personal de la restauradora, Isabel Feijão, Técnico Superior de Conservação e Restauro, REGIÃO AUTÓNOMA DOS AÇORES, SECRETARIA REGIONAL DE EDUCAÇÃO E CULTURA, DIREÇÃO REGIONAL DA CULTURA. Divisão do Património Móvel e Imaterial e Arqueológico.

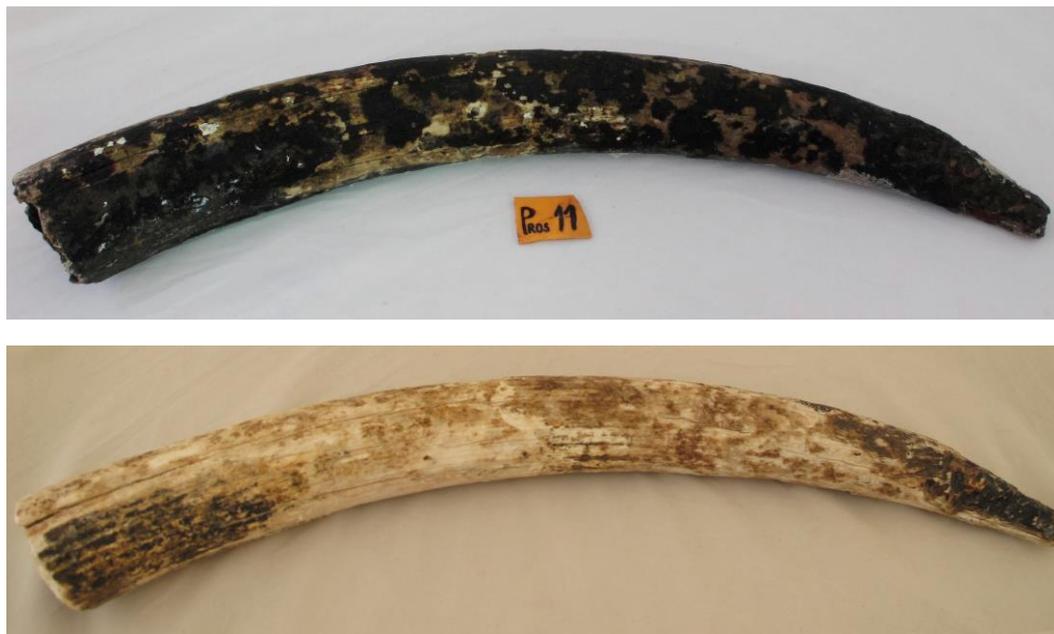


Figura 171. Una defensa de Faial, antes y después del secado con disolventes (Isabel Feijão)

7.5.5. Vergulde Draeck y Tantura B

El *Vergulde Draeck* (*Gilt Dragon*, s. XVII) es un mercante de la Compañía holandesa de las Indias Orientales (*Vereennigde Oostindische Compagnie*, VOC), recuperado en 1972 por el *Western Australian Museum* (Green, 1973) en Ledge Point (Australia Occidental), con un cargamento de 119 defensas de elefante.

Están depositadas y conservadas en el *Western Australian Museum* de Fremantle, y el jefe de su Departamento de Conservación, Ian Godfrey, ha liderado la investigación sobre la conservación de las defensas de este pecio. (Green, 1985, Godfrey et al., 2002) Sobre una selección de defensas se realizó una caracterización inicial y testado diferentes procedimientos de consolidación. Se trata del trabajo de conservación sobre marfil de procedencia subacuática más extenso hasta el momento.

Respecto a la caracterización del marfil de procedencia subacuática, aplican por primera vez⁹⁶ diferentes técnicas analíticas, espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* (FTIR), resonancia magnética nuclear (NMR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y análisis elementales, para determinar el impacto del medio marino sobre el marfil y establecer una relación con el estado de conservación (Godfrey et al., 2002).

Una selección de defensas, que presentaban diferentes estados de conservación, fueron objeto de caracterización inicial y aplicación de diferentes tratamientos de consolidación, impregnación con cola animal, emulsiones acrílicas Rhoplex AC2235 y Primal MV-23-LO y plastinación, técnica que explicaremos en detalle más adelante. Todos los fragmentos tratados son revisados y caracterizados 13 años después, y se concluye que el procedimiento de la plastinación ha sido el más efectivo, por la capacidad de difusión de los polímeros y su estabilidad en el tiempo. Godfrey ha experimentado este procedimiento, sin especificar marcas comerciales, y ha impregnado a temperaturas bajo 0 y a temperatura ambiente, con buenos resultados (Godfrey et al., 2012).

96 Las primeras caracterizaciones sobre marfil o hueso de procedencia terrestre o subacuática, aportaban información sobre su procedencia, deterioro termal y ambiental o el grado de preservación en el medio de enterramiento (Godfrey et al., 2012)



Figura 172. Secciones plastinadas del trabajo de investigación de Godfrey, de izquierda a derecha, métodos de von Hagens y del *Archaeological Preservation Research Laboratory* de la *Texas A&M University* (Godfrey et al., 2012, p. 637, Fig. 2b, d).

Los trabajos desarrollados en el *Archaeological Preservation Research Laboratory*⁹⁷ de *Texas A&M University* por Wayne Smith, se han centrado desde hace años, entre otras líneas de investigación, en la conservación con polisiloxanos aplicados a temperatura ambiente sobre multitud de materiales, orgánicos e inorgánicos (Smith, 2003). El procedimiento es una variación del de von Hagens; la pieza se deshidrata inicialmente y los productos utilizados son de Dow Corning®, con polímeros de silicona más fluidos (40 centistoke) que mezclan con el crosslinker para la impregnación. La mezcla es más estable, no reacciona hasta adicionar el tercer componente, el catalizador, y permite incorporarla utilizando un bajo vacío, incluso a presión ambiente (comunicación personal de Smith), a temperatura ambiente, condiciones más amables para materiales arqueológicos muy frágiles, y no es necesaria una infraestructura compleja y costosa, con equipos y cámaras de congelación y vacío.

El procedimiento desarrollado por el APRL se ha aplicado con éxito sobre marfil anegado procedente del *Vergulde Draeck* y de las excavaciones de Tantara-B, pecio del s. IX d.C. en costa de Israel (Smith, 2003) (Figura 172).

97 En adelante APRL

7.6. Programa de conservación de la intervención arqueológica Bajo de la Campana 2007-2011

Desde el inicio de las campañas de excavación sistemática en el Bajo de la Campana entre 2007 y 2011, el laboratorio de conservación del MNAS implementó un programa de conservación que contemplaba una serie de actuaciones **antes, durante y después** de la intervención arqueológica, tal y como establece la Convención de la UNESCO para la protección del PCS de 2001. El programa fue diseñado en paralelo a la intervención arqueológica y se contemplaron las actuaciones, recursos e infraestructura necesarios para una conservación efectiva, cuya prioridad fue minimizar el impacto de la recuperación de las defensas, de la ruptura de las condiciones ambientales con las que habían alcanzado un equilibrio, para pasar a un medio aéreo con unas condiciones variables y diametralmente opuestas a las de enterramiento. Para ello fue necesario aplicar medidas de conservación preventiva en el yacimiento, durante los traslados e ingreso final en el laboratorio de conservación del museo.

7.6.1. Conservación ANTES de la intervención

Antes de comenzar la intervención arqueológica, el personal del laboratorio de conservación del museo realizamos una planificación detallada de las distintas actuaciones en materia de conservación que se desarrollarían en paralelo y de forma coordinada con los arqueólogos, dirigidos por Mark E. Polzer y Juan Pinedo. Esta planificación quedó recogida en un programa de conservación que contemplaba objetivos, sus fases, desarrollo en el tiempo, personal y recursos (Figura 173).

Una de las primeras actuaciones que se realizaba al inicio de cada campaña era la dotación en materiales necesarios para el trabajo en el yacimiento, para el traslado de materiales y durante la estancia temporal de estos en un domicilio en la localidad del yacimiento, donde se realizaba el trabajo de documentación, fotografiado y dibujo de las piezas. De entre esta dotación de materiales podemos destacar cajas ranuradas y

opacas, viales de plástico y vidrio, bolsas de polietileno con cierre zip, todos ellos de diferentes tamaños, paletinas, espuma en hojas, plástico de burbujas, espuma de poliéster, soportes rígidos para extracción de objetos de tamaño medio o grande, etc., que se entregaban de forma periódica para evitar la acumulación de materiales mientras eran documentados y facilitar las entregas en el museo.

Se habilitaron zonas de trabajo de conservación en el domicilio próximo al yacimiento y en el laboratorio del MNAS, principalmente para la limpieza de arena y sedimentos y la clasificación de materiales según su naturaleza, orgánicos o inorgánicos.

Es muy importante dotar a los arqueólogos de nociones básicas de conservación para la manipulación de materiales durante la recuperación en el yacimiento, traslados y mantenimiento siempre en húmedo y protegidos de la luz, hasta la entrega definitiva en el museo (Robinson, 1998).



Figura 173. Preparación de equipos antes de cada inmersión (Archivo fotográfico del MNAS)

7.6.2. Conservación DURANTE la intervención

La asistencia al trabajo de los arqueólogos en el yacimiento, especialmente para la excavación y extracción de materiales frágiles, es otra de las labores contempladas en el programa de conservación (Figura 174).

Una vez localizadas, se retiraba el sedimento y se delimitaban su área y volumen para conocer su posición, si estaban adheridos a otros materiales y su estado de conservación. Para separarlas del lecho marino se creaban varios puntos de acceso, evitando ejercer tensión de forma puntual, para proceder posteriormente a su extracción de forma segura. En la mayoría de los casos se efectuaba un engasado previo con gasa hidrófila, y su inmovilización en soportes rígidos para las más grandes o enterradas en sedimento en el interior de cajas para las de tamaño medio, pequeñas y fragmentos; a partir de ese momento se iniciaba el ascenso a superficie de forma gradual, hasta la embarcación de apoyo, donde fueron acomodadas e inmovilizadas sobre espumas que absorbían las vibraciones, en el interior de recipientes opacos, siempre en húmedo y protegidas de la luz. (Robinson, 1998) (Figuras 175 a 178).

Se debe evitar cualquier operación de eliminación de concreción o depósitos, así como la separación de objetos fuera del laboratorio de conservación.

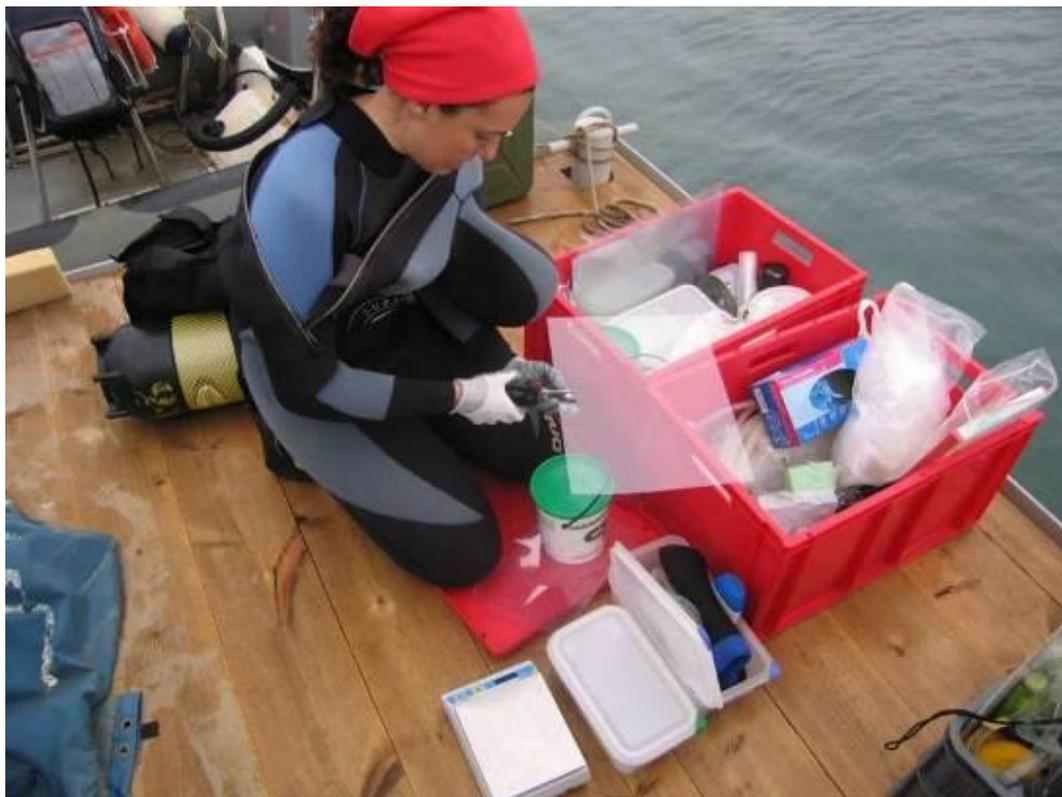


Figura 174. Preparación de materiales necesarios para la recuperación de las defensas in situ (Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 175. Vendaje de defensas antes de subir a la superficie (Mark E. Polzer)

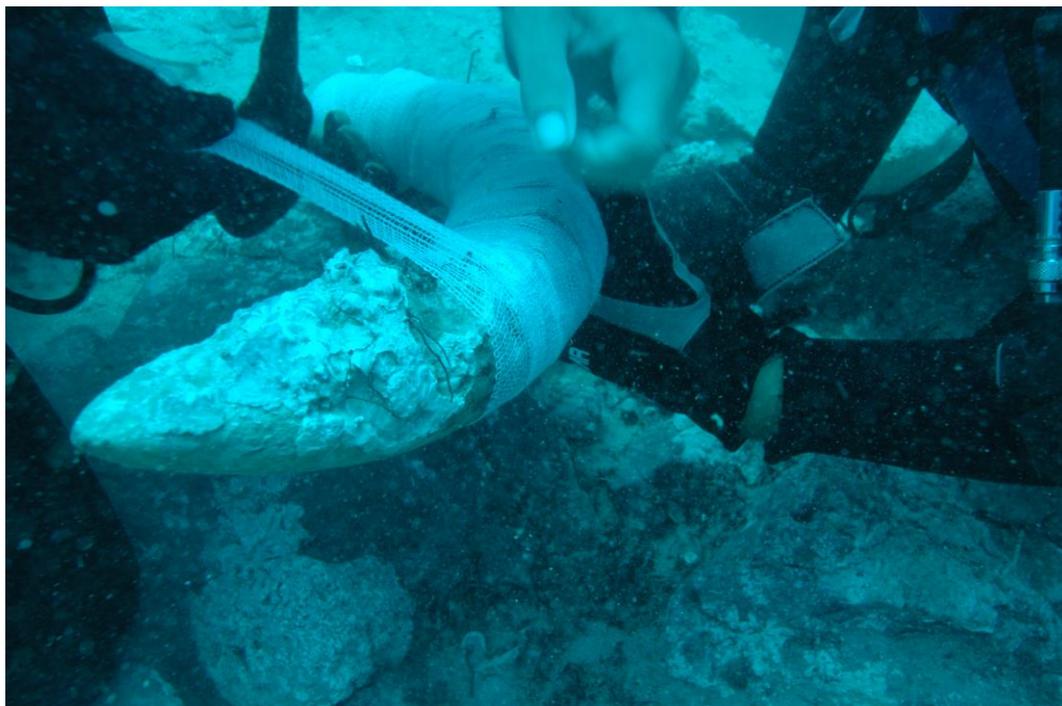


Figura 176. Vendaje de defensas antes de subir a la superficie (Mark E. Polzer)



Figura 177. Vendaje de defensas antes de subir a la superficie (Mark E. Polzer)



Figura 178. Elevación gradual de una defensa en un soporte rígido (Mark E. Polzer)

Durante el tiempo que pasaron las piezas en el domicilio próximo al yacimiento, las cajas con materiales se llenaban de agua de mar y de red, completamente cubiertas y protegidas de la luz y el calor. El agua se cambiaba periódicamente para evitar la proliferación de hongos y microorganismos, y los materiales orgánicos se guardaban refrigerados (4-5°C).

7.6.3. Conservación DESPUÉS de la intervención

Una vez los materiales fueron entregados en el laboratorio de conservación del MNAS (Figura 179 y 180), se realizaba el cotejo de listados de materiales facilitados por los arqueólogos y el acta de depósito en el museo, por parte de los conservadores.

Los materiales, clasificados según su naturaleza, eran revisados de forma individual, para comprobar su correcto etiquetado, su estado de conservación, y de esta manera separar los más frágiles.



Figura 179. Traslado de defensas y fragmentos de defensa del yacimiento al museo. Las piezas se mantienen húmedas y protegidas de la luz (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 180. Las defensas en el laboratorio se sumergen de nuevo en agua de mar para adicionar de forma progresiva agua dulce (Archivo fotográfico del MNAS)

Después de retirar las gasas que protegían las defensas, se realizó una limpieza de sedimentos y materia orgánica con agua y paletinas de cerdas suaves (Figura 181),

momento en el que eran documentadas (Figura 182) (fotografía, pesado, medidas y descripción); se reservaron restos de sedimento para futuros análisis.

Es extremadamente importante conservar toda la numeración y etiquetado en perfecto estado, para no perder la trazabilidad en ningún momento. Las etiquetas, mallas, bolsas o viales que llegaron hasta nosotros, o los que nosotros mismos aportamos eran rotulados y se revisaban periódicamente.

Toda la información recopilada por los arqueólogos relativa a las defensas, su ubicación en el yacimiento, descripción del hallazgo, tipo de fondo y elementos adyacentes es muy importante y útil para su conservación, por lo que es sistemáticamente organizada y clasificada con la documentación que en materia de conservación vamos a ir generando (Figura 183).



Figura 181. Desengasado y limpieza de sedimentos y materia orgánica (Imagen tomada por la autora.

Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 182. Documentación de las piezas en el momento de ingreso en los laboratorios (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

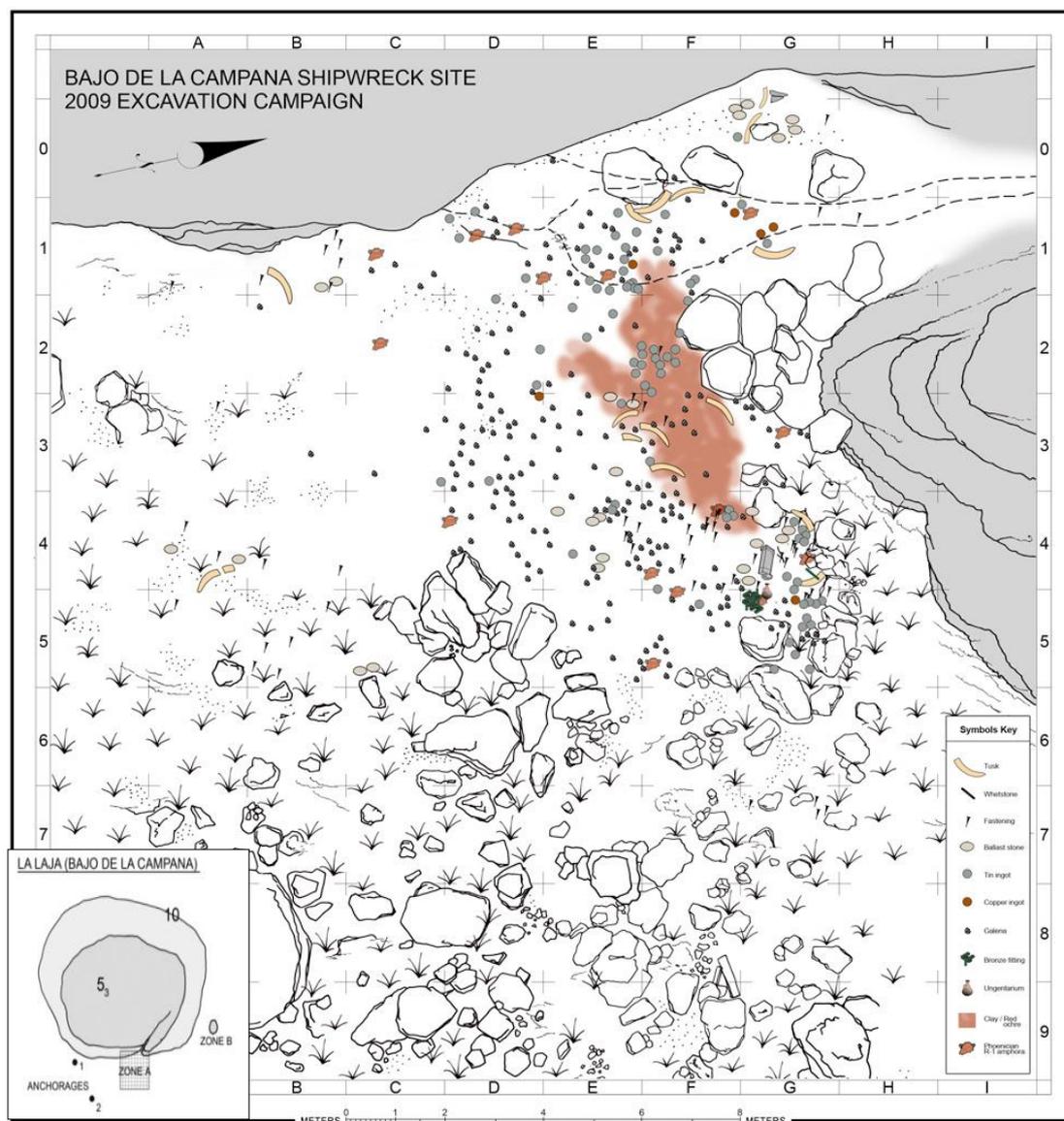


Figura 183. Planimetría del área de trabajo y distribución de materiales del yacimiento del Bajo de la Campana, año 2009 (Mark E. Polzer)

Cuando se hizo efectivo el ingreso en el laboratorio de conservación del museo, de los materiales procedentes de la excavación arqueológica, comenzamos la fase de transición al nuevo medio.

7.7. Conservación-restauración de las defensas de elefante del Bajo de la Campana 2007-2011

7.7.1. Proceso de eliminación de sales solubles y limpieza

La eliminación de sales solubles y la limpieza mecánica de depósitos y concreciones son los primeros e ineludibles tratamientos que debemos aplicar a los materiales de procedencia subacuática, teniendo siempre en cuenta las especiales características de cada pieza.

7.7.1.1. 1ª FASE DE TRANSICIÓN AGUA DE MAR-AGUA DE RED-AGUA DESIONIZADA

En una primera fase de transición, las defensas se sumergen en grandes tanques de polietileno (capacidad 500 litros), con una mezcla de agua de mar y agua de red cuyas proporciones se van invirtiendo progresivamente 75-25%, 50-50%, 25-75%, cada ocho semanas. El objetivo de mantenerlas en la mezcla de agua de mar y agua de red, como paso previo al agua desionizada, es realizar una transición de forma gradual desde el agua mar, ya que una inmersión directa podría provocar daños debido al estrés osmótico. A partir de los seis meses de su recepción, comienzan los baños con agua de red (100%), que se cambian periódicamente durante dos meses más.

Cuando las defensas han pasado este periodo de transición, comenzamos a incorporar agua desionizada en porcentajes que aumentan progresivamente cada ocho semanas: 25%, 50%, 75% y 100%. (Tabla 20)

Tabla 20. Baños de transición agua de mar / agua de red / agua desionizada para piezas de procedencia subacuática

VOLUMEN DE MEZCLA = AGUA DE MAR + AGUA DE RED Cada 6 semanas % nuevo En 6 meses cambio agua mar/agua de red	VOLUMEN DE MEZCLA = AGUA DE RED + AGUA DESIONIZADA Cada 6 semanas % nuevo En 8 meses cambio agua de red/agua <u>desionizada</u>
100% <u>agua de mar</u> 57,1 <u>ms/cm.</u> a 25°C.	100% agua de red 680 μ s/cm a 25°C
75% - 25% *	75% - 25%
50% - 50%	50% - 50%
75% - 25%	75% - 25%
100% agua de red 680 μ s/cm a 25°C	100% <u>agua desionizada</u> 30 μ s/cm a 25°C

7.7.1.2. 2ª FASE. ELIMINACIÓN DE SALES SOLUBLES

Con las defensas ya sumergidas en agua desionizada al 100%, se va controlando la evolución de la eliminación de sales solubles mediante la medición de la conductividad (Figura 184).

Los tanques deben mantenerse limpios mediante revisiones periódicas, limpieza de residuos de tipo orgánico que se depositan en la base del tanque, succión y recirculación del agua extraída. No hemos utilizado productos biocidas mientras las defensas han permanecido en agua, para no interferir con futuros análisis.

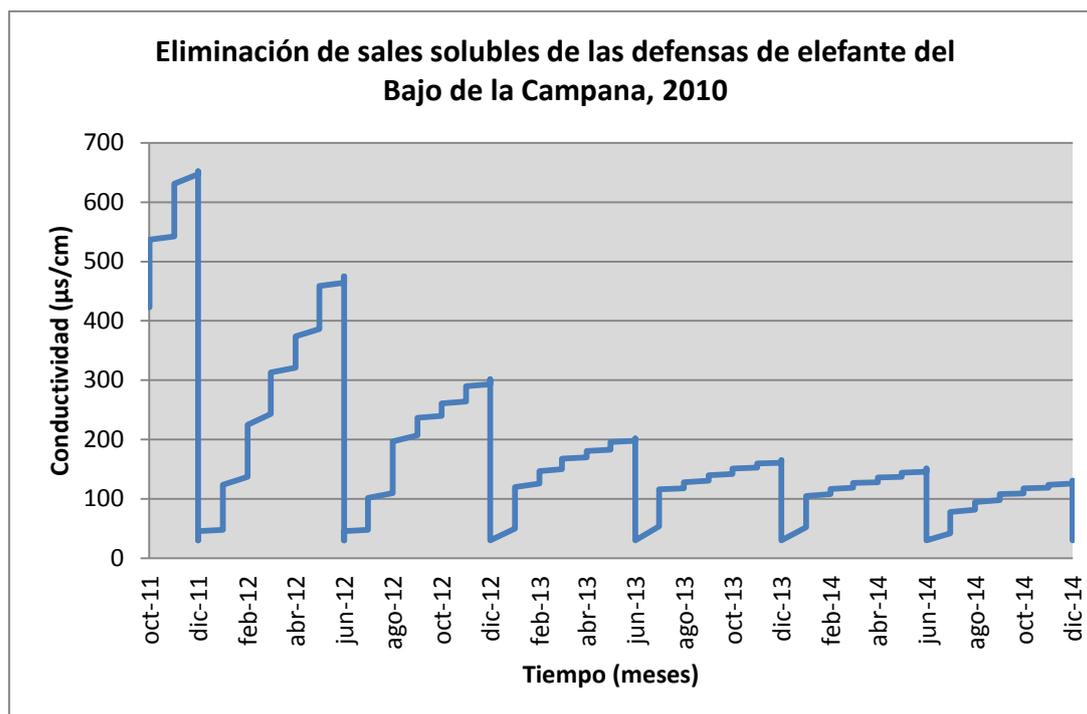


Figura 184. Gráfica de la evolución de eliminación de sales solubles de las defensas de elefante del Bajo de la Campana, año 2010

De forma paralela a la eliminación de sales solubles y durante todo el proceso del mismo, se realiza la limpieza mecánica de sales insolubles, concreciones y restos de colonización biológica. La elección de este tipo de limpieza se justifica porque es más controlable y no aporta ningún producto que pudiese dañar el marfil o que fuese incompatible con los productos incorporados del medio, como normalmente sucede si se emplean ácidos para la eliminación de este tipo de depósitos.

Dependiendo del organismo que haya generado la deposición calcárea, briozoo, pólipos, alga, molusco, anélido, etc...tienen una forma, extensión y tenacidad diferente, y en función de ello se emplea un instrumental más suave, como los palillos de naranjo, o uno de mayor intensidad como el micro torno o el lápiz de ultrasonido (Figuras 185 y 186).



Figura 185. Limpieza mecánica de restos deposicionales y de origen biológico (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 186. Antes y después de la limpieza mecánica de los fragmentos de defensa con nº de inventario SJBC_09_1357 y SJBC_09_1416 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

7.7.2. Documentación

La recopilación sistemática de los datos generados en las diferentes etapas de trabajo es imprescindible y continua: información aportada por los arqueólogos, inventario,

catalogación, dimensiones y pesado, eliminación de sales solubles, limpieza mecánica de concreciones, fotografía individual de cada pieza y de los diferentes fases y sus resultados, y la realización de los informes de conservación de cada pieza, descripción del estado de conservación inicial, toma de muestras, análisis, propuesta de intervención y descripción de todo tratamiento que vaya siendo aplicado – metodología y productos–.

Los museos estatales, como el MNAS, trabajan desde 2003 con DOMUS, un sistema integrado de documentación y gestión museográfica informatizado, desarrollado por el Ministerio de Cultura⁹⁸ (Alquézar, 2004), para la normalización documental en los museos, (Carretero, 2001), puesto que la documentación es el principal instrumento de protección del patrimonio⁹⁹.

La documentación relativa a conservación es introducida en el apartado del mismo nombre de esta aplicación, que está vinculado a un número de inventario con toda la información, museográfica o administrativa que la pieza pueda generar a lo largo de toda su vida en la institución.

Se pueden adjuntar las imágenes de las piezas durante todo el proceso de conservación y restauración, y los informes o análisis para su caracterización (Figuras 187 y 188).

98 Ministerio de Cultura, Subdirección General de Museos Estatales y Subdirección General de Tratamiento de la Información, en colaboración con *Transiciel España*. (Alquézar, 2004)

99 Las Instrucciones para la redacción del Inventario general, catálogos y registros en los museos servidos por el Cuerpo Facultativo de Archiveros, Bibliotecarios y Arqueólogos, redactadas por Navascués en 1942, fueron el primer intento de racionalizar y unificar los distintos procedimientos documentales que se desarrollaban en los museos. La Documentación supone una de las funciones más importantes del museo, como instituciones que reúnen, gestionan y difunden información de carácter cultural. En el año 1993, la Dirección de Museos Estatales realizó una investigación sobre cómo se encontraba la documentación en los Museos Estatales. La situación caótica impulsó el Proyecto de Normalización Documental de Museos: Elementos para una Aplicación Informática de Gestión Museográfica, 1996

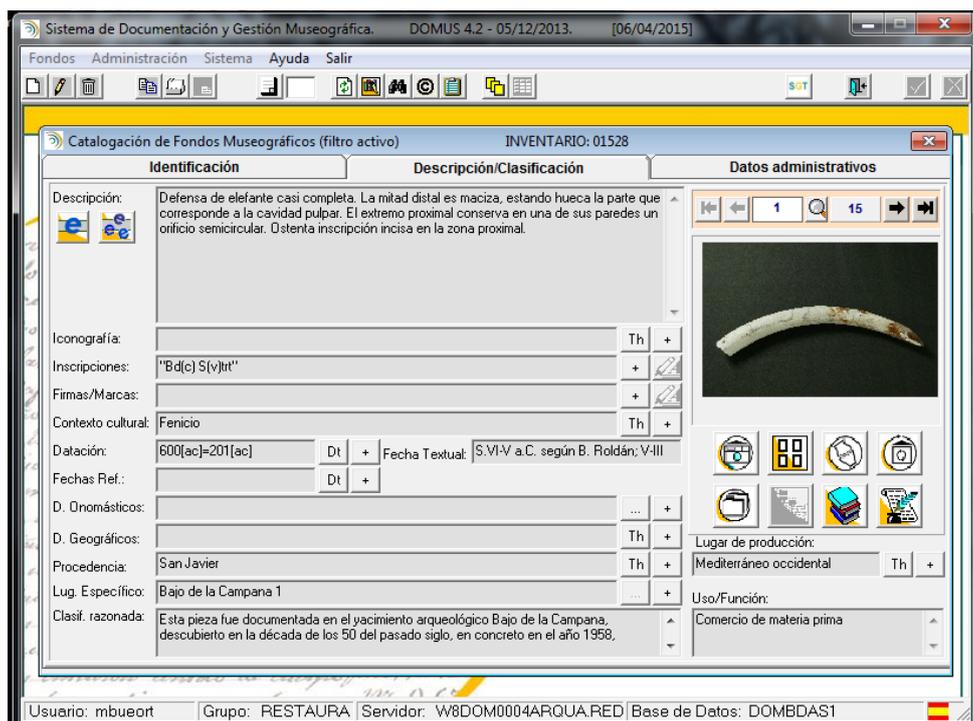


Figura 187. Módulo de catalogación de DOMUS con las pestañas de Identificación, Descripción/Clasificación y Datos administrativos cumplimentados. El módulo de conservación está vinculado a cada nº de inventario. (Catálogo museográfico, DOMUS, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

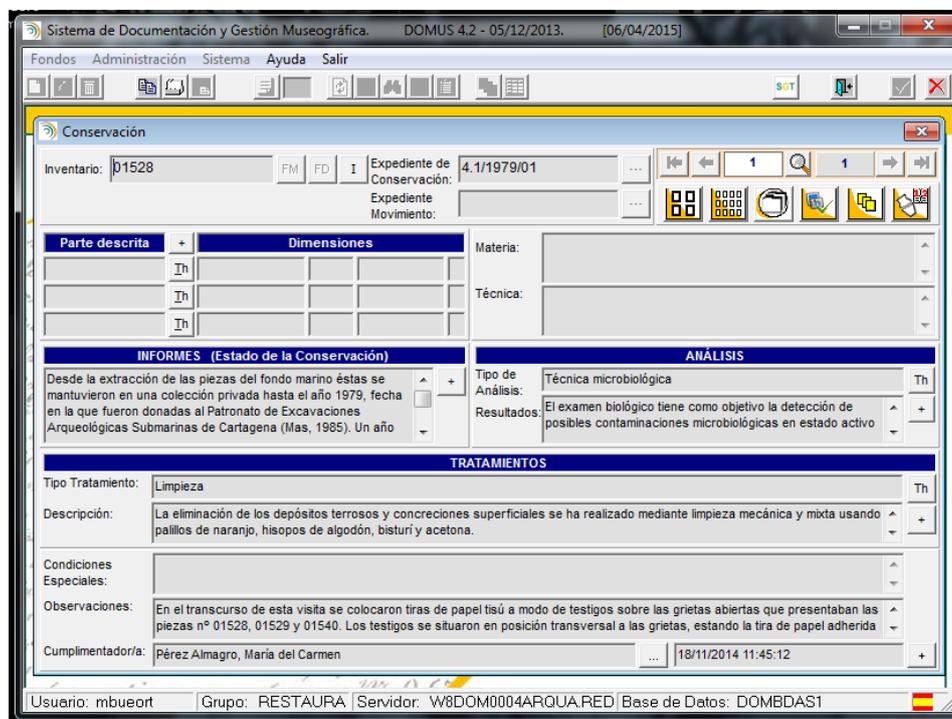


Figura 188. Módulo de conservación cumplimentado. (Catálogo museográfico, DOMUS, Museo Nacional de Arqueología Subacuática)

Desde 2010 la aplicación incorpora la herramienta *LEADtools*, que permite realizar mapas de daños (Figura 189).

Se registra la descripción del estado de conservación inicial que presenta la pieza cuando ingresa en el laboratorio, y todos los procedimientos que se lleven a cabo serán debidamente indicados en el apartado TRATAMIENTOS.



Figura 189. Mapa de daños sobre una defensa, realizada con LEADtools, Catálogo museográfico, DOMUS, Museo Nacional de Arqueología Subacuática. Imagen modificada por la autora

Los museos que utilizan este sistema integrado de documentación y gestión museográfica, DOMUS, tienen la posibilidad de hacer visible en web, con carácter eminentemente divulgativo, contenidos de catalogación y conservación, a través de CER.ES¹⁰⁰ (Figuras 190 y 191).

Restos de Mazarrón I *in situ*, disponible en *The Navis Project*:
<http://www2.rgzm.de/Navis/Home/NoFrames.htm>
https://commons.wikimedia.org/wiki/Shipwreck_from_Uluburun?uselang=de#/media/File:Uluburun12.jpg

100 CER.ES (*Colecciones en Red*) es un catálogo colectivo en línea, que reúne información e imágenes de una importante selección de los bienes culturales que forman las colecciones de todos los museos integrantes de la *Red Digital de Colecciones de Museos de España*. CER.ES permite realizar búsquedas generales y avanzadas en todos los museos o en una selección realizada por el usuario. Es posible consultar en el catálogo de cada uno de los museos o en una o varias agrupaciones por tipología de museo, ubicación geográfica o titularidad [En línea]. 3 agosto 2015: <http://ceres.mcu.es/pages/SimpleSearch?index=true>

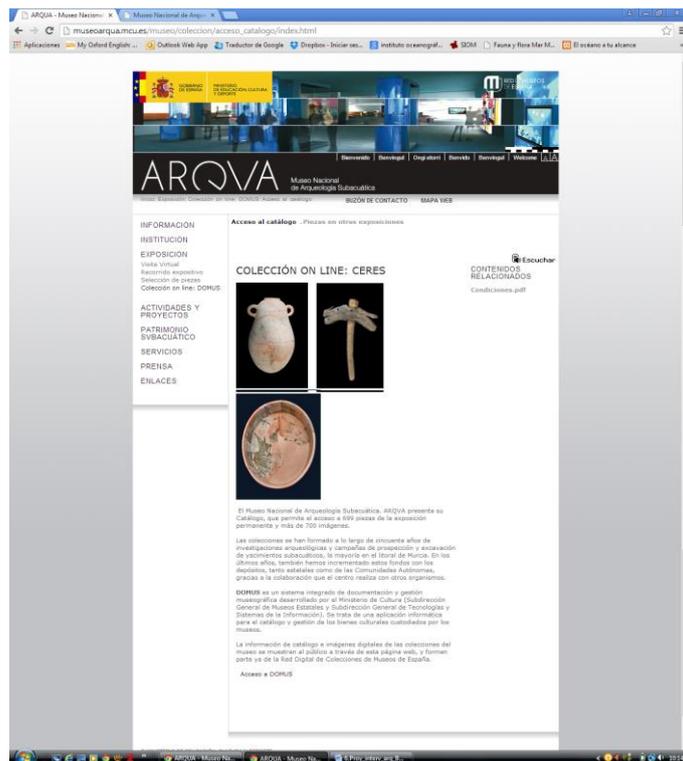


Figura 190. Difusión de la colección permanente del Museo Nacional de Arqueología Subacuática, disponible en CER.ES [En línea]. 3 agosto 2015:

http://museoarqua.mcu.es/museo/coleccion/acceso_catalogo/

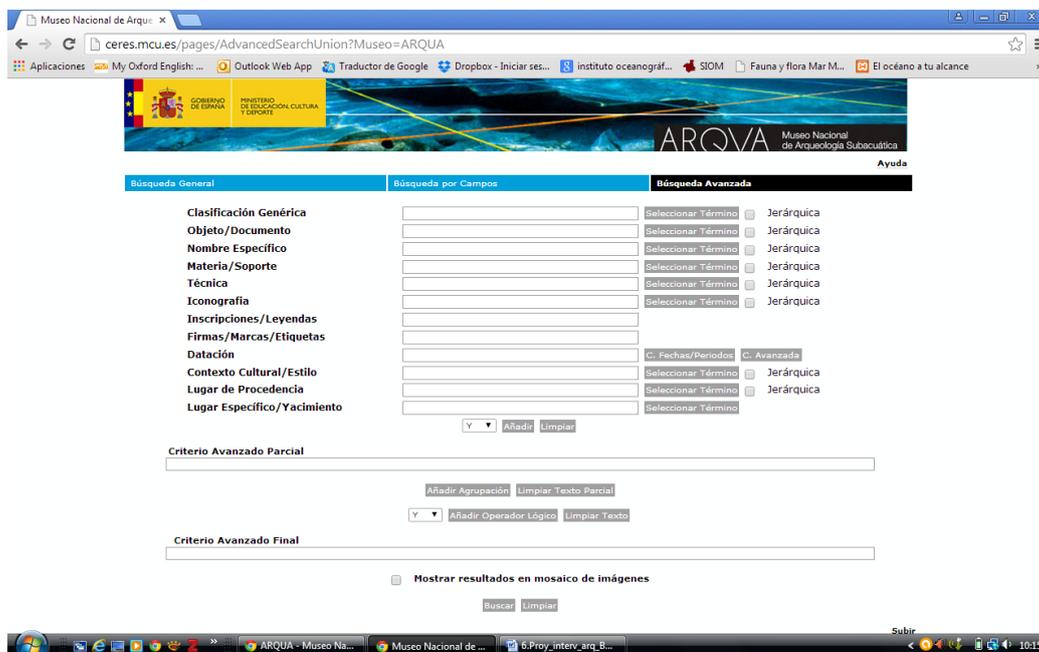


Figura 191. Acceso a las colecciones de los museos estatales, disponible en CER.ES [En línea]. 3 agosto 2015: <http://ceres.mcu.es/pages/AdvancedSearchUnion?Museo=ARQUA>

Capítulo 8 Experimentación

La fase experimental de este trabajo tiene como objetivo testar procedimientos de conservación sobre marfil de procedencia subacuática y comprobar su efectividad.

El grado de alteración del marfil arqueológico anegado se ha establecido mediante la caracterización y comparación del marfil arqueológico del Bajo de la Campana con marfil moderno no degradado y con el registro de magnitudes como el peso, el volumen y la densidad¹⁰¹.

Hemos seleccionado el fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2471 (Figura 192), que por tamaño y estado de conservación no es significativo¹⁰². El fragmento de defensa arqueológica tiene una longitud de 20,80 cm y un peso (saturado de agua) de 407,70 g. Presenta una coloración parda/marrón bastante uniforme, que se intensifica en estratos por debajo del *cementum* y en orificios. El estado de conservación no es bueno, ha perdido gran parte de su extremo proximal y la superficie presenta importantes pérdidas de material, por erosión y biodeterioro.

Podemos destacar, por último, una grieta que recorre el fragmento de defensa longitudinalmente, en cuyo interior observamos restos de sedimento bien compactado.

101 Densidad del marfil, reportada por autores está entre 1,83 y 1,93 (Shalem, 2004: 14)

102 La toma de muestras de defensa arqueológica del Bajo de la Campana, para estudio y experimentación, ha sido autorizada por el Servicio de Museos y Exposiciones, de la Dirección General de Bienes Culturales de la Consejería de Cultura y Turismo de la Región de Murcia.



Figura 192. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_2471, seleccionado para la fase experimental (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

El fragmento fue dividido en secciones que se utilizaron para la caracterización inicial y para la aplicación de los tratamientos de conservación. El corte del marfil arqueológico se realizó con una sierra de mano, con hoja de 1 mm de grosor, comprobando que la consistencia y densidad del marfil era extraordinaria; de hecho, la huella de la hoja quedó marcada en las caras de las secciones después el corte (Figura 193).



Figura 193. Corte en secciones del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

La numeración de secciones se ha establecido desde el extremo distal, nº 1, al extremo proximal, nº 7 (en fotografía de derecha a izquierda) (Figura 194). Reservamos la séptima sección para futuros análisis y estudio de la asignación taxonómica, por ser más pequeña, y nos quedamos con las seis restantes.



Figura 194. Sección SJBC_11_2471_6 para caracterización (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

La propuesta de experimentación para la aplicación de nuevos tratamientos de conservación sobre las secciones de marfil arqueológico ha sido:

Sección 3: Control, prueba de secado sin tratamiento

Sección 4: Aplicación del procedimiento de la plastinación (método Von Hagens, productos Biodur®).

Sección 6: Caracterización inicial, comparada con una sección de marfil moderno.

Sobre el resto de secciones se probarán en el futuro, otros procedimientos de consolidación y secado.

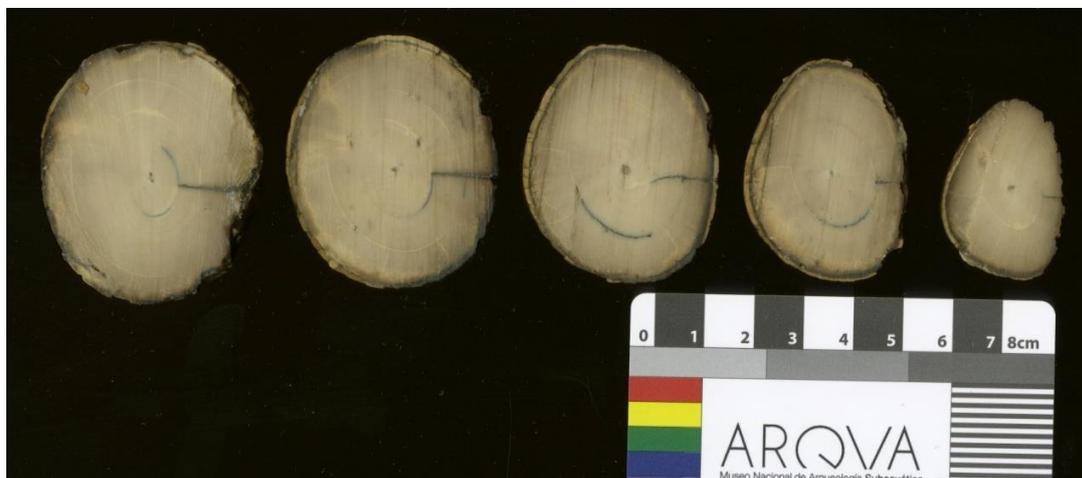


Figura 195. De izquierda a derecha, secciones SJBC_11_2471_4 y SJBC_11_2471_3 seleccionadas para experimentación (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Un ejemplar de defensa de elefante moderno fue solicitada a Dña. Mercedes Lasso Licerias, Coordinadora Nacional de la Autoridad Administrativa CITES de España¹⁰³, con fines de estudio y caracterización¹⁰⁴. La defensa ha sido depositada en el MNAS con fines de investigación científica, se ha autorizado que las pruebas pueden ser destructivas y que el remanente será devuelto junto con un informe de los resultados de la investigación (Figura 196).

Sus dimensiones y peso son: curvatura exterior, 58 cm., diámetro en la base de 3,2 cm. x 4,6 cm. y un peso de 870 g.

103 Subdirección General de Inspección, Certificación y Asistencia Técnica del Comercio Exterior, Dirección General de Comercio e Inversiones, Secretaría de Estado de Comercio del Ministerio de Economía y Competitividad

104 La pieza con nº de Certificado comunitario ESAA0000813C, procede de un decomiso por incumplimiento del Convenio sobre el Comercio Internacional de Especies Amenazadas de Fauna y Flora Silvestres (CITES) y los Reglamentos de aplicación en la Unión Europea.

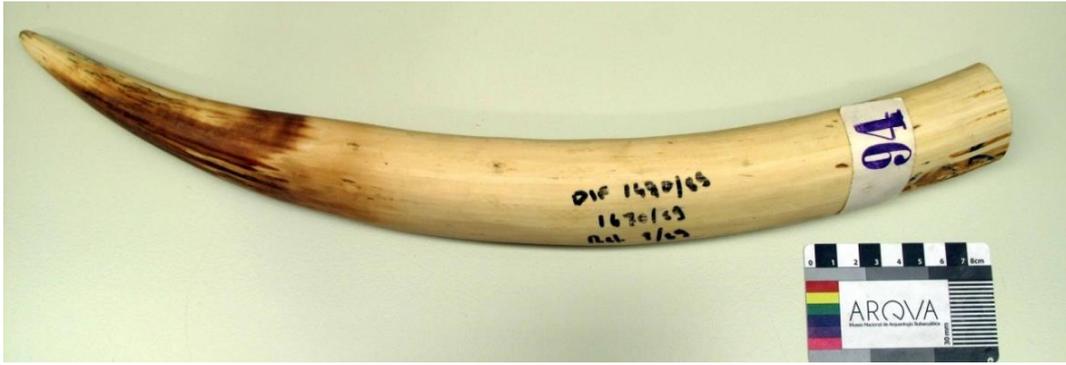


Figura 196. . Ejemplar cedido por la Autoridad administrativa CITES España (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Se puede apreciar que la defensa fue desprovista de la mayor parte de la capa externa o *cementum* por medios mecánicos, ya que se observan huellas de lijadora eléctrica, siendo esa la razón de su color claro y brillante y de la homogeneidad en superficie.

Tal y como hicimos con el marfil arqueológico, la seccionamos para obtener tres muestras. Ésta vez utilizamos una sierra de calar, porque la dureza y tenacidad eran elevadas (Figura 197).



Figura 197. Secciones tomadas del ejemplar cedido por la Autoridad administrativa Cites España, con fines de investigación (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

De las tres secciones obtenidas, una se ha utilizado en la caracterización inicial, como muestra comparativa con el marfil arqueológico del Bajo de la Campana (Figura 198), y

las otras dos para participar en el Proyecto de investigación ARQUEOMONITOR (ANEXO II), para sumergir en sendos yacimientos subacuáticos con condiciones aeróbicas y anaeróbicas, respectivamente, y estudiar la secuencia y velocidad de deterioro.



Figura 198. Secciones de marfil moderno no degradado y marfil arqueológico (SJBC_11_2471_6) para caracterización inicial (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

8.1. Secado sin tratamiento

El estudio de la degradación del marfil de procedencia subacuática ha comenzado con la documentación de los daños que sufre una sección de marfil arqueológico del Bajo de la Campana, al someterse a un secado natural sin la aplicación de ningún tratamiento.

Para ello se utilizó la sección 3 del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2471_3 (Figura 199), cuyas dimensiones y peso inicial son:

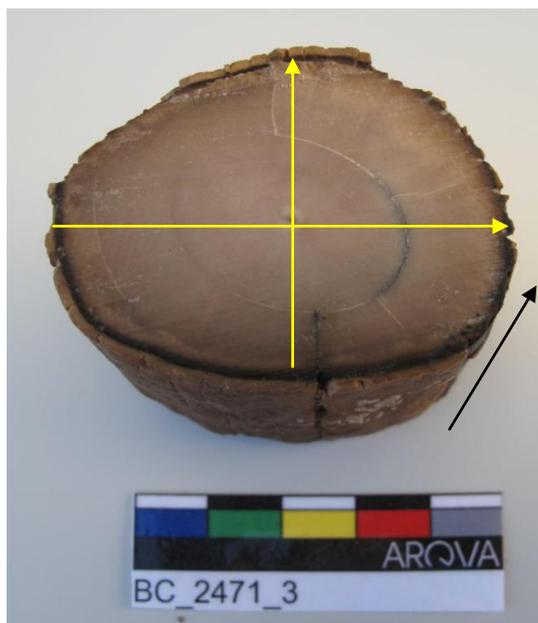


Figura 199. Sección SJBC_11_2471_3 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

DATOS DE LA SECCIÓN DE CONTROL

Sección transversal: 5cm. x 4 cm.

Grosor: 4,7 cm.

Peso saturado de agua: 80,28 g.



Figura 200. ARQVAtec, laboratorio de conservación del Museo Nacional de Arqueología Subacuática (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

El secado se realizó en el laboratorio del *Museo Nacional de Arqueología Subacuática*, (ARQVAtec) (Figura 200), del 5 al 13 de febrero de 2013, con unas condiciones ambientales, registradas con el sistema de monitorización ambiental HANWELL, que oscilaron entre los 11 a 18°C de temperatura y entre el 12 al 64% de humedad relativa. La sección se colocó en una balanza de la serie Cubis MSA10202S-000-D0 de Sartorius. De forma periódica se fotografiaba la evolución del secado y los cambios que se fueron produciendo (Figura 201).

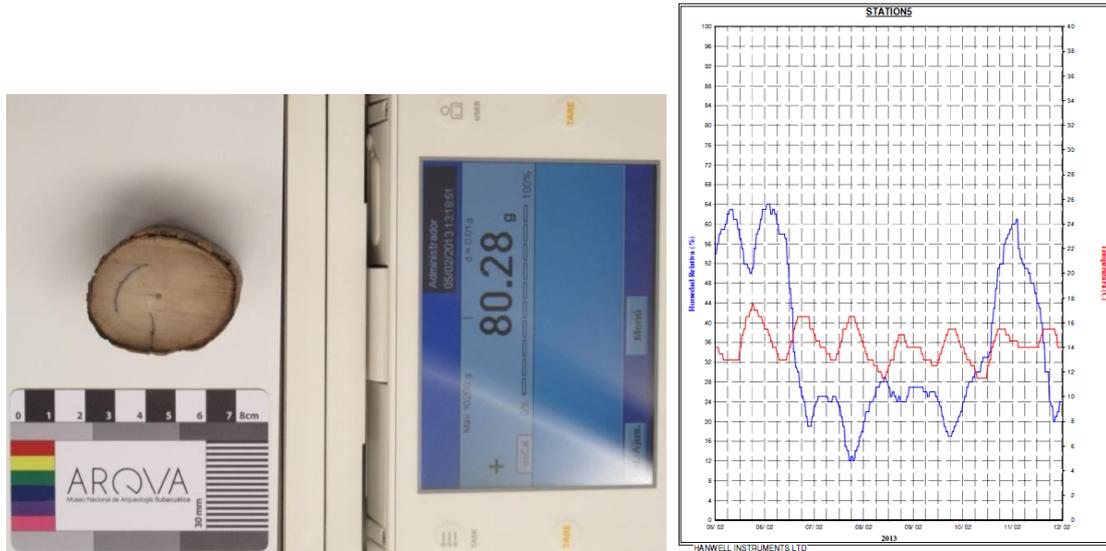


Figura 201. Gráfica de temperatura y humedad relativa en ARQVAtec, durante la fase de secado de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Descripción de daños

Desde el momento en que la sección es colocada en la balanza y comienza a secarse, experimenta unos cambios a nivel macroscópico muy importantes y de carácter irreversible.

En primer lugar observamos un empaldecimiento del color durante las primeras horas, irregular y de forma radial. La pérdida de peso es continua y significativa las primeras 48 horas, un 10% las 2 primeras jornadas, porcentaje que disminuye hasta alcanzar valores inferiores al 5% los últimos 5 días.

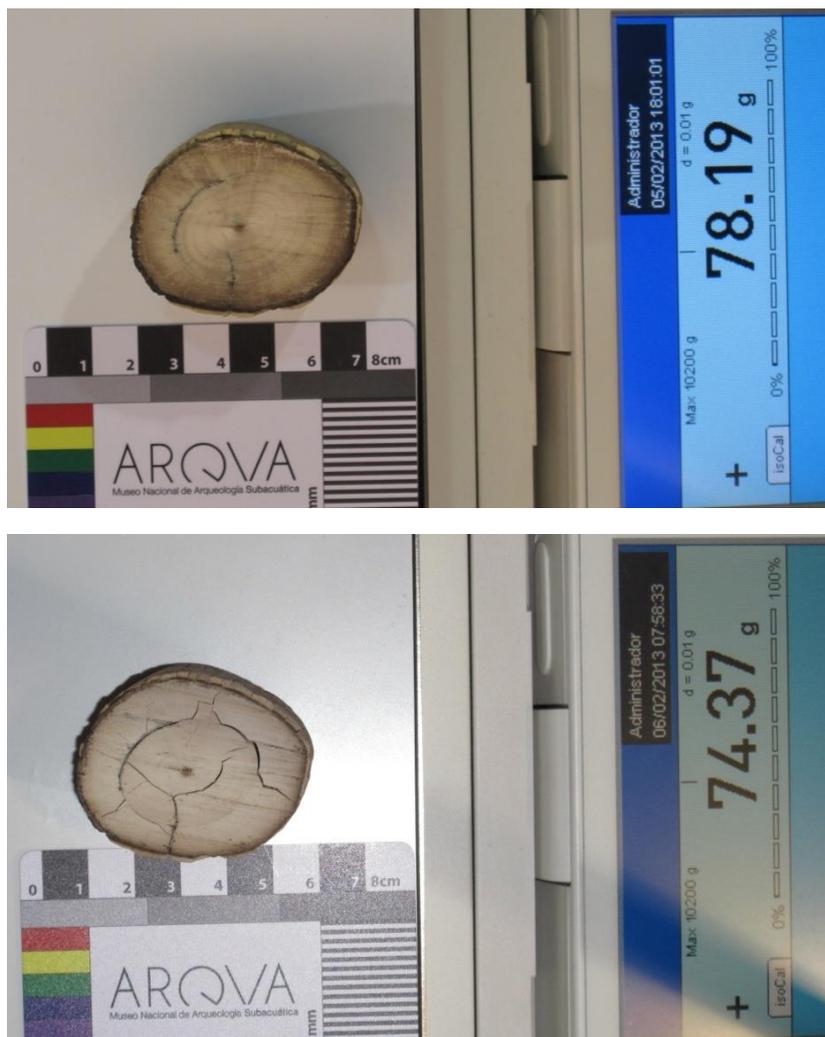


Figura 202. Evolución del secado de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471, aparición de las primeras fisuras (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

La pérdida de peso de entre el 2,6% y el 5,9%, en las 12 primeras horas, provoca las primeras fisuras que se desarrollan en dos direcciones preferentes de la sección transversal, radiales y concéntricas, algunas de consideración. Estas fisuras, antes de abrirse presentan un color mucho más claro que el resto de la superficie. En este momento, el color de la sección ya es homogéneo (Figura 202).

No hay cambios significativos en el perímetro exterior de la sección, ni fisuras ni desprendimientos, sólo un color homogéneo más claro que cuando estaba saturado de agua.



Figura 203. Evolución del secado de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Cuando la pérdida de peso está en torno al 18% surgen las primeras fracturas; las fisuras existentes han progresado y han aparecido otras nuevas; la más destacable es la que tiene una inclusión oscura de material exógeno, que es la que provoca la separación de la sección, cuando la pérdida de peso alcanza el 20%. Las fracturas comienzan a aparecer en su perímetro exterior (Figura 203).



Figura 204. Final del proceso de secado sin tratamiento de la sección de marfil arqueológico SJBC_11_2471_3 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

A partir de este momento, la pérdida de peso continúa pero se va estabilizando, se pierde entre 1 y 0,05 g. los tres últimos días, ya que los cambios más importantes ya se han producido (Figura 204).



Figura 205. Detalle del colapso de la sección de marfil arqueológico 3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Las inclusiones secas han quedado como estratos de un milímetro de grosor, de un color gris, entre anillos de dentina, siendo la concéntrica la que ha provocado el daño más severo. Se aprecia una contracción acusada en la sección transversal (Figura 205).

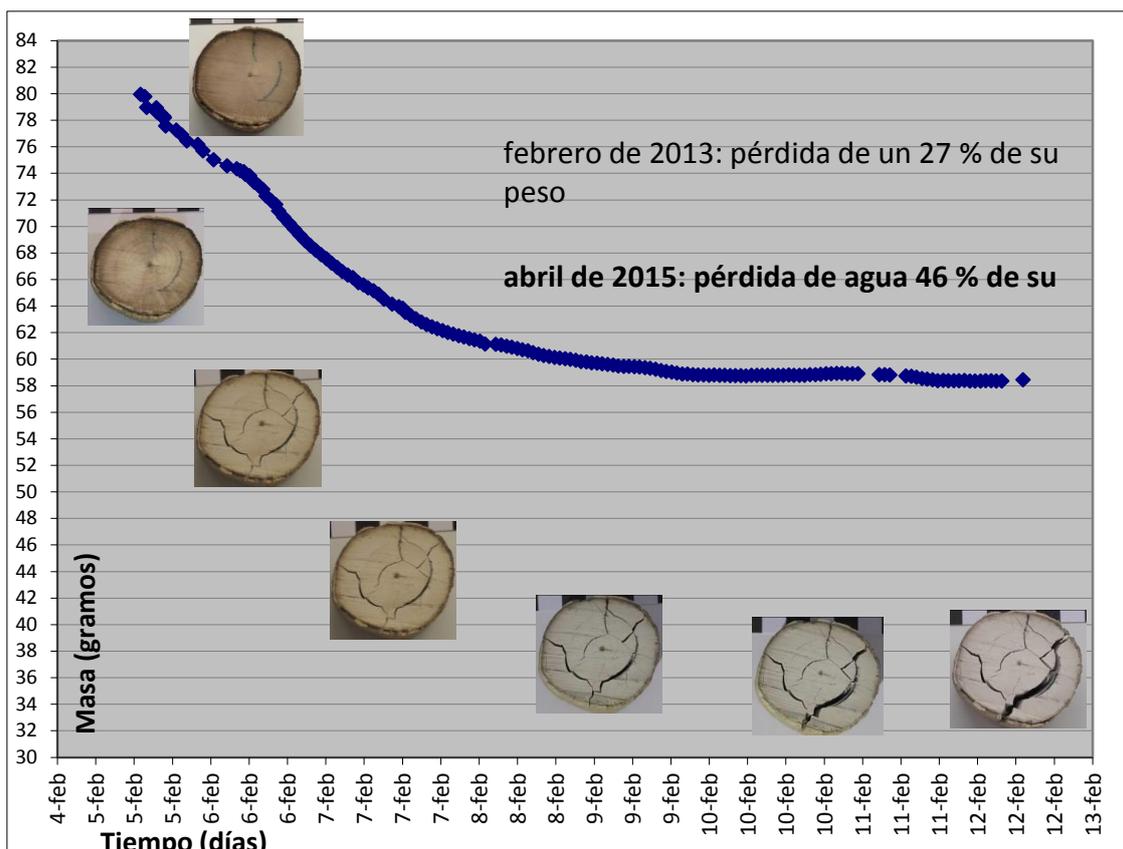


Figura 206. Evolución del secado sin control y pérdida de peso de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Gráfica realizada por la autora)

La sección ha experimentado una pérdida de peso del 27% en 7 días (58,53 g. peso final, febrero de 2013) (Figura 206), pero siguió perdiendo peso hasta que se ha estabilizado en torno a 43,35 g. Desde febrero de 2013 hasta 2015 se ha seguido registrando el peso, de forma eventual. Las variaciones posteriores observadas en el peso son debidas a su higroscopicidad¹⁰⁵. La pérdida de peso total ha sido de un **46%**. Los cambios más importantes se han producido en la sección transversal, y menores en la tangencial y longitudinal, debido a la anisotropía del marfil (Figura 207).

105 43,44 g. en agosto de 2014), (43,33 g. en marzo de 2015), (43,38 g. en 28 mayo de 2015



Figura 207. Secuencia de los daños observados durante la fase de secado de la sección de marfil arqueológico Evolución del secado sin control y pérdida de peso de la sección de marfil arqueológico_3 SJBC_11_2471 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

8.2. Secado con HR controlada

El siguiente ensayo se realizó para estudiar el secado del marfil arqueológico anegado, ésta vez sobre un fragmento de defensa, reduciendo la humedad relativa de forma progresiva. Queríamos comprobar si la forma no seccionada de la defensa y su mayor tamaño, a diferencia de una sección¹⁰⁶, podría reducir el estrés durante el secado. Se tenía además como referencia las trece primeras defensas del Bajo de la Campana, que aunque se extrajeron y desconocemos si se realizó tratamiento alguno antes de ingresar en el museo a finales de los años setenta, sabemos que algunas consiguieron superar el secado sin colapsar completamente, aunque su estado de conservación es muy delicado.

El fragmento de defensa seleccionado, con nº de inventario SJBC_08_0492, tiene una cuarta parte fragmentada en su extremo proximal, y presenta un estado de conservación deficiente, con una destacable pérdida de superficie por erosión y colonización biológica que se extiende casi sobre tres cuartas partes del volumen total. Hacia el extremo distal la defensa está mejor conservada, como consecuencia de haber permanecido protegida por el sedimento (Figura 208).

¹⁰⁶ Por los cortes practicado, una sección de marfil arqueológico anegado presenta una mayor superficie de exposición al medio aéreo y pierde la tensión y fortaleza que le proporciona su forma original.

DATOS DEL FRAGMENTO DE DEFENSA PARA SECADO CONTROLADO

Longitud en línea recta entre sus extremos: 65 cm.

Diámetro máximo: 9,5 cm.

Peso saturado de agua: 3,200 Kg. (2,450 Kg. fragmento mayor + 750 g.)



Figura 208. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Después de documentar y pesar la defensa, se programó la cámara de humedad, *Sanyo versatile environmental test chamber*¹⁰⁷, para iniciar un secado controlado, reduciendo de forma progresiva la humedad en su interior (Figura 209).

¹⁰⁷ MRL-351H, con rango de temperatura de 5°C a 40°C, humedad relativa máxima de 80% para temperaturas superiores a 30°C con posibilidad de descenso lineal hasta 50% a 40°C.

defensa se fotografiaba y pesaba cada dos días, y a partir del tercer mes cada 15 días. El proceso de secado concluyó en enero de 2014 (Figura 210).

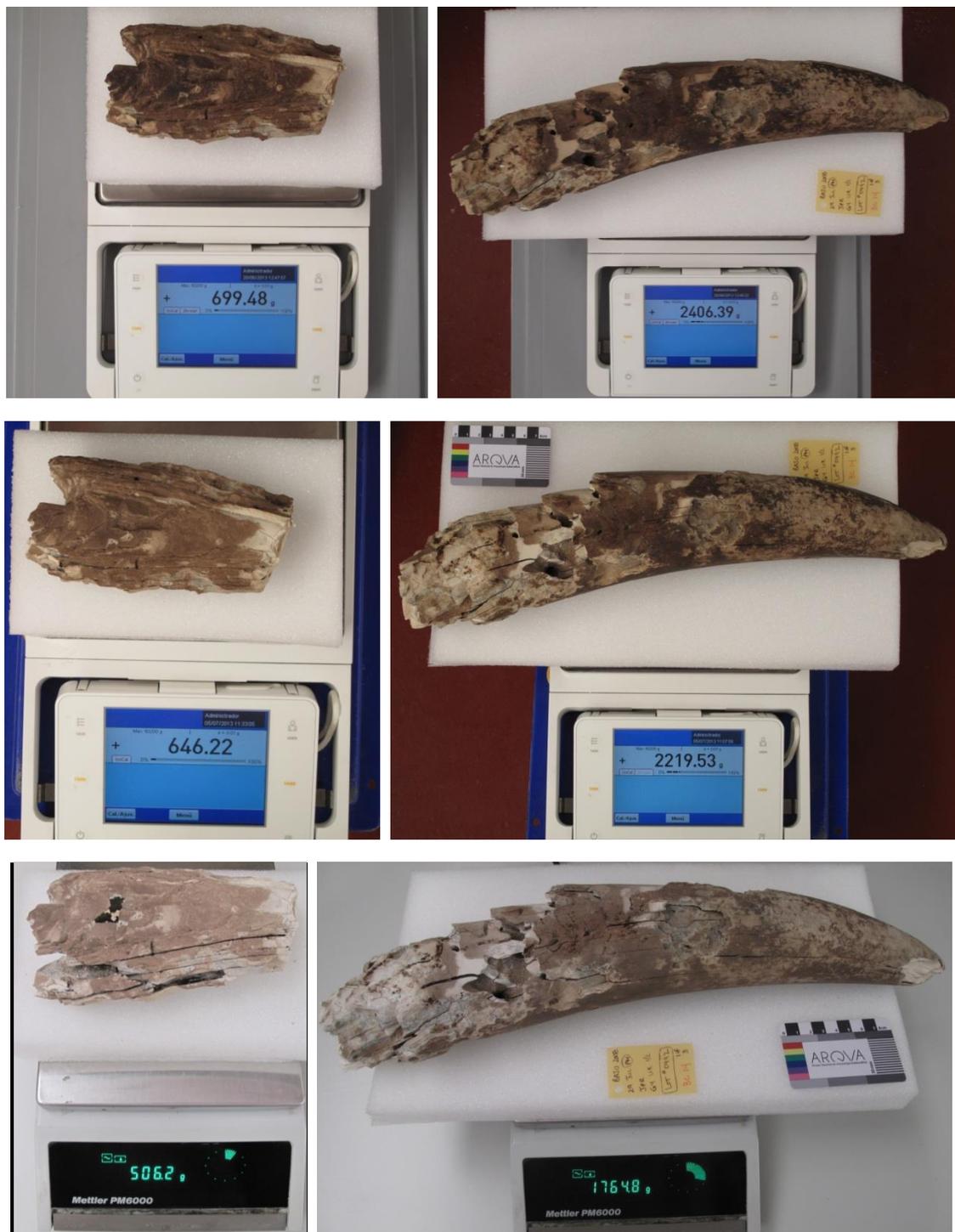


Figura 210. Evolución del secado con HR controlada y pérdida de peso del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Descripción de daños

Las primeras fisuras comienzan a aparecer a la semana de iniciarse el secado, cuando pierde el 10% del peso en agua. La defensa conserva un tacto ligeramente fresco y húmedo.

En un mes pierde el 16% de su peso en agua; las fisuras siguen evolucionando y comienzan a ser más grandes y profundas.



Figura 211. Imágenes antes y después del secado del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

El color cada vez es más claro y las fisuras y grietas, visibles cuando estaba anegada, se localizan principalmente en dirección longitudinal. Algunas áreas parecen resistir bien el secado y otras, sin embargo, sufren fuertes retracciones y se separan los estratos de dentina (Figuras 211 y 212).



Figura 212. Imágenes antes y después del secado del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

La separación de estratos se produce cuando alcanza el 12% de pérdida de peso en agua. La presencia de compuestos y productos infiltrados o neoformados en grietas y entre estratos, algunos de ellos de grosor considerable, facilita el desprendimiento.

La pérdida de peso en agua es del 7% cada mes, pero los daños se han producido de igual forma y la separación de estratos de dentina es muy evidente en las secciones transversales (Figura 213).

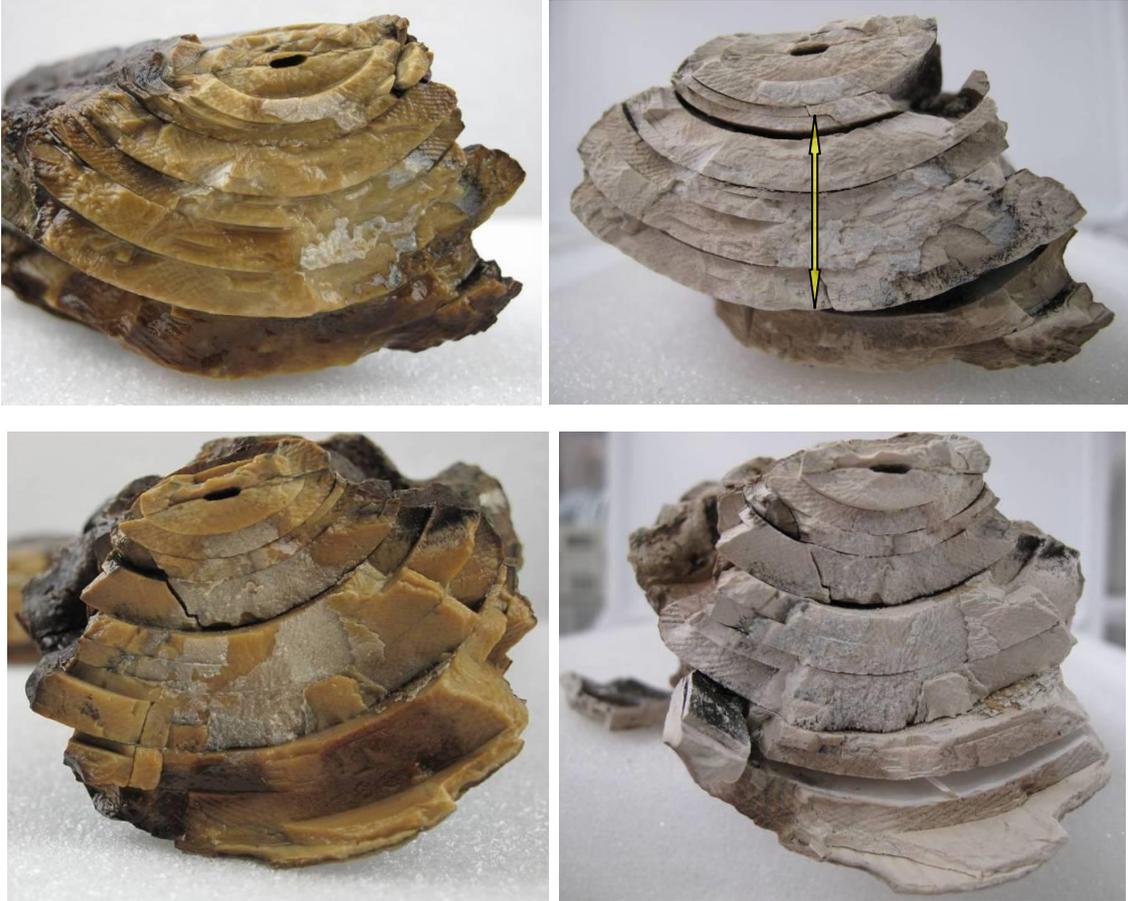


Figura 213. Imágenes antes y después del secado del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_08_0492 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 214. Imagen del fragmento de defensa con n^o de inventario SJBC_08_0492 después del secado (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

El secado finaliza en enero de 2014, cuando los pesos finales alcanzados son: fragmento grande (1,629 Kg.) y fragmento pequeño (447,8 g.). Han perdido, respectivamente, **un 33% y 40% en peso**.

Durante el secado la defensa ha experimentado una retracción importante, los fragmentos mayores o defensas completas, parece que pierden un porcentaje de agua en peso algo menor que los fragmentos pequeños.

La defensa ha colapsado, la separación y caída de estratos hacen extremadamente difícil su manipulación para labores como pesado o fotografía. En sección transversal la variación dimensional es muy notable y la separación se aprecia tanto en estratos exteriores como interiores (Figura 214).

8.3. El procedimiento de la plastinación

Como ya avanzamos anteriormente, la plastinación es un procedimiento utilizado principalmente, en medicina y veterinaria, como un método de preservación de

órganos de forma permanente. El procedimiento fue desarrollado y patentado por Gunther von Hagens, en 1978, y consiste en sustituir el agua y la grasa del órgano o tejidos por acetona, y ésta por elastómeros de silicona curables, que se incorporan mediante impregnación en condiciones de vacío, a una temperatura de -25°C . Finalmente, el tratamiento acaba con el curado de la pieza a temperatura ambiente (Hagens, 1985).

Aunque el procedimiento *S10/15 cold-temperature plastination technique* de Biodur® es el más extendido, también se puede aplicar a temperatura ambiente, aunque los productos están diseñados para ser aplicados a temperaturas bajo cero.

Ian Godfrey, del *Western Australian Museum*, experimentó este procedimiento sobre algunos fragmentos de marfil procedentes del mercante Vergulde Draeck, obteniendo óptimos (Godfrey et al., 2012). La impregnación la realizó a temperaturas bajo 0 y a temperatura ambiente, puesto que a mayor temperatura, menor es la viscosidad del polímero y por lo tanto, la difusión en un material extremadamente denso como el marfil, es más fácil.

Otras empresas como Silicone Inc., Corcoran Chemicals® o Dow Corning® han formulado polímeros de silicona más fluidos que no necesitan las condiciones de bajas temperaturas del procedimiento original, lo que ha modificado ligeramente la técnica, se denominan *North Carolina cold-temperature plastination technique* y *Dow®/Corcoran technique* (Raouf et al., 2007; Henry, 2007).

El *Archaeological Preservation Research Laboratory* de *Texas A&M University*, bajo la dirección de Wayne Smith, ha perseguido el mismo objetivo de trabajar con polímeros muy fluidos, que permitan impregnar a temperatura ambiente con un ligero vacío o incluso sin él, por ser unos parámetros más adecuados para el tratamiento de objetos arqueológicos. La línea de investigación emprendida por este laboratorio y Dow

Corning® ha obtenido unos productos que requieren de una técnica muy similar a la original, con alguna modificación.

Las publicaciones de Wayne Smith (Smith, 2003) nos hablan de los excelentes resultados obtenidos en su aplicación sobre materiales orgánicos e inorgánicos del pecio La Belle, s. XVII, hundido en Port Royal (Jamaica), o el marfil anegado procedente del pecio Tantura B, s. IX d.C., en Israel. También ha aplicado esta técnica sobre fragmentos de defensas del Vergulde Draeck, Australia, del que ya hicimos referencia anteriormente, sobre las que Ian Godfrey había experimentado también con la técnica original *cold temperature plastination technique*. (Godfrey et al., 2012).

En ambos casos, se sustituye el agua de los materiales a preservar por acetona¹⁰⁸, es el primer paso en todas las técnicas, y posteriormente se impregna con elastómeros de silicona curables, para acabar con el curado de la pieza.

La composición química de los componentes es la siguiente:

Biodur®:

S10/15 es el polímero de silicona, un polidimetilsiloxano (grupo alcohol terminal).

S3 es el catalizador, una mezcla cuyo componente mayoritario es dilaurato de dibutil estaño

S6 es el crosslinker, un tetraetoxisilano (Chaynes y Mingotaud, 2004)

Dow Corning®:

PR10 es el polímero de silicona, un polidimetilsiloxano (grupo alcohol terminal) (40 Cst)

CR20 es el crosslinker, Metiltrimetoxisilano

CT32 es el catalizador, diacetato de dibutil estaño

108 Etanol y acetona en el procedimiento desarrollado por el Archaeological Preservation Research Laboratory de la Texas A&M University.

Primero el agua es sustituida por etanol, y el etanol por acetona, en sucesivos baños en los que la proporción crece gradualmente, 75:25, 50:50, 25:75, 100 para agua/etanol y etanol/acetona.

La diferencia entre procedimientos, además de la formulación de los polímeros que son muy fluidos en el caso de Dow Corning®, radica en la combinación de los mismos. Biodur® impregna la pieza a preservar, una vez deshidratada, en una mezcla de polímero de silicona y catalizador (al 1%) en atmósfera reducida, normalmente a -20°C/-23°C, pero también a temperatura ambiente. Las burbujas que desprende la pieza durante la impregnación indican la salida de la acetona al ser sustituida por la mezcla de polímero y catalizador, cuando cesa, la impregnación ha finalizado.

Posteriormente la pieza se cura, exponiéndola a los vapores del crosslinker.

El procedimiento desarrollado por el *Archaeological Preservation Research Laboratory* de la *Texas A&M University* y Dow Corning® utiliza polímeros de silicona mucho más fluidos, y un cambio en la combinación de los componentes; la pieza a conservar, después de ser deshidratada en etanol y acetona, es impregnada con una mezcla de polímero de silicona y crosslinker (3-7%, incluso superior), a temperatura ambiente y utilizando un ligero vacío. Cuando el burbujeo desaparece, la acetona ha sido sustituida por la mezcla, y a la pieza se le aplica el tercer componente, el catalizador, normalmente a pincel, se envuelve en plástico, y posteriormente se expone al aire, para terminar el curado.

La mezcla de polímero y crosslinker es preferida por ser más estable, aplicarse a temperatura ambiente y con un ligero vacío, no se necesita un equipamiento sofisticado y complejo, el catalizador tiene un tamaño molecular muy pequeño, se incorpora fácilmente y el aire acaba el proceso (Smith, 2003).

Las ventajas e inconvenientes de las técnicas radican, principalmente, en el acceso a los productos. Biodur® es una empresa alemana y la adquisición de los productos es sencilla y rápida, a diferencia de Dow Corning®, que al viajar desde Estados Unidos, las tasas e intermediarios (distribuidores de la marca en Europa) encarecen y ralentizan su adquisición. Por otro lado, aunque los productos de Biodur® son fáciles de conseguir,

necesitan de una infraestructura más cara y compleja que la necesaria para trabajar con Dow Corning^{®109}.

8.3.1. Aplicación del procedimiento de la plastinación, método Biodur[®] S15, a temperatura ambiente

Después de conocer las experiencias del procedimiento de la plastinación en la conservación de materiales arqueológicos orgánicos de procedencia subacuática (Smith, 2003; Godfrey et al., 2012), quisimos aplicarlo en una sección de defensa del Bajo de la Campana, para conocer la metodología y efectividad del tratamiento.

Los contactos mantenidos entre el MNAS y el Laboratorio de Plastinación, del Departamento de Anatomía y Embriología¹¹⁰ de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Murcia, cuyos trabajos con la técnica Biodur[®] S10/S15 gozan de reconocido prestigio a nivel nacional e internacional, hizo posible una fructífera colaboración por el interés en abrir nuevas líneas de investigación, que comenzó con esta experiencia, la aplicación de la técnica de la plastinación en conservación de patrimonio arqueológico de procedencia subacuática.

Aunque nuestro objetivo era testar los dos procedimientos de plastinación, el original de Von Hagens y su variante desarrollada por el APRL de la *Texas A&M University*, el fácil acceso a los productos Biodur[®] y la posibilidad de contar con la infraestructura del Laboratorio de Plastinación¹¹¹ mencionado, fue el motivo de la elección de este procedimiento para nuestra investigación. No podemos olvidar la inestimable

109 Cámara de vacío con cubierta transparente, de vidrio temperado o policarbonato (para trabajar en vacío), Bomba de vacío (preferiblemente de aceite), capaz de alcanzar una presión final próxima a 0 mm Hg, Campana de vacío, tubos y válvulas de ajuste de precisión, Manómetro de mercurio Bennert o digital .

¹¹⁰ El Laboratorio de Plastinación, del Departamento de Anatomía y Embriología de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Murcia, está dirigido por el Dr. Rafael Latorre Reviriego y el Dr. Octavio López Alborns.

¹¹¹ El Laboratorio de Plastinación, del Departamento de Anatomía y Embriología de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Murcia, está dirigido por el Dr. Rafael Latorre Reviriego y el Dr. Octavio López Alborns.

experiencia e implicación de los Doctores Latorre Reviriego y López Albors en la aplicación de esta técnica.

Utilizamos la sección nº 4 del fragmento de defensa SJBC_11_2471¹¹² (Figura 215), que fue documentada antes y después del tratamiento. Sus dimensiones y peso antes del tratamiento son:

DATOS DE LA SECCIÓN PARA PLASTINACIÓN

Sección transversal: 5cm. x 4 cm.

Grosor: 2,1 cm.

Peso saturado de agua: 48,36 g.

Densidad (medida directa por estereopícnómetro) de 1,783 gr/cm³, con una desviación de 0,007 gr/cm³.

112 La estrategia seguida para la aplicación del procedimiento de la plastinación sobre marfil arqueológico anegado ha sido seleccionar una sección de fragmento de defensa, y si los resultados eran satisfactorios, aplicarlo sobre un fragmento de defensa y por último, una defensa completa.

La plastinación de la sección se ha realizado dos veces, primero con la sección 5a y después con la sección 4a, ambas del fragmento SJBC_11_2471.

A pesar de que la primera vez tuvimos un excelente resultado, decidimos repetir la experiencia para incluir la documentación 3D, de ahí que en las tablas de deshidratación e impregnación que corresponden a la sección 4a tienen fecha de 2015, mientras que las del fragmento de defensa SJBC_11_2980 y defensa completa SJBC_10_1926, tienen fecha de 2014.

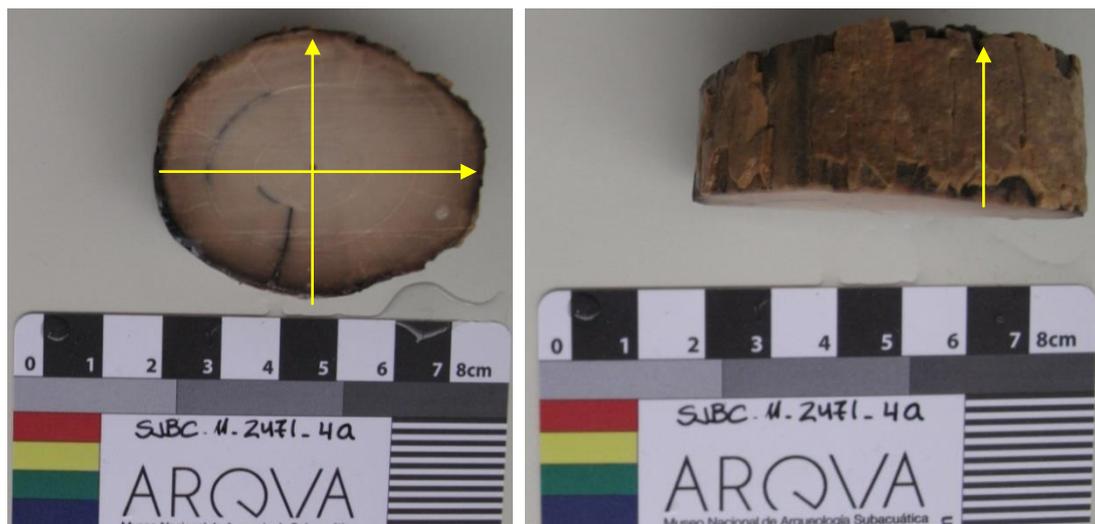


Figura 215. Sección con nº de inventario SJBC_11_2471_4 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

La sección de marfil arqueológico fue documentada antes y después del procedimiento de plastinación, fotografía y escaneado 3D, para registrar de un modo preciso cualquier variación que pueda producirse.

Una vez registrado el estado inicial procedimos a la aplicación del procedimiento de la plastinación, técnica Biodur[®] S15 en el Laboratorio de Plastinación de la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Murcia.

Los pasos del procedimiento de la plastinación son:

DESHIDRATACIÓN

La sección SJBC_11_2471_4 fue deshidratada en sucesivos baños de acetona, comenzando con una pureza del baño del 96% hasta alcanzar el 99,8%. La sustitución del agua por la acetona se hace en cámara refrigerada, 5°C, para evitar que el intercambio sea excesivamente rápido y se produzca contracción. El proceso finalizó a los 25 días (Figura 216).

Tabla 21. Deshidratación de la sección con nº de inventario SJBC_11_2471_4

Fecha	% pureza acetona	Tª
16-abril-2015	96%	5º
17-abril-2015	De 95% a 100%	
20-abril-2015	De 99,3% a 100%	
21-abril-2015	De 100% a 99,8%	
11-mayo-2015	99,8%	
	Paso de acetona a silicona a 2º	2º

Durante la deshidratación, detectamos una fisura, que en principio no progresa. Parece probable que el agua juega un papel importante como elemento de cohesión en materiales orgánicos y mixtos degradados de procedencia subacuática, como es el caso del marfil.



Figura 216. Sección SJBC_11_2471_4 durante la deshidratación en acetona (Laboratorio de Plastinación, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia)

IMPREGNACIÓN

Una vez finalizada la deshidratación con acetona, pasamos a la fase de impregnación, introducimos la sección en una mezcla de polímero de silicona y catalizador, Biodur® S15 y S3 al 1%, con ayuda de vacío. Se observa burbujeo continuo que correspondería a la salida de la acetona e incorporación del polímero. Cuando cesa, es un indicativo de que la impregnación ha finalizado.

Esta etapa se hace a temperatura ambiente, entre 18 y 20 °C (Figura 217).



Figura 217. Sección SJBC_11_2471_4 durante la fase de impregnación a temperatura ambiente (Laboratorio de Plastinación, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia)

El valor de la presión durante la impregnación desciende gradualmente de los 760 mm Hg a 2 mm Hg en dos días y medio (Tabla 21):

Tabla 22. Impregnación de la sección de marfil arqueológico SJBC_11_2471_4

FECHA CONTROL		PRESIÓN	
DÍA	HORA		mm Hg
11-junio-2015	11:30	Conexión bomba	370
	12:30		240
	14:00		160
	14:35		110
	19:00		103
	20:00		70
12-junio-2015	08:05		60
	09:30		33
	11:30		25
	19:30		15
	20:00	Sin burbujas	5
13-junio-2015	08:15	Sin burbujas	4
	09:10		6
	11:50		4
	13:15		3
	14:30		2
	19:00	Fin	2

Durante la impregnación no se detectaron incidencias, como pudiera ser la aparición de nuevas fisuras, sólo se mantuvo la originada durante la fase de deshidratación (Figura 218).



**Figura 218. Sección SJBC_11_2471_4 impregnada (izquierda) y durante la fase de curado (derecha)
(Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)**

CURADO

Cuando la impregnación llegó a su fin, la sección se extrajo del baño de polímero y catalizador y se eliminaron los restos de la mezcla con papel de celulosa. Posteriormente, se introdujo en una cámara de curado, una caja cerrada con un pequeño recipiente donde se coloca el crosslinker, para que sus vapores saturen el interior y posibilite el curado. Esta última fase duró siete días. Durante la exposición de la sección a los vapores de Biodur[®] S6, comenzó a cambiar de color, se aclaró gradualmente hasta que el secado fue completo.

La apariencia es muy similar al marfil seco, no se aprecian restos satinados ni depósitos brillantes de polímero en superficie o intersticios.

Una vez finalizado el curado, se realizó un control de la evolución del peso de la sección, que se mantuvo en 46,88 g.

La fisura permaneció estable, no evolucionó ni aparecieron nuevas.

La diferencia entre el peso inicial y final de la sección SJBC_11_2471_4, ha sido de 1,48 g. (48,36 g. – 47,07 g.), por lo que experimentó una pérdida de peso de un 2,66 %.

8.3.2. Escaneado en 3D, antes y después del tratamiento de plastinación

Como ya se ha indicado, antes y después de la aplicación del procedimiento de la plastinación, se realizó una medición de las dimensiones de la sección, dimensiones, masa, volúmen, densidad y registro de su geometría mediante un escaneado en 3D, para determinar objetivamente cualquier variación en su morfología y determinar la efectividad del tratamiento. El registro digital ha permitido su comparación antes y después de este tratamiento de conservación, para determinar la bondad dimensional del mismo, ahora y en un futuro (Figuras 219 a 223).

La digitalización 3D¹¹³ fue realizada por el Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico¹¹⁴, del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena¹¹⁵.

Los datos del equipo son:

Escáner 3D de tecnología de luz blanca estructurada marca Steinbichler modelo Comet 5 1.4M.

Balanza analítica marca Mettler Toledo modelo PB3002-S/FACT

Estereopícnómetro Quantachrome Instruments modelo SPY 600

Software CometPlus 7,51, Software RapidForm XOR2

Calibre marca Mitutoyo, Cámara fotográfica marca Sony modelo DSC-H50



Figura 219. Escáner 3D del el Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico, del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena (Imagen tomada por la autora.

Archivo fotográfico del MNAS)

113 INFORME TÉCNICO DEL PROCESO Y RESULTADOS DE ESCANEADO 3D DE UNA MUESTRA DE DEFENSA DE MARFIL. Denominación de la muestra: SJBC_112471a. Lola Ojados González. Servicio de Diseño Industrial y Cálculo Científico, Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, Universidad Politécnica de Cartagena. Julio 2015. Inédito

114 En adelante SEDIC

115 En adelante UPCT

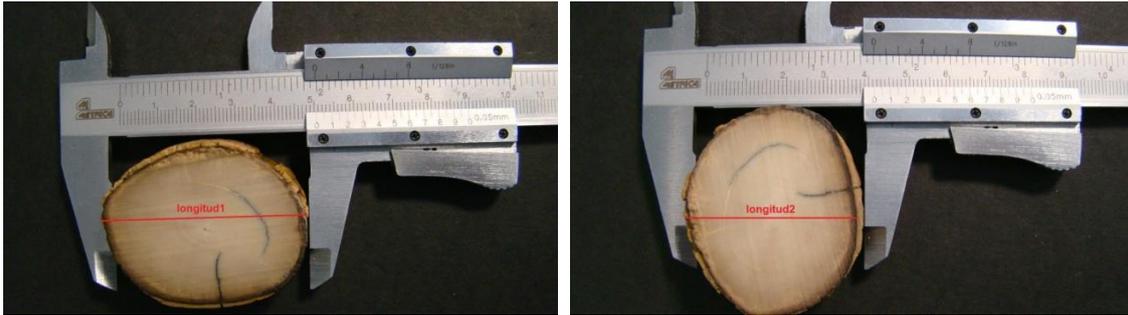


Figura 220. . Medición con calibre de la Longitud 1 y 2 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 34, Imágenes_012 y 013)

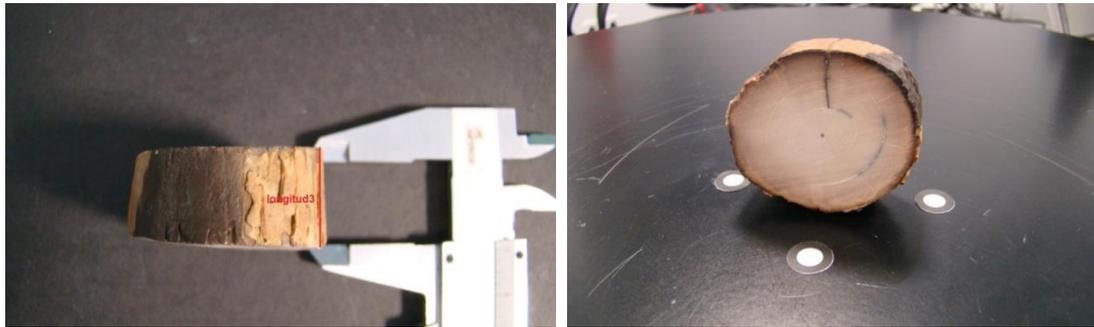


Figura 221. Medición con calibre de la Longitud 3 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 y posicionamiento antes de realizar las tomas de digitalización mediante macro con mesa giratoria (Ojados, 2015, p. 34, Imágen_014 y p. 33, Imágen_008)

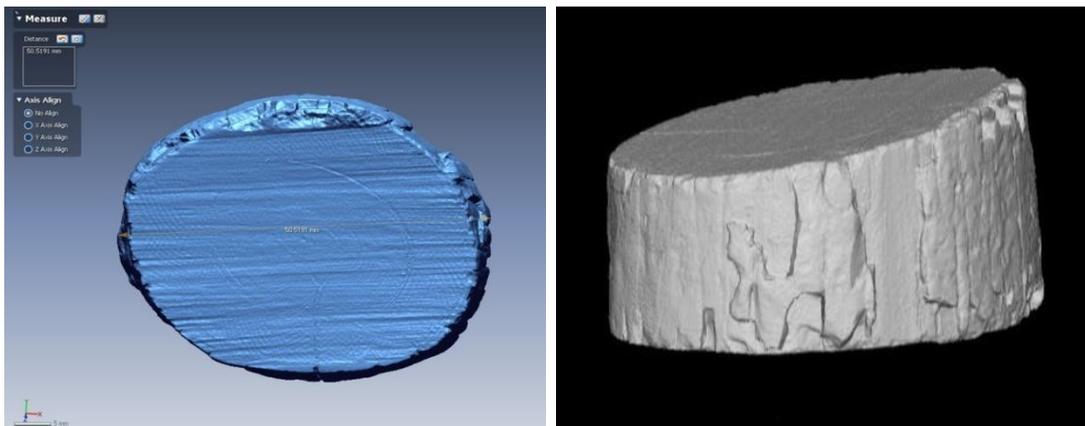


Figura 222. (Izquierda) Malla de una cara, obtenida en RapidForm a través de la nube de puntos adquirida con el escáner COMET5 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 35, Imágen_029 y p. 36, Imágen_020)

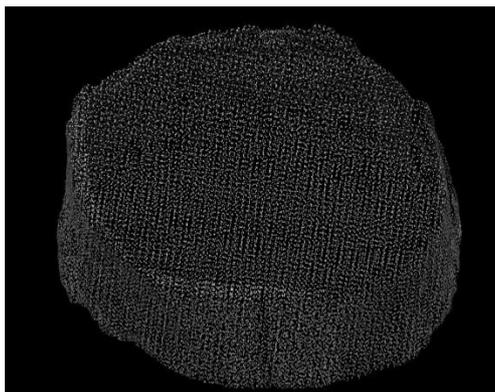


Figura 223. Fotografía de la nube de puntos obtenida con el escáner COMET5 de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 36, Imágen_017)

El estudio comparativo de la sección antes y después del tratamiento ha determinado que el procedimiento de la plastinación:

Ha producido una ligera disminución del peso de la sección en un 2,66%, debido a la sustitución del agua por el polímero.

Ha producido una ligera disminución de la densidad de la sección tratada, un 4,85% inferior.

Ha producido una ligera disminución del volumen de la sección tratada, un 4,8% (obtenido con peso y densidad) y 4,9% (obtenido por escaneado) inferior

Los cambios dimensionales de la sección, contracción, no son significativos. Algunas fisuras y detalles de relieve perceptibles inicialmente, como las marcas de corte, se han suavizado debido a la incorporación del agente consolidante, polímero. Sin embargo, algunas grietas han incrementado su separación (Figuras 224 a 226)

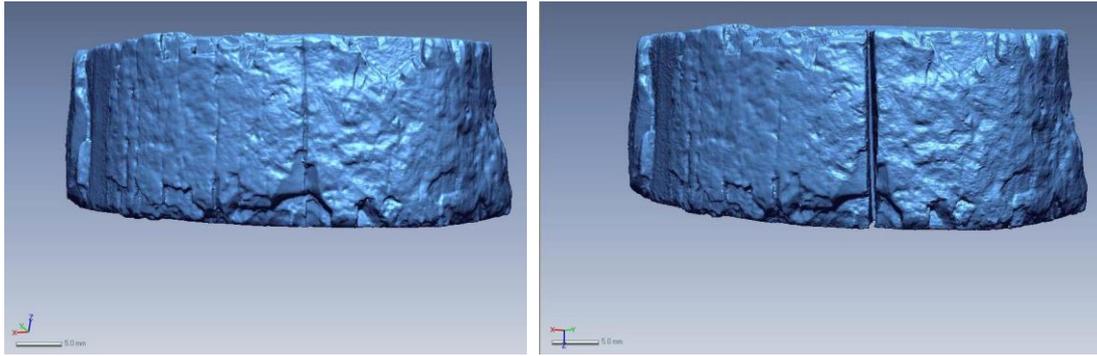


Figura 224. Incremento del tamaño de una fisura longitudinal de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4, sin que llegue a separarse o fracturar (Ojados, 2015, p. 43, Imágen_024 y _023)

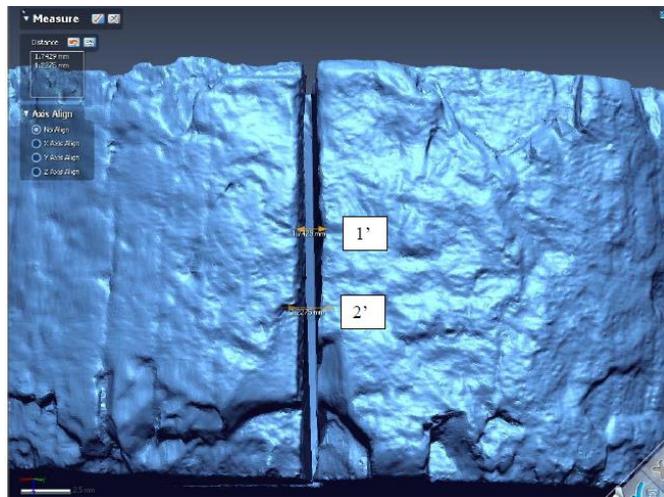


Figura 225. Detalle de la medición de la fisura longitudinal de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 (Ojados, 2015, p. 6, Fig. 5)

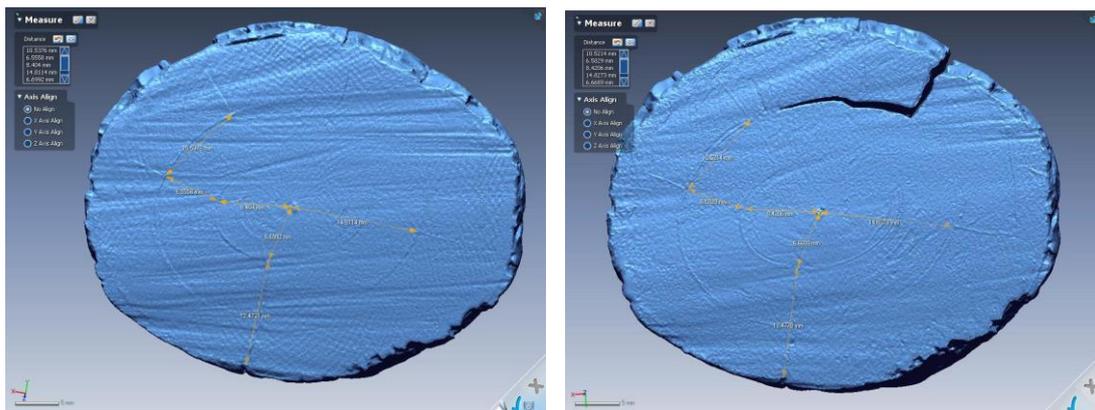


Figura 226. (Izquierda) Sección de marfil arqueológico anegado SJBC11-2471-4 antes de la plastinación. (Derecha) Fisura transversal de la sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 producida durante la fase de deshidratación, previa a la plastinación (Ojados, 2015, p. 12, Fig. 11 y p. 13, Fig. 12)

1. *El color de la sección plastinada es más claro y brillante que cuando estaba anegado de agua, un color más próximo al marfil seco no tratado (Figura 227) (Ojados, 2015:23 y 24).*

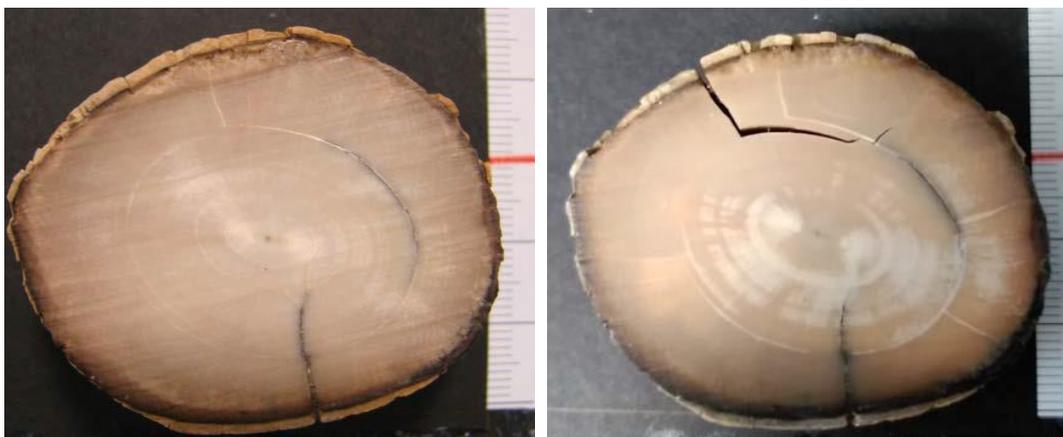


Figura 227. (Izquierda) Sección de marfil arqueológico anegado SJBC11-2471-4 antes de la plastinación. (Derecha) Sección de marfil arqueológico SJBC11-2471-4 plastinado durante la fase de curado) (Ojados, 2015, p. 2, Figs. 18 y 19)

8.3.3. Experimentación con un fragmento de defensa SJBC_11_2980 y una defensa completa SJBC_10_1926 del Bajo de la Campana

Fragmento de defensa SJBC_11_2980

La estabilidad conseguida con el procedimiento de la plastinación, nos hizo plantearnos si el comportamiento sería igual en un fragmento de defensa, con la forma original sin estar seccionada. Para ello seleccionamos el fragmento con nº de inventario SJBC_11_2980 que conservaba el extremo distal, el proximal estaba casi perdido (Figura 228).

En este fragmento de defensa no se consideró necesario realizar el escaneado 3D, la estabilidad dimensional del procedimiento de la plastinación ya había sido verificada sobre la sección de defensa SJBC_11_2471_4.



Figura 228. Fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

El fragmento de defensa SJBC_11_2980 tiene las siguientes dimensiones y peso:

DATOS DEL FRAGMENTO DE DEFENSA PARA PLASTINACIÓN

Longitud en línea recta entre extremos proximal y distal de 22 cm.

Curvatura exterior, 25 cm.

Diámetro máximo de 4,6 cm.

Peso saturado de agua de 373,61 g.

Se empleó el mismo procedimiento de plastinación que en el caso de la sección SJBC_11_2471_4, y podemos destacar que durante la deshidratación no se observó ninguna fisura, ninguna grieta o desprendimiento, permaneció estable a diferencia de lo que sucedió con la sección durante esta etapa. Es posible que el corte del primer fragmento de defensa, SJBC_11_2471 para obtener secciones haya hecho que éstas sean más susceptibles a las tensiones y fenómenos de retracción durante el secado, que para fragmentos de defensa o defensas enteras sin manipular.

DESHIDRATACIÓN: 27 días**Tabla 23. Deshidratación del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980**

Fecha	% pureza acetona	T ^º
11-junio-2014	95,5 %	5 ^º C
12-junio-2014	94,6 %	
17-junio-2014	93,5 %	
18-junio-2014	93,5 % a 100 %	
20-junio-2014	99,6 %	
23-junio-2014	99,4 %	
25-junio-2014	99,4 %	
26-junio-2014	99,4 % a 100 %	
30-junio-2014	99,7 %	
1-julio-2014	99,6 %	
3-julio-2014	99,5 %	
8-julio-2014	99,5 %	
	Paso de acetona a silicona a 2 ^º C	2 ^º C

IMPREGNACIÓN: 14 días

Tabla 24. Impregnación del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980

Fecha Control		Presión		
Día	Hora	BAR	mm Hg	
23-julio-2014	11:10	0,5 a 5PC		
	12:00	0,5 a 5PC	125	
	15:00	a 5PC	127	
	16:30		127	
	17:00		127	
23-julio-2014	06:30		110	
	11:00		66	
	11:45		76	
	12:30		73	
	14:00		60	
	15:15		55	
	16:30		47	
24-julio-2014	06:30		40	
	20:00		30	
	24-julio-2014	06:10		26
		06:00		23
		06:55		16
12:25		14		
25-julio-2014	06:30		13	
	06:15		13	
	10:00		6	
	17:00		5	
26-julio-2014	06:30		4	
	PASAJE A Tª AMBIENTE			
	16:30		4	
	19:30		4	
26-julio-2014	06:00		4	
	20:40		4	
	26-julio-2014	06:00		4
20-julio-2014	10:00	con burbujas	4	
21-julio-2014	06:00	agua con burbujas, ahora de 3 a 5 (3)	4	
01-agosto-2014	06:00	agua con burbujas	3	
04-agosto-2014	10:00		3	
	20:30		3	
05-agosto-2014	12:40		FIN	

Después de la impregnación, se extrajo la pieza del baño y no se retiró el exceso de polímero, se decidió aplicar más mezcla de impregnación (S15+S3 al 1%) por la superficie, para determinar si el hecho de dejar este estrato grueso era mejor para evitar posibles pérdidas o desprendimientos de *cementum* o dentina. También nos permitiría conocer cómo retirar los excesos de polímero curado en superficie y si durante esta operación se produce algún tipo de pérdida (Figura 229).

CURADO: 12 días en cámara de curado con S6.



Figura 229. Fragmento de defensa con nº de inventario SJC_11_2980 plastinada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Peso final, fragmento plastinado: 365,75 g. Pérdida de peso de un 2,10%

La eliminación del polímero superficial se realizó sobre el fragmento de defensa SJBC_11_2980 con el uso de disolventes y medios mecánicos.

Las pruebas comenzaron con el uso de disolventes (etanol, acetona, y una combinación de ambos al 50%) aplicados con hisopo, pincel e inmersión, sin que se produzca cambio alguno.



Figura 230. Detalle de la eliminación mecánica del polímero en superficie del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 plastinada (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

A continuación se probaron diferentes medios mecánicos, comenzamos con la retirada de estratos superficiales con escalpelo. El resultado aparentemente es bueno, pero no se aprecia una diferencia de textura o dureza que permita saber que hemos llegado a la superficie del marfil y, por tanto, finalizar. La silicona está tan íntimamente incorporada que es imposible encontrar la superficie original del marfil, la textura original del marfil ha sido modificada por la incorporación del polímero, y junto con la eliminación de polímero, eliminamos superficie original (Figuras 230 y 231).



Figura 231. Eliminación mecánica del polímero en superficie del fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980. La línea central divide la zona izquierda, todavía con polímero en superficie, de la derecha, en la que hemos eliminado polímeros y parte de la superficie original (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Decidimos cambiar la estrategia, procediendo a la eliminación mecánica con escalpelo, mediante un rayado a nivel superficial del estrato de silicona y, posteriormente, un frotado de los restos con hisopo, que se arrastran fácilmente (Figura 232). Se invierte algo más de tiempo, pero es muy controlable, efectivo y respetuoso. La superficie original del fragmento de defensa se conserva y vemos la rugosidad original.



Figura 232. Prueba de rayado sobre el polímero en superficie para su eliminación mecánica, fragmento de defensa con nº de inventario SJBC_11_2980 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Incluso es factible retirar este estrato, prescindiendo del rayado y frotando con el hisopo, porque el algodón se adhiere a la silicona y la arrastra perfectamente. En ningún caso se produce desprendimiento alguno y el fragmento permanece muy estable (Figuras 233 y 234).



Figura 233. Eliminación mecánica del polímero en superficie con escalpelo (derecha) y algodón (izquierda, sector inferior). En este último caso, el resultado es muy bueno y la superficie original no sufre ningún daño. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 234. Resultado final del fragmento de defensa SJBC_11_2980, plastinado, una vez eliminado el estrato de polímero superficial. (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Defensa completa SJBC_10_1926 del Bajo de la Campana

Los buenos resultados obtenidos en la sección SJBC_11_2471_4 y en el fragmento de defensa SJBC_11_2980, decidimos aplicar la técnica S15 de Biodur[®], a temperatura ambiente, una vez más sobre una defensa completa, SJBC_10_1926 (Figura 235).



Figura 235. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

Las dimensiones de la defensa son:

DATOS DE LA DEFENSA PARA PLASTINACIÓN

Longitud en línea recta entre extremos proximal y distal de 72 cm.

Curvatura exterior, 100 cm.

Diámetro máximo de 8,1 cm.

Peso saturado de agua de 4,850 Kg.

El procedimiento se desarrolló de la siguiente manera:

DESHIDRATACIÓN: 27 días

Tabla 25. Deshidratación de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926

Fecha	% pureza acetona	T ^º
11-junio-2014	95,5 %	5 ^º C
12-junio-2014	94,6 %	
17-junio-2014	93,5 %	
18-junio-2014	93,5 % a 100 %	
20-junio-2014	99,6 %	
23-junio-2014	99,4 %	
25-junio-2014	99,4 %	
26-junio-2014	99,4 % a 100 %	
30-junio-2014	99,7 %	
1-julio-2014	99,6 %	
3-julio-2014	99,5 %	
8-julio-2014	99,5 %	
	Paso de acetona a silicona a 2 ^º C	2 ^º C

Durante la deshidratación no observamos ninguna fisura, ninguna grieta o desprendimiento, la defensa permaneció estable.

IMPREGNACIÓN: 30 días (Figura 236)**Tabla 26. Impregnación de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926**

Fecha Control		Presión	
Día	Hora	BAR	mm Hg
13-agosto-2014	11:30	-0,8	363
		38C	340
			150
	12:30		140
	13:00		123
	16:00		133
14-agosto-2014	9:00		119
	12:00		114
	12:15		100
	13:30		83
	16:00		87
15-agosto-2014	9:00		76
	11:00		50
18-agosto-2014	9:00		26
	16:00		21
19-agosto-2014	9:00		19
	11:00		23
	13:30		22
	19:00		19
20-agosto-2014	9:00		17
21-agosto-2014	9:00		13
	17:00		11
22-agosto-2014	17:00		9
25-agosto-2014	9:00		5
27-agosto-2014	9:00		5

Paso a temperatura ambiente			
	13:30	Tª ambiente	5
	15:30	Tª ambiente	5
28-agosto-2014	10:00	269C	4
29-agosto-2014	10:00	279C	4
3-septiembre-2014	11:45		4
4-septiembre-2014	8:15		4
	13:20		4
5-septiembre-2014	8:40		4
	9:00		4
8-septiembre-2014	8:15		3
9-septiembre-2014	8:30		3
10-septiembre-2014	8:30		3
11-septiembre-2014	8:20		2
12-septiembre-2014	13:10	FIN	2



Figura 236. . Burbujeo, que indica la salida de la acetona, durante la impregnación de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Laboratorio de Plastinación, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia)

Después de la impregnación, la defensa se extrajo del baño y se retiró el exceso de polímero con papel de celulosa, de tal manera que su limpieza mecánica, una vez curado fuera valorada en comparación con el caso anterior.

Al eliminar los excesos de polímero observamos desprendimientos puntuales del *cementum*. También se separó un pequeño fragmento del extremo proximal que tenía una microfisura detectada ya antes del tratamiento (Figura 237). Por lo tanto, parece que dejar un estrato grueso de polímero, protege la superficie, aunque se invierta algo más de tiempo en eliminarlo, una vez curado.

CURADO: 12 días en cámara de curado con S6.



Figura 237. Defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 plastinada (Imagen tomada por la autora.

Archivo fotográfico del MNAS)

4,445 Kg. peso final de la defensa platinada. Pérdida de peso de un 8,35%.

La limpieza del polímero curado en superficie se realizó por medios mecánicos, frotando con el algodón seco de un hisopo, el polímero era arrastrado sin problemas.

Los desprendimientos de *cementum* y del pequeño fragmento del extremo distal serán adheridos una vez finalizado el proceso de limpieza mecánica (Figura 238 a 240).



Figura 238. Antes y después de la eliminación mecánica del polímero en superficie de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)



Figura 239. Antes y después de la eliminación mecánica del polímero en superficie de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

No se han detectado nuevas fisuras ni el progreso de las que ya existían.



Figura 240. Antes y después de la eliminación mecánica del polímero en superficie de la defensa con nº de inventario SJBC_10_1926 (Imagen tomada por la autora. Archivo fotográfico del MNAS)

8.4. Nuevas propuestas en tratamientos de conservación

La aplicación de la plastinación ha sido un primer paso en la búsqueda de procedimientos de conservación para los problemas que plantea el marfil arqueológico de procedencia subacuática.

Nuevos procedimientos de conservación están siendo estudiados y aplicados con éxito sobre materiales orgánicos de procedencia subacuática, principalmente madera. De entre ellos, hemos seleccionado algunos con los que sería interesante experimentar para comprobar su eficacia real para la conservación de las defensas de marfil del Bajo de la Campana, y con cuyos autores hemos establecido contacto para una próxima colaboración.

8.4.1. Los diácidos grasos saturados

El laboratorio de ARC-Nucléart, en Grenoble, es un grupo de interés público formado por varias instituciones, Ministère de la Culture et de la Communication, Région Rhône-Alpes, Ville de Grenoble, le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) et l'association ProNucléart.

Es uno de los centros especializados en conservación y restauración de materiales de procedencia subacuática y, entre las líneas de estudio y trabajo para la conservación de materiales orgánicos anegados, han colaborado en el proyecto *Archaeological Bone Conservation*¹¹⁶, en la aplicación de diácidos grasos saturados (ácido azelaico y ácido

¹¹⁶ El proyecto *Archaeological Bone Conservation* (ArBoCo, 2007-2010), *Improvement of conservation methods for archaeological bone material (ivory, bone and antler)*, coordinado por Ina Reiche del *Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France* (LC2RMF – UMR 171 CNRS), Paris, y financiado por *French National Research Agency* y the project number ANR-07-JCJC-0149

sebácico) por su potencial como agentes consolidantes de materiales altamente degradados, como la madera y el hueso.

Las publicaciones de Guilles Chaumat, de *Arc NucléArt*, sobre la aplicación de los diácidos grasos saturados sobre madera y materiales óseos anegados (Chaumat et al., 2010, 2011), y el de Florent Duval sobre hueso (Duval, 2013), nos hablan de resultados aceptables, aunque otros autores cuestionan su viabilidad (Pedersen, 2012).

8.4.2. Nanopartículas

La nanotecnología es una de las especialidades de máximo interés y expansión en las últimas décadas, y de aplicación en múltiples campos; medicina, industria, pero también en la conservación del patrimonio cultural.

El *Consorzio per lo sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase* (CSGI) de Florencia ha desarrollado su actividad científica desde 1995 en múltiples campos, uno de los cuales es la formulación y aplicación de los nanomateriales en la conservación de patrimonio. Sus líneas de trabajo más destacadas son la consolidación de pintura mural, la desacidificación de papel y madera anegada o la limpieza de pintura sobre lienzo con nanopartículas.

Las nanopartículas son compuestos cuyo tamaño, en el rango del nanómetro o la millonésima parte del milímetro, le confiere unas propiedades singulares, como una excelente difusión y una fácil aplicación (Chelazzi et al., 2012).

El estudio de unas nanopartículas formuladas específicamente para la consolidación de marfil anegado, su estabilidad en el tiempo y la compatibilidad con el sustrato, podrían ser una alternativa a los problemas de conservación planteados.

8.4.3. Secado con CO₂ supercrítico

Kaye y Cole-Hamilton desarrollaron una alternativa a los tratamientos de secado conocidos para la madera anegada: el uso de fluidos supercríticos (Kaye y Cole-

Hamilton, 1994). Desde estas primeras experiencias y publicaciones, su aplicación en el secado de materiales orgánicos de procedencia subacuática ha experimentado un significativo incremento con resultados prometedores. Hasta el momento, los materiales tratados con este procedimiento han sido madera (Schindelholz et al., 2009), corcho (Cretté et al., 2013) y materiales óseos (D'Andrea et al., 2003).

El procedimiento consiste en la compresión de un gas o líquido a una determinada temperatura, para crear un fluido supercrítico, que al encontrarse entre ambas fases posee propiedades de ambos, siendo la más destacada la baja tensión superficial.

Los principales pasos del secado supercrítico son:

DESHIDRATACIÓN:

Muestra anegada inmersión en metanol anhidro. Intercambio agua-metanol anhidro hasta 100%.

SECADO en cámara de secado supercrítico.

Establecimiento de parámetros determinados (que se alcanzan de formas gradual y se mantienen según la naturaleza y tamaño de la muestra) y control a través de software y controlador de equipo.

La extracción completa del metanol indica el fin del proceso

DESPRESURIZACIÓN.

Enfriamiento y despresurización de la cámara. La muestra se equilibra con las condiciones ambientales.

La principal ventaja de este procedimiento es que no se adicionan nuevos productos que puedan interferir con el sustrato o los productos que ha incorporado del medio subacuático.

Capítulo 9 Evaluación de la eficiencia del tratamiento de plastinación

La evaluación y control del tratamiento de plastinación llevado a cabo sobre la sección de defensa de proboscídeo se ha llevado a cabo mediante la aplicación de diferentes técnicas instrumentales de examen morfológico, análisis estructural y ensayos mecánicos. El protocolo analítico ha constado de dos partes:

- a) Se ha evaluado la estabilidad y propiedades mecánicas del producto comercial usado como consolidante.
- b) Se ha evaluado la eficiencia del tratamiento de consolidación determinando la capacidad de impregnación del consolidante en función de la profundidad o de la zona de la sección de defensa plastinada y se han caracterizado los cambios en el aspecto visual de la sección de defensa plastinada tras ser sometida a diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado.

El siguiente esquema (Figura 241) resume el conjunto de ensayos llevados a cabo:

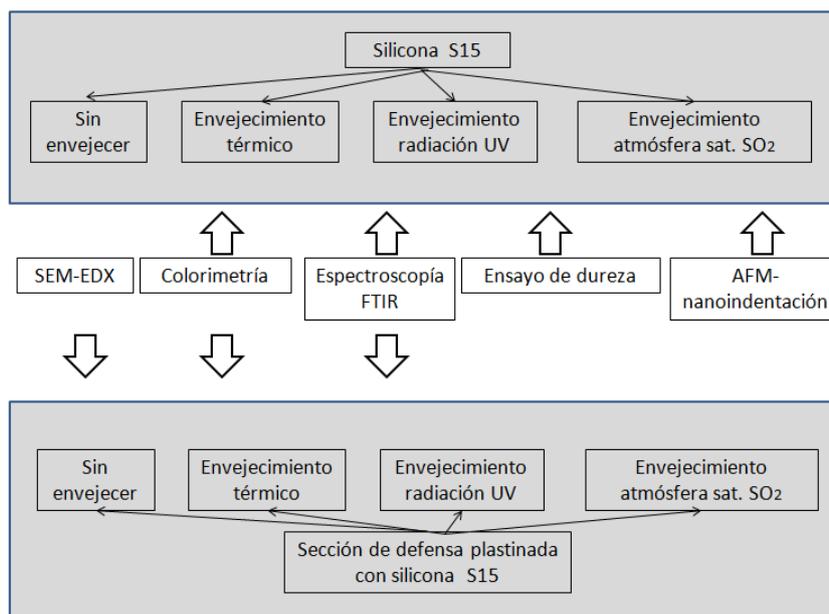


Figura 241. Esquema de muestras y ensayos efectuados para el control de la eficiencia del tratamiento de plastinación

9.1. Materiales y métodos

9.1.1. Instrumentación analítica

Microscopía óptica.- La sección de defensa ha sido examinada mediante un microscopio óptico de la marca Leica modelo DMR2500 con sistema de iluminación incidente/transmitida y un sistema de polarización de luz.

Microscopía electrónica de barrido.-

Ver sección: 6.1.1.2.- Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo.

Espectrofotometría.- Para la toma de medidas espectrofotométricas y colorimétricas se usó un espectrofotómetro Minolta CM-2600d, eligiendo como condiciones de medidas el iluminante estándar CIE tipo D65 (luz día, temperatura de color 6500^º K), observador estándar 10^º y componente especular no incluida (SCE) e incluida (SCI), que minimiza la influencia de las condiciones de la superficie de medida. Como área

de medida se ha elegido la de 8mm de diámetro (Magnum), a fin de obtener un valor promedio de cada área medida. La fuente de luz está formada por tres lámparas de xenón pulsante, estando su esfera integradora (de 52 mm de diámetro) recubierta de BaSO₄. Como sistemas de color se han empleado los perceptivos CIELAB y CIELCH.

El rango de longitudes de onda de dicho espectrofotómetro está comprendido entre 360 y 740 nm, cada 10 nm, siendo su rango fotométrico de 0 al 175% de reflectancia, con resolución 0.01%. En cuanto a su repetibilidad presenta una desviación estándar de 0,1%, en reflectancia espectral, y, 0,04 para los valores colorimétricos de ΔE^*ab (CIE 76).

Se ha desestimado la medición en la capa de *cementum* por la gran rugosidad que exhibe esta capa que resultaría en una gran dispersión de los resultados.

Se ha desestimado la medición en la capa de *cementum* por la gran rugosidad que exhibe esta capa que resultaría en una gran dispersión de los resultados.

Espectroscopía FTIR

Ver sección 5.1.1.2

Ensayo de dureza.- Se ha utilizado un medidor de dureza PCE-Iberica modelo TH-200 que determina la dureza Shore-A según la norma DIN 53505, ISO 7619 y ASTM D 2240. El rango de medición se establece entre 0 y 100. La medición tiene una resolución de 0,1 grados de dureza y una precisión de ± 1 grado de dureza.

AFM-nanoindentación.- El estudio del comportamiento mecánico del consolidante S15 se realizó con un equipo multimodo NanoScope IIIa (Digital Instruments VEECO Methodology Group, USA) equipado con un escáner tipo J (tamaño máximo de escaneo 150x150x6 mm). Se ha utilizado una punta de silicio dopado con antimonio (TAP150A) montada en un brazo (silicio, modelo OTESPA-R3) con una constante elástica del $\sim 5 \text{ N.m}^{-1}$. Las imágenes se obtuvieron usando frecuencias de excitación de 300 kHz. Todas las imágenes se capturan a una velocidad de barrido de 0,5-1 Hz.

El módulo de Young (E) de las muestras se obtuvo en modo de contacto. (*contact mode*). La topografía se determina deslizando la punta sobre la superficie en un disco Safire y midiendo el pico de fuerza con una punta Scan Asyst[®] ($k=3\text{N/M}$) en el rango de $5 < 500$ MPa, montada en un brazo (Bruker[®] *tapping mode etched silicon probes*, Veeco Methodology group). La experiencia se lleva a cabo a una temperatura constante de 23°C . El radio de la punta se calculó mediante un método indirecto utilizando la muestra de poliestireno. El calibrado del módulo de Young (E) proporciona un valor de $2,7$ GPa. Las imágenes poseen tamaños de digitalización de $(1 \times 1) \mu\text{m}$ o $(5 \times 5) \mu\text{m}$, constan de 256 líneas de píxeles, y se obtiene a una velocidad de barrido de $0,3$ Hz. Además de recoger datos de la topografía, también se recogieron los datos de las propiedades superficiales tales como la adhesión y el módulo de Young. Los valores del módulo de Young son recogidos automáticamente por el instrumento para cada píxel de la imagen de acuerdo con el método de Oliver-Pharr.

9.1.2. Tratamientos de envejecimiento acelerado

Envejecimiento térmico.- Se ha llevado a cabo en una cámara climática Dycometal DI-100 con rango de temperatura $(-25-150)^{\circ}\text{C}$, y HR $(15-98)\%$ y gradientes de refrigeración y calentamiento de 1 y $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, respectivamente. El programa de envejecimiento acelerado consistió en someter las muestras a una temperatura y HR constantes de 55°C y 80% HR. Las medidas espectrofotométricas se han llevado a cabo al cabo de 4 h, 50 h y 500 h de envejecimiento térmico.

Envejecimiento por exposición a la radiación UV.- Las pruebas de exposición a la luz se llevaron a cabo en una cámara de QUV-BASIC modelo Q-Panel con lámpara fluorescente UVA que emiten $25\text{W}/\text{m}^2$ a $300-400\text{nm}$ ($115,000$ lx). La temperatura media fue de 40°C y la humedad relativa fue de $35 - 40\%$. Se ha seleccionado una fuente de radiación de tipo UVA, cerca al espectro de luz solar para la prueba de foto-envejecimiento en condiciones experimentales de interior. Las probetas fueron

expuestas a dicha fuente de radiación UVA durante 250 h. Este tiempo de exposición fue seleccionado de acuerdo a la clasificación de estabilidad de materiales propuesta por Feller (1994). De este modo la dosis de exposición a la que fueron sometidas las muestras en el ensayo de envejecimiento acelerado se corresponde a la dosis recibida por un objeto de “clase A” exhibido en condiciones de interior. De acuerdo al modelo de Feller estos materiales de clase A mantienen sus propiedades de estabilidad por encima de los 100 años. Para establecer ese tiempo de exposición en el ensayo de envejecimiento acelerado el valor de la dosis de exposición fue hecha corresponder a una dosis equivalente de exposición en condiciones de interior de acuerdo al modelo de Bunsen y Roscoe (1859) para el principio de reciprocidad. De este modo, un valor de 250 “años-museo” es equivalente a una irradiación durante 250 h en la cámara de envejecimiento acelerado basándose en los valores de dosis proporcionados por Whitmore y Colaluca (1995). Las medidas espectrofotométricas se han llevado a cabo al cabo de 4 h, 50 h y 250 h de envejecimiento térmico.

Envejecimiento por exposición a atmósfera saturada en SO₂.- Se ha utilizado una cámara Dycometal modelo VCK-300 preparada para realizar el ensayo DIN - 50.018 (test de Kesternich). Se han aplicado ciclos sucesivos hasta un total de cinco consistentes en someter la muestra a exposición a atmósfera enriquecida en SO₂. La temperatura y HR se mantuvieron constantes con valores de 40°C±1°C y 100%. La concentración de SO₂ durante el experimento se mantuvo constante a 2 L/g. Las medidas espectrofotométricas se han llevado a cabo al cabo de 1 ciclo y 2 ciclos.

9.1.3. Preparación de probetas

La evaluación de la estabilidad y propiedades mecánicas del polímero de silicona S15 mediante espectrofotometría, espectroscopía FTIR y AFM-nanoindentación se ha llevado a cabo sobre probetas de este material aplicadas en forma película fina polimerizada directamente en vidrios portaobjetos. El espesor de la película fina

obtenida es de 10-20 μm . Se han preparado tres réplicas para ser sometidas a cada tipo de envejecimiento acelerado.

Para efectuar el ensayo normalizado de dureza se prepararon probetas de dimensiones (1x1x0,5) cm.

La evaluación de la eficiencia del tratamiento de plastinación se ha llevado a cabo directamente sobre la sección de defensa de elefante plastinada. Para la evaluación de los cambios en el aspecto visual producidos por envejecimiento acelerado se han extraído probetas cúbicas de (1x1x1) cm (Figura 243). El estudio de la profundidad de penetración del consolidante y de su distribución zonal se ha efectuado mediante examen microscópico directo del fragmento y extracción de micromuestras tal y como se indica en la Figura 242.

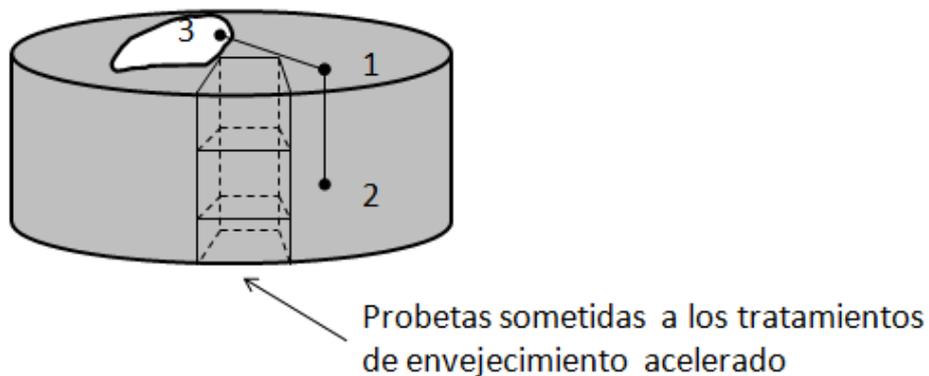


Figura 242. Probetas extraídas para el estudio del cambio cromático sufrido tras la aplicación de tratamientos de envejecimiento acelerado. Las posiciones 1-3 corresponden a los puntos de extracción de muestras para evaluación de la eficiencia en profundidad y en las diferentes zonas de la defensa de la penetración del consolidante

9.2. Resultados y discusión

9.2.1. Evaluación de la estabilidad del agente plastinante

9.2.1.1. Espectroscopia FTIR

a) Caracterización estructural

La Figura 243 muestra los espectros IR de una de las tres réplicas de polímero de silicona S15 no sometidas a envejecimiento acelerado. Esta silicona exhibe bandas características de grupos -CH_3 a 2962 y 2906 cm^{-1} que se asocian a vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, de este grupo. El espectro IR, está dominado por las bandas asociadas al enlace Si-O constitutivo de la cadena principal del polímero. En particular, las bandas a 1073 y 1007 cm^{-1} asociadas a la vibración de tensión de dicho grupo y las bandas por debajo de 700 cm^{-1} asociadas a vibraciones de deformación del grupo O-Si-O. Este perfil de bandas permite adscribir inequívocamente esta silicona a la familia de los polidimetilsiloxanos con funcionalidades de tipo silanol como se muestra en la figura 4-a. Los datos hallados experimentalmente coinciden bien con los propuestos en la bibliografía para este tipo de polímeros de silicona (Chaynes, 2004).

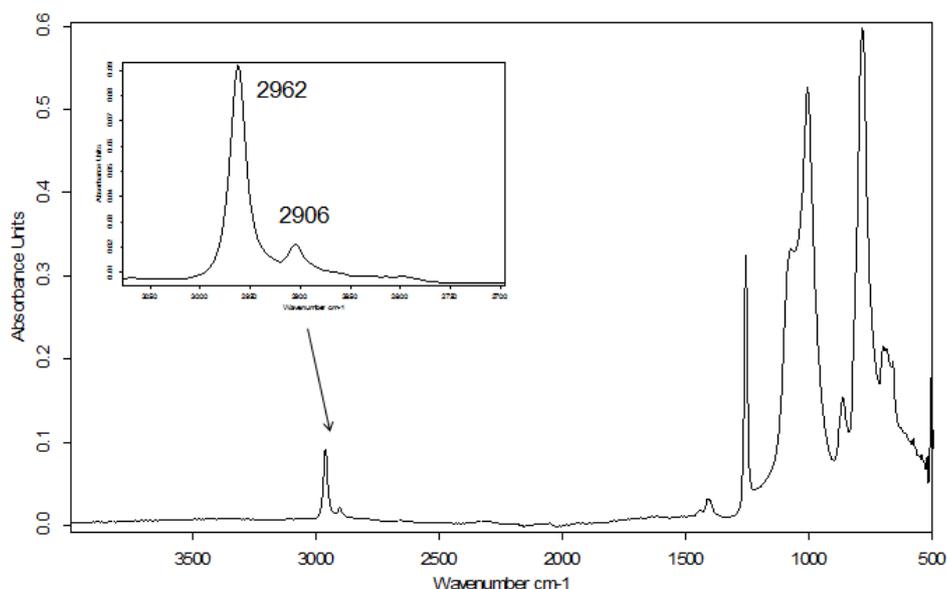


Figura 243. Espectro de absorción IR del plastinante S15

Al repetir el espectro IR en muestras extraídas de diferentes puntos de cada una de las tres réplicas se ha observado que, en algunos casos, el polímero de silicona S15 exhibe un espectro ligeramente diferente. Tal y como se muestra en la Figura 244 se aprecia la aparición de dos nuevas bandas a 2922 y 2851 cm^{-1} asociadas a vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, de grupos $-\text{CH}_2$. Asimismo, en la región del grupo carbonilo se identifican bandas a 1738 cm^{-1} y a 1581 cm^{-1} que se asocian a grupos éster y metal-carboxilato, respectivamente. Dichas bandas pueden estar asociadas a compuestos de tipo complejo metálico de ácidos grasos tal como el dilaurato de estaño-dibutilo (S6) (ver Figura 245), (Chaynes, 2004) los cuales son frecuentemente utilizados como catalizadores para promover el entrecruzamiento y reticulación de polímeros de silicona. El hecho de que estas bandas solo aparezcan en algunos de los espectros IR practicados sobre las tres réplicas de polímero de silicona S15 en forma de película indica que su distribución en la película no es uniforme.

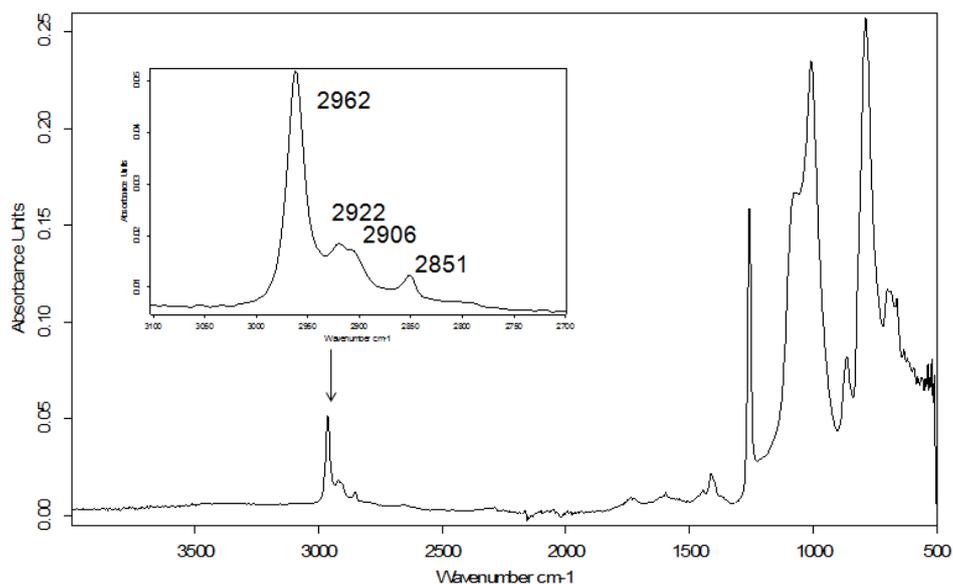


Figura 244. Espectro de absorción IR del plastinante S15. Detalle de las región de grupos metilo y metileno con presencia de nuevas bandas asociadas a grupos CH_2 (2922 y 2851 cm^{-1}) y región de grupo carbonilo con banda a 1738 cm^{-1} y a 1581 cm^{-1} que se asocian a grupos éster y metal-carboxilato

b)

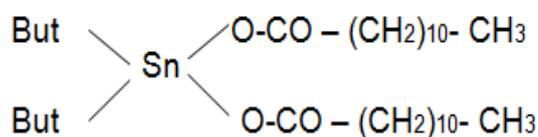


Figura 245 . Estructura del dimetilpolisiloxano y del dilaurato de estaño dibutilo

b) Envejecimiento térmico

La Figura 246 muestra los espectros de absorción IR del polímero de silicona S15 no sujeta a tratamiento de envejecimiento acelerado y sometida a 4 h, 50 y 500 h de envejecimiento térmico. Salvo una ligera disminución del valor de absorbancia el espectro no muestra ninguna variación significativa, lo cual pone de manifiesto la gran estabilidad de este producto.

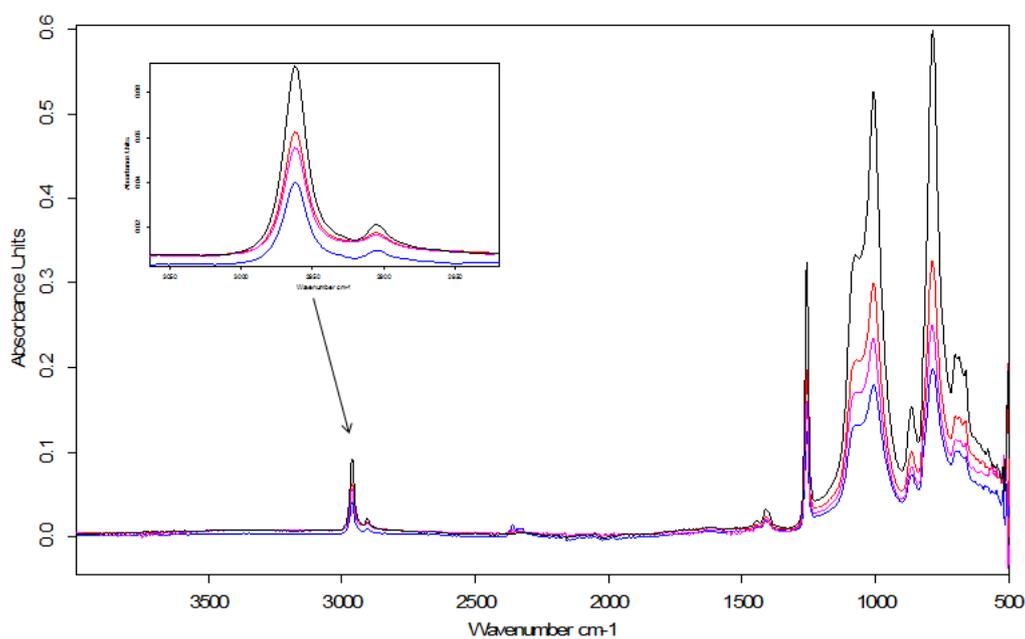


Figura 246. Espectros de absorción IR del polímero de silicona S15: sin tratamiento de envejecimiento acelerado (negro), sometida a 4 h de envejecimiento térmico (línea roja), sometida a 50 h de envejecimiento térmico (línea fucsia), sometida a 500 h de envejecimiento térmico (línea azul).

Detalle de las bandas asociadas a los grupos metilo a 2962 y 2906 cm⁻¹

La Figura 247 muestra los espectros de absorción IR obtenidos en una zona de la película de polímero de silicona S15 que contenía trazas de catalizado. Se observa que tanto las bandas en la región de los grupos metilo y metileno como la banda de carbonilo de éster y carboxilato metálico sufren una reducción progresiva con el tratamiento de envejecimiento térmico acelerado. Este resultado es indicativo de que, probablemente, este producto, que habría migrado a la superficie de la película tras el curado del polímero se habría evaporado parcialmente a consecuencia del incremento de temperatura.

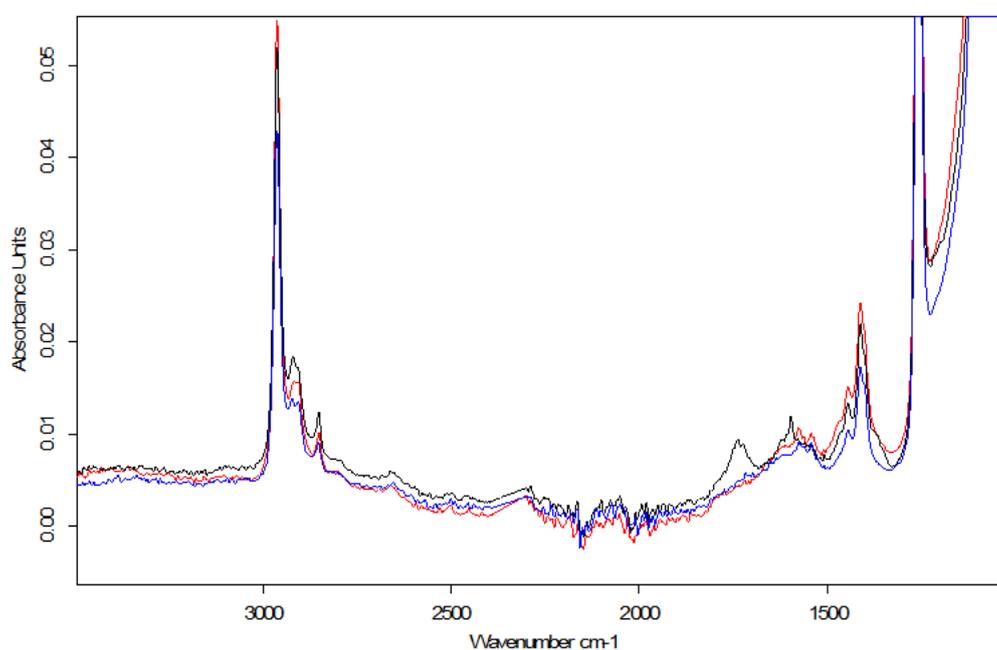


Figura 247. Serie de muestras de polímero de silicona S15 sin tratar (línea negra) y sometidas a envejecimiento térmico durante 50 h (línea roja) y 500 h (línea azul). Detalle de las región de grupos metilo y metileno con presencia de nuevas bandas asociadas a grupos CH₂ (2922 y 2851 cm⁻¹) y región de grupo carbonilo con banda a 1738 cm⁻¹ y a 1581 cm⁻¹ que se asocian a grupos éster y metal-carboxilato. Se observa cómo, a consecuencia del tratamiento de envejecimiento artificial, hay una reducción de la intensidad de dichas bandas

c) Envejecimiento por exposición a la radiación UV

La Figura 248 muestra los espectros de absorción IR del polímero de silicona S15 no sujeta a tratamiento de envejecimiento acelerado y sometida a 4 h, 50 y 250 h de

envejecimiento por irradiación luminosa. Salvo una ligera disminución del valor de absorbancia, el espectro no muestra ninguna variación significativa, lo cual, nuevamente, pone de manifiesto la gran estabilidad de este producto. Al igual que sucedía con las réplicas sometidas a envejecimiento térmico, también aquí se observó la presencia de catalizador en algunos de los espectros IR practicados. La disminución de bandas características de este compuesto no fue tan evidente en este tipo de envejecimiento.

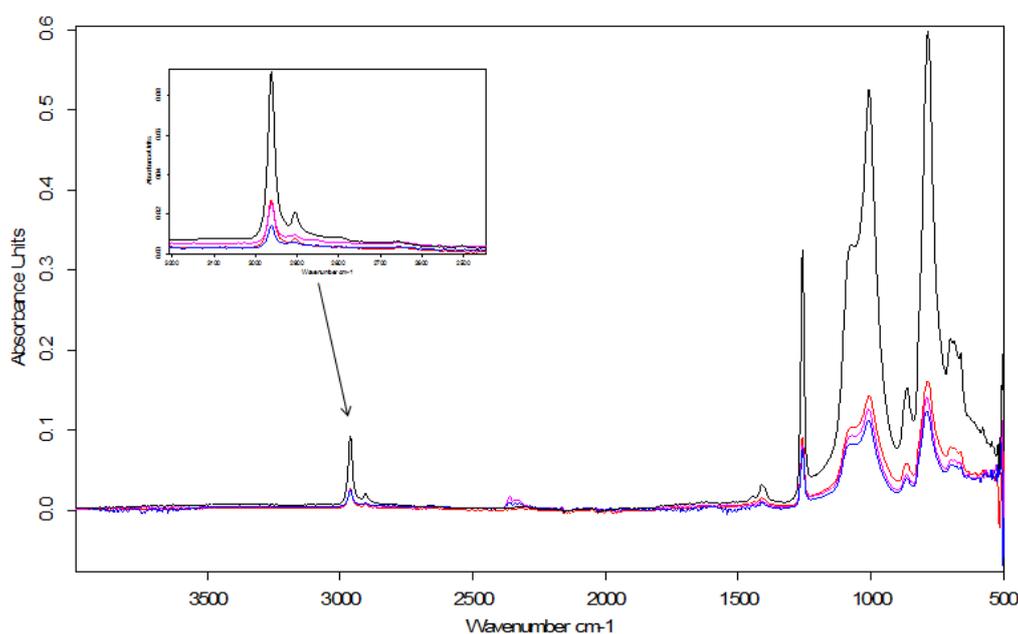


Figura 248. Espectros de absorción IR del polímero de silicona S15: sin tratamiento de envejecimiento acelerado (negro), sometida a 4 h de envejecimiento por irradiación con luz UV (línea roja), sometida a 50 h de irradiación (línea fucsia), sometida a 500 h de irradiación (línea azul)

d) Envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂

La Figura 249 muestra los espectros de absorción IR del polímero de silicona S15 no sujeta a tratamiento de envejecimiento acelerado y sometida a uno y dos ciclos sucesivos de envejecimiento. De modo similar a los anteriores casos solo se apreció una leve disminución del valor de absorbancia en el espectro lo cual, nuevamente, pone de manifiesto la gran estabilidad de este producto. Al igual que sucedía con las réplicas sometidas a envejecimiento térmico y por radiación luminosa, también aquí se

observó la presencia de catalizador en algunos de los espectros IR practicados. La disminución de bandas características de este compuesto tampoco fue tan evidente en este tipo de envejecimiento.

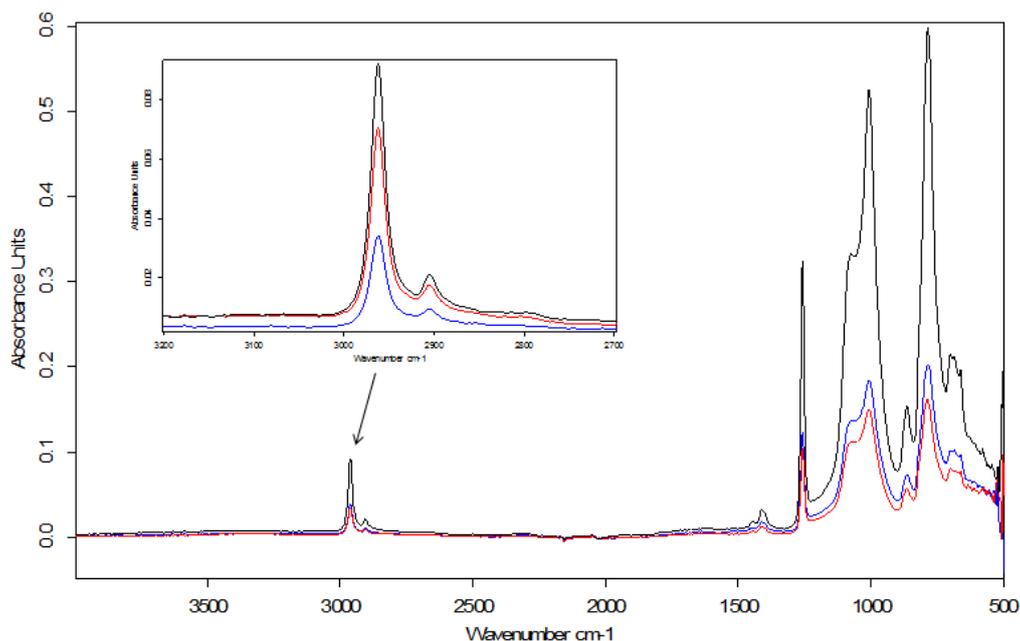


Figura 249. Espectros de absorción IR del polímero de silicona S15: sin tratamiento de envejecimiento acelerado (negro), sometida a 1 ciclo de envejecimiento en atmósfera saturada en SO₂ (línea roja), sometida a 2 ciclos de envejecimiento en atmósfera saturada en SO₂ (línea azul)

9.2.1.2. Espectrofotometría

a) Caracterización del plastinante S15

La Figura 250 muestra los espectros de reflectancia obtenidos para la película de polímero de silicona S15. Se han efectuado dos tipos de mediciones en modo normal y, en segunda instancia, suprimiendo el brillo superficial. Se obtiene una curva casi idéntica en los dos casos, lo que pone de manifiesto la escasa influencia que el brillo superficial tiene en el aspecto visual de este polímero. Este dato es de suma importancia ya que pone de relieve el escaso efecto que la consolidación tendría en la apariencia visual del objeto consolidado asociada a la aparición de brillos.

Por otra parte, la curva de reflectancia obtenida pone de manifiesto la gran transparencia de este polímero (las medidas se efectuaron situando un blanco de referencia debajo) al obtenerse valores de reflectancia por encima del 75% en toda la región visible. En cuanto a la tonalidad del polímero de silicona S15, cabe señalar que la mayor proporción de luz reflejada en la región violeta-azul (por debajo de 400 nm) confiere a este polímero una leve tonalidad azulada.

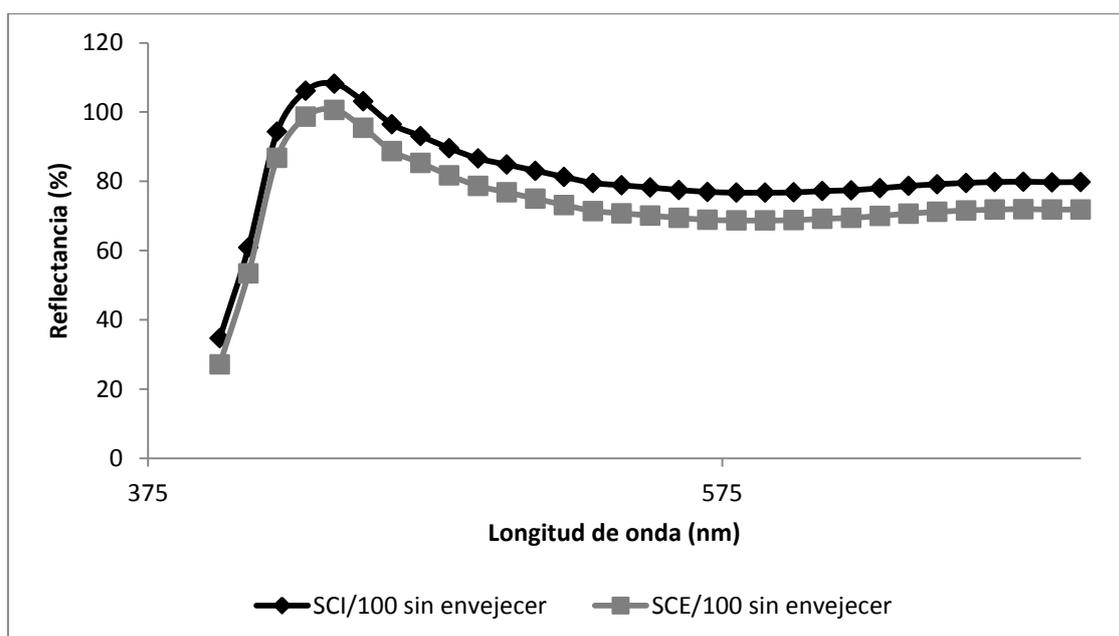


Figura 250. Espectro de reflectancia del plastinante S15. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

b) Envejecimiento térmico del plastinante S15

Las curvas de reflectancia obtenidas tras el envejecimiento térmico, que se muestran en la Figura 251, son muy similares a las exhibidas por el polímero de silicona S15 sin envejecer, no apreciándose cambios significativos. Ello pone de manifiesto la gran estabilidad de este polímero.

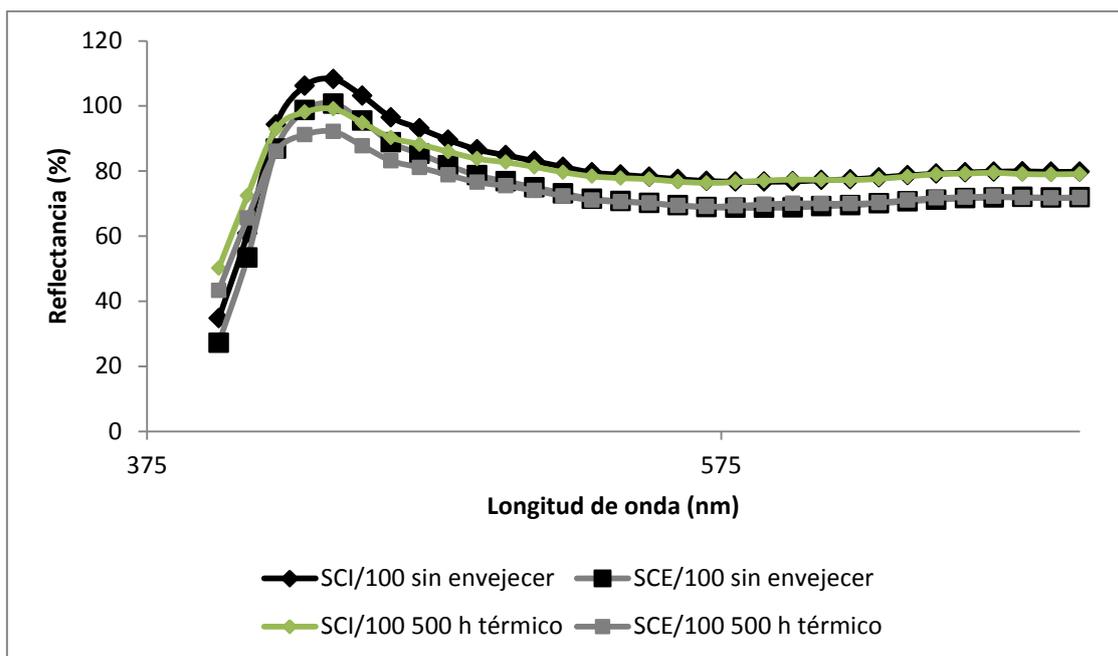


Figura 251. Curvas de reflectancia de las películas de polímero de silicona sin envejecer y envejecidas mediante tratamiento térmico. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

c) Envejecimiento por exposición a la radiación UV del plastinante S15

Análogamente a los resultados obtenidos en las muestras sometidas a envejecimiento térmico, las curvas de reflectancia obtenidas tras el envejecimiento por irradiación luminosa, que se muestran en la Figura 252, son muy similares a las exhibidas por el polímero de silicona S15 sin envejecer, no apreciándose cambios significativos. Ello pone de manifiesto, nuevamente, la gran estabilidad de este polímero.

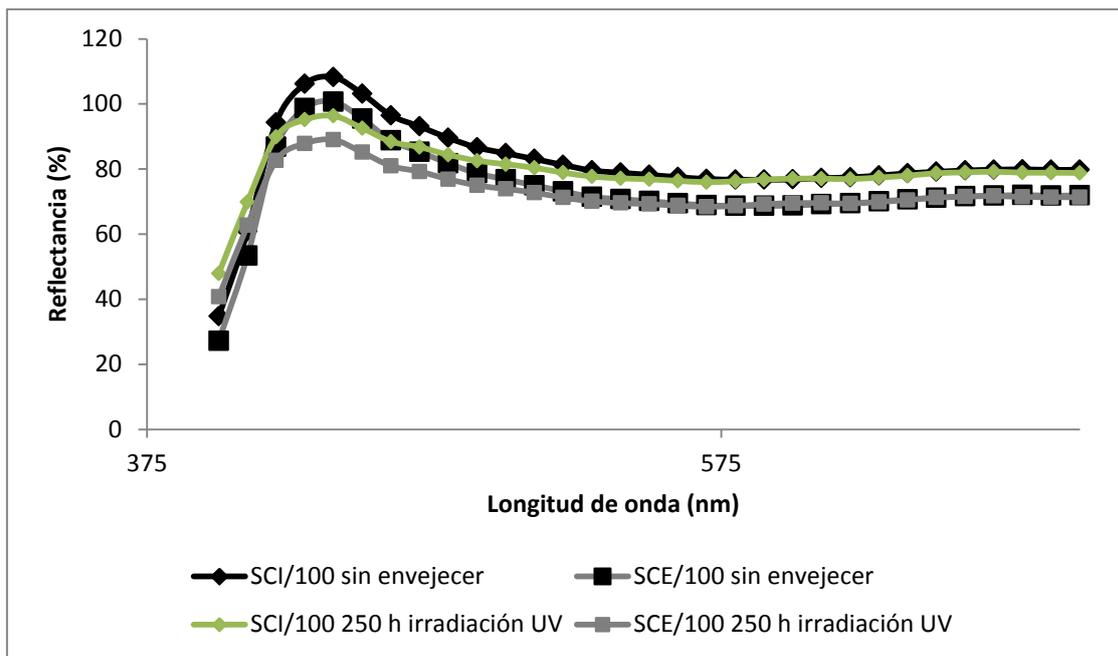


Figura 252. Curvas de reflectancia de las películas de polímero de silicona sin envejecer y envejecidas mediante irradiación con luz UV. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

d) Envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO_2 del plastinante S15

Análogamente a los resultados obtenidos en las muestras sometidas a envejecimiento térmico, las curvas de reflectancia obtenidas tras el envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO_2 , que se muestran en la Figura 253, son muy similares a las exhibidas por el polímero de silicona S15 sin envejecer, no apreciándose cambios significativos. Ello pone de manifiesto, nuevamente, la gran estabilidad de este polímero.

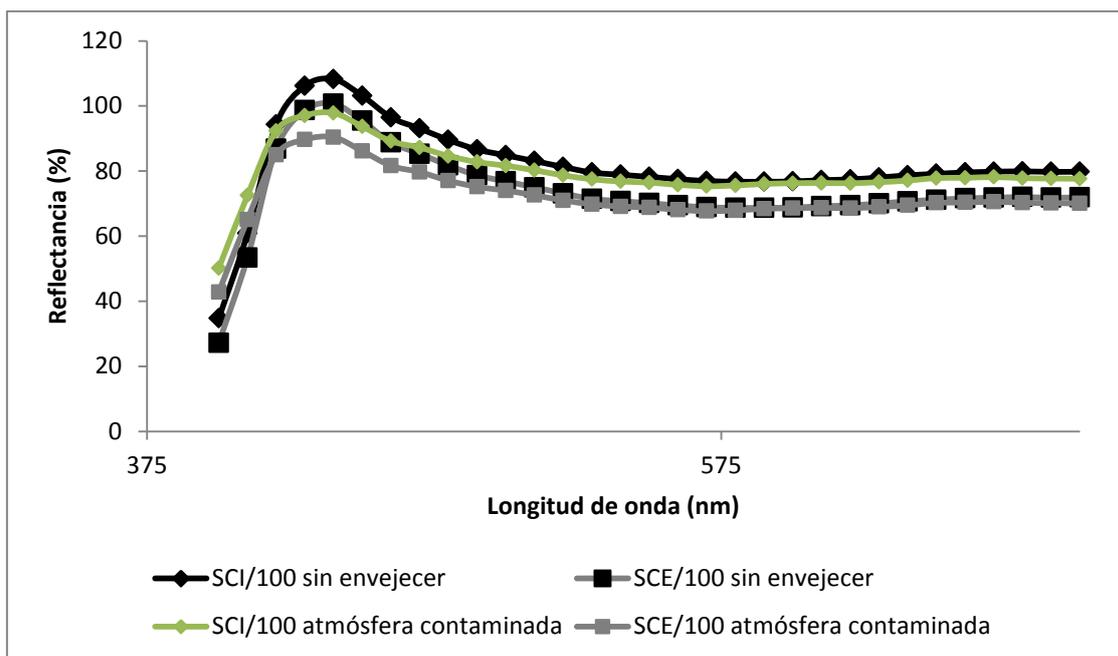


Figura 253. Curvas de reflectancia de las películas de polímero de silicona sin envejecer y envejecidas mediante exposición a atmósfera contaminada con dióxido de azufre. Medición efectuada en modo normal (SCI/100) y con eliminación de brillo (SCE/100)

9.2.1.3. Colorimetría

a) Caracterización del plastinante S15

La Tabla 27 muestra los valores de coordenadas cromáticas promedio y las correspondientes desviaciones standard obtenidas a partir de la realización de tres medidas de color sobre cada una de las tres réplicas de película de polímero de silicona S15. En coherencia con la información proporcionada por la curva de reflectancia, el polímero exhibe una ligera tonalidad azulada (valor de b^* : -9,65) y una gran luminosidad, L^* por encima de 90. Ello pone de manifiesto la gran transparencia de este polímero lo cual lo hace idóneo para ser usado como consolidante.

b) Envejecimiento térmico del plastinante S15

La Tabla 27 muestra los valores de coordenadas cromáticas promedio y las correspondientes desviaciones standard obtenidas a partir de la realización de tres medidas de color sobre cada una de las tres réplicas antes y después de ser sometidas

a 500 h de envejecimiento térmico. En coherencia con la información proporcionada por la curva de reflectancia, el cambio de color total se halla por debajo de 1. Ello pone de manifiesto la gran estabilidad de este polímero.

c) Envejecimiento por exposición a la radiación UV del plastinante S15

La Tabla 27 muestra los valores de coordenadas cromáticas promedio y las correspondientes desviaciones standard obtenidas a partir de la realización de tres medidas de color sobre cada una de las tres réplicas antes y después de ser sometidas a 250 h de envejecimiento por irradiación con luz UV. Análogamente a lo hallado en el tratamiento térmico y, en coherencia con la información proporcionada por la curva de reflectancia, el cambio de color total se halla por debajo de 1. Ello pone de manifiesto la gran estabilidad de este polímero.

d) Envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂ del plastinante S15

La Tabla 27 muestra los valores de coordenadas cromáticas promedio y las correspondientes desviaciones standard obtenidas a partir de la realización de tres medidas de color sobre cada una de las tres réplicas antes y después de ser sometidas a 2 ciclos de envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂. Análogamente a lo hallado en el tratamiento térmico y por radiación luminosa, y en coherencia con la información proporcionada por la curva de reflectancia, el cambio de color total se halla por debajo de 1. Ello nuevamente pone de manifiesto la gran estabilidad de este polímero.

Tabla 27. Cambio cromático del polímero de silicona S15 tras ser sometida a diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado

Envejecimiento acelerado	Modo adquisición	L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*	
Térmico	Valor medio	SCI/100	91,04	2,19	-8,89	9,16	283,89	-0,33	-0,15	0,76	-0,77	0,26	0,84
	Desv. Std.		0,09	0,01	0,04	0,04	0,01						
	Valor medio	SCE/100	87,48	2,43	-9,58	9,89	284,28	-0,21	-0,14	0,82	-0,83	0,37	0,86
	Desv. Std.		0,12	0,01	0,03	0,03	0,08						
	Valor medio	SCI/100	91,04	2,19	-8,89	9,16	283,89	-0,33	-0,15	0,76	-0,77	0,26	0,84
	Desv. Std.		0,09	0,01	0,04	0,04	0,01						
Radiación UV	Valor medio	SCE/100	87,48	2,43	-9,58	9,89	284,28	-0,21	-0,14	0,82	-0,83	0,37	0,86
	Desv. Std.		0,12	0,01	0,03	0,03	0,08						
	Valor medio	SCI/100	91,04	2,19	-8,89	9,16	283,89	-0,33	-0,15	0,76	-0,77	0,26	0,84
	Desv. Std.		0,09	0,01	0,04	0,04	0,01						
	Valor medio	SCE/100	87,48	2,43	-9,58	9,89	284,28	-0,21	-0,14	0,82	-0,83	0,37	0,86
	Desv. Std.		0,12	0,01	0,03	0,03	0,08						
Atm. saturada SO ₂	Valor medio	SCI/100	90,89	2,22	-9,45	9,71	283,23	-0,48	-0,12	0,20	-0,22	-0,41	0,53
	Desv. Std.		0,06	0,04	0,06	0,07	0,01						
	Valor medio	SCE/100	87,23	2,46	10,17	10,47	283,59	-0,46	-0,11	0,22	-0,25	-0,32	0,53
	Desv. Std.		0,08	0,03	0,06	0,06	0,05						
	Valor medio	SCI/100	91,37	2,34	-9,65	9,93	283,64						
	Desv. Std.		0,51	0,07	0,15	0,14	0,54						
No envejecida	Valor medio	SCE/100	87,70	2,57	10,40	10,71	283,91						
	Desv. Std.		0,52	0,09	0,17	0,16	0,54						
	Valor medio	SCI/100	91,37	2,34	-9,65	9,93	283,64						
	Desv. Std.		0,51	0,07	0,15	0,14	0,54						
	Valor medio	SCE/100	87,70	2,57	10,40	10,71	283,91						
	Desv. Std.		0,52	0,09	0,17	0,16	0,54						

9.2.1.4. AFM-nanoindentación

a) Caracterización del plastinante S15

Los valores del módulo elástico reducido (REM) obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica-nanoindentación se muestran en la Tabla 28 donde también se indica la desviación estándar de las medidas efectuadas en tres diferentes muestras de una misma película de polímero de silicona S15.

Tabla 28. Valores del módulo elástico reducido (REM) y desviación estándar de las medidas efectuadas en tres diferentes muestras de una misma película de polímero de silicona S15

Película de silicona S15	REM (MPa)
Silicona S15 sin envejecer	3,2±0,6
Silicona S15 sometida a envejecimiento térmico	8±0,9
Silicona S15 sometida a envejecimiento por irradiación con luz UV	11,9±0,8
Silicona S15 sometida a envejecimiento en atmósfera contaminada con SO ₂	11,7±0,7

Los valores de REM obtenidos por AFM-nanoindentación en las muestras de polímero de silicona S15 están dentro del intervalo de valores habitualmente exhibido por resinas de silicona, gomas y cauchos obtenidos mediante ensayos mecánicos convencionales.

b) Envejecimiento térmico del plastinante S15

La Tabla 28 muestra también los valores de REM correspondientes al polímero de silicona S15 sometida a envejecimiento térmico. Se observa un incremento en el valor del módulo elástico que le conferiría una mayor rigidez. Sin embargo, el valor obtenido se mantiene en el mismo orden de magnitud por lo que el cambio producido por este tipo de envejecimiento en las propiedades mecánicas a escala macroscópica es mínimo.

c) Envejecimiento por exposición a la radiación UV del plastinante S15

La Tabla 28 muestra también los valores de REM correspondientes al polímero de silicona S15 sometida a envejecimiento por radiación luminosa. Nuevamente se

observa un incremento en el valor del módulo elástico que le conferiría una mayor rigidez. Sin embargo, el valor obtenido se mantiene en el mismo orden de magnitud por lo que el cambio producido por este tipo de envejecimiento en las propiedades mecánicas a escala macroscópica es mínimo.

d) Envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂ del plastinante S15

La Tabla 28 también muestra los valores de REM correspondientes al polímero de silicona S15 sometida a envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂. También en este caso se observa un incremento en el valor del módulo elástico que le conferiría una mayor rigidez. Sin embargo, el valor obtenido se mantiene en el mismo orden de magnitud por lo que el cambio producido por este tipo de envejecimiento en las propiedades mecánicas a escala macroscópica es mínimo.

9.2.1.5. Ensayo de dureza

El ensayo de dureza obtenido en el ensayo de dureza llevado a cabo con durómetro en una muestra de polímero de silicona S15 ha dado un valor de 21 ± 2 . Dicho resultado está en buen acuerdo con los valores habitualmente reportados para polímeros de tipo silicona, caucho y gomas, en general.

9.2.2. Evaluación del tratamiento de plastinación

9.2.2.1. Microscopía óptica

Las Figuras 254 y 255 muestran, respectivamente, la superficie externa de la sección de defensa de elefante en la capa de cemento y en la capa de dentina en aquella parte de la sección con faltante de capa de cemento. En ambos casos el aspecto visual es óptimo no apreciándose manchas asociadas a acumulaciones de polímero de silicona ni a un posible reparto heterogéneo del consolidante.

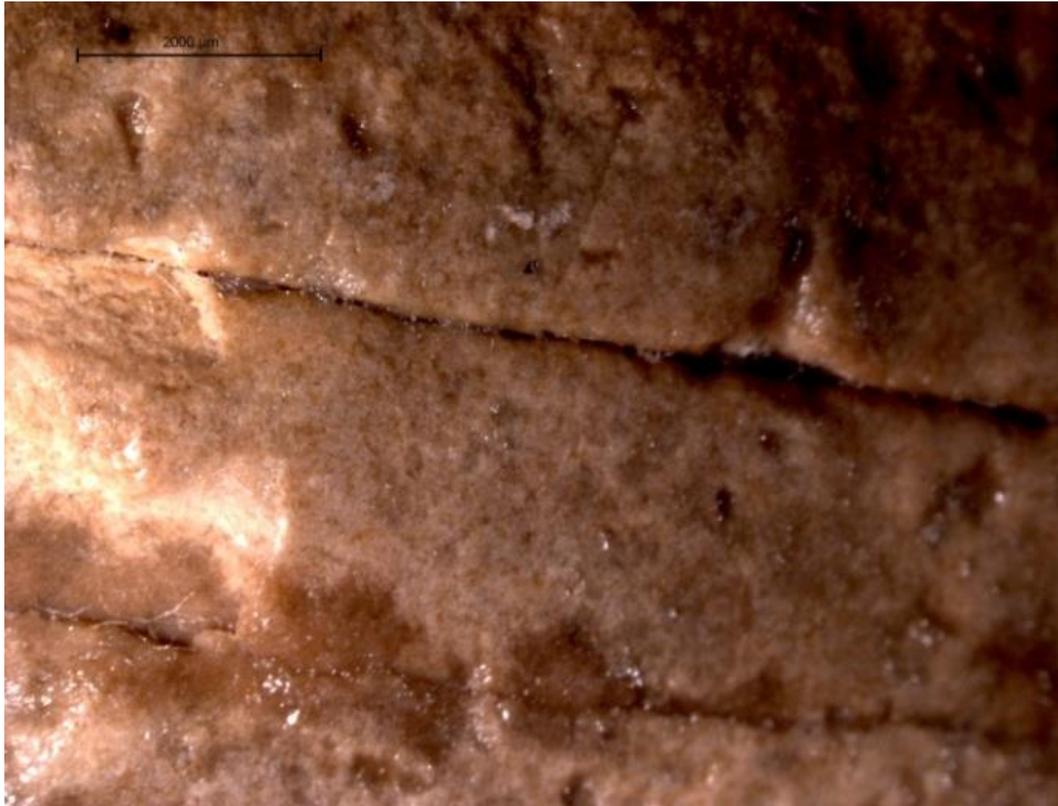


Figura 254. Detalle de la superficie de la sección de defensa de elefante plastinada en la capa externa de *cementum*



Figura 255. Detalle de la superficie de la sección de defensa de elefante plastinada en la capa externa de dentina

Del mismo modo, la Figura 256 muestra el aspecto de la sección transversal en la junta de unión del cemento y la dentina. Se observa que el proceso de plastinación ha mantenido los materiales de relleno de la junta de unión, de composición piritosa. También se observa que el tratamiento de consolidación no ha alterado la morfología microscópica de la dentina, observándose con claridad las líneas de Schreger.

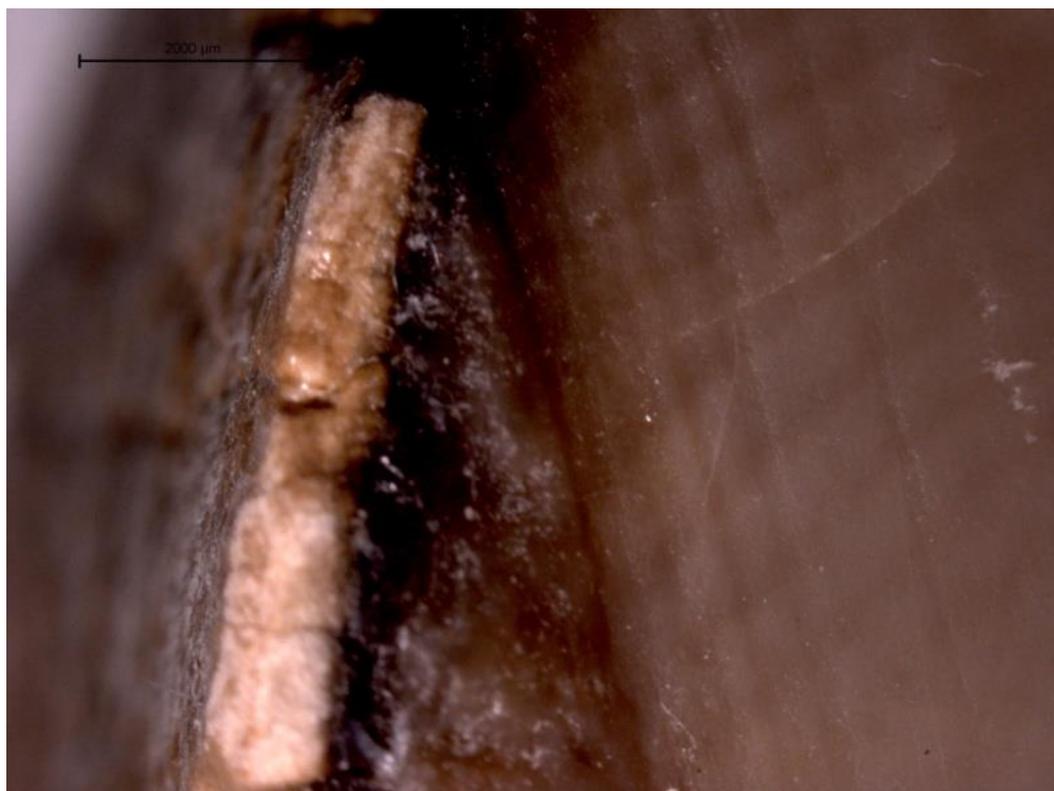


Figura 256. Detalle de la superficie transversal de la sección de defensa de elefante plastinada. Se observa la junta de unión entre cemento y dentina que aún conserva los materiales piritosos. En la dentina se reconocen las líneas de Schreger

Sin embargo, el examen a bajos aumentos de la superficie transversal de la sección de defensa plastinada pone de manifiesto que el consolidante ha penetrado de forma desigual en el interior de la pieza (Figura 257). Cabe destacar que esta penetración desigual no parece estar asociada a la profundidad sino más bien a diferencias en la microestructura de la dentina que favorecerían la penetración del consolidante en zonas más descohesionadas y dificultarían ésta en aquellas regiones donde la microestructura de dentina habría mantenido mejor su integridad. Esta hipótesis será confirmada posteriormente con el estudio mediante FESEM y espectroscopía FTIR.

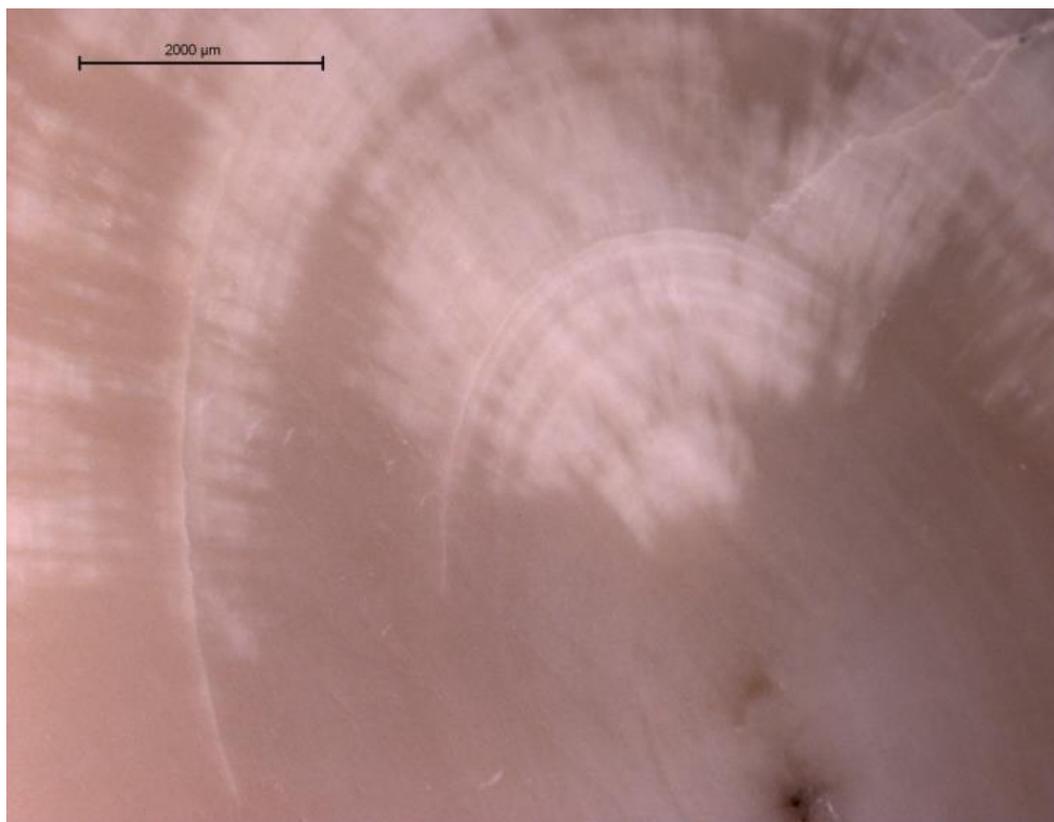


Figura 257. Detalle de la superficie transversal de la sección de defensa de elefante plastinada. Se observa que el polímero de silicona S15 ha penetrado de forma desigual en el interior de la defensa

9.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

La Figura 258 muestra la imagen en electrones secundarios de la superficie del *cementum* consolidada con polímero de silicona S15. Se puede apreciar que el polímero cubre uniformemente la superficie del *cementum* y se adapta a ella de manera óptima de modo que la micromorfología de la superficie externa del *cementum* no se ve alterada.

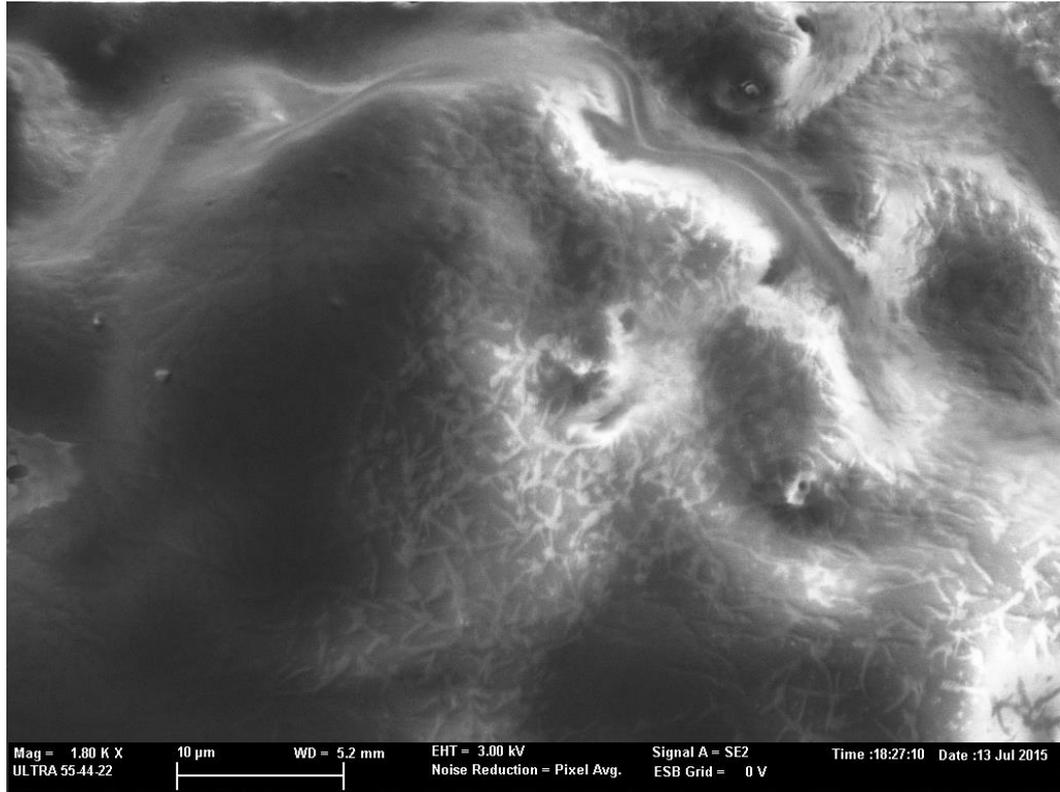


Figura 258. Imagen en electrones secundarios de la superficie exterior del *cementum*

La Figura 259 muestra la imagen en electrones secundarios de la superficie externa de la dentina con tonalidad oscura adquirida al estar expuesta al medio marino tras la pérdida de la capa de *cementum*. Se aprecian micromorfologías tubulares características. El polímero de silicona S15 parece haber impregnado adecuadamente la matriz de bioapatito e incluso mantiene partículas de naturaleza metálica, probablemente piritosas, neoformadas en los intersticios de la matriz de bioapatito en esta región más externa (Figura 260).

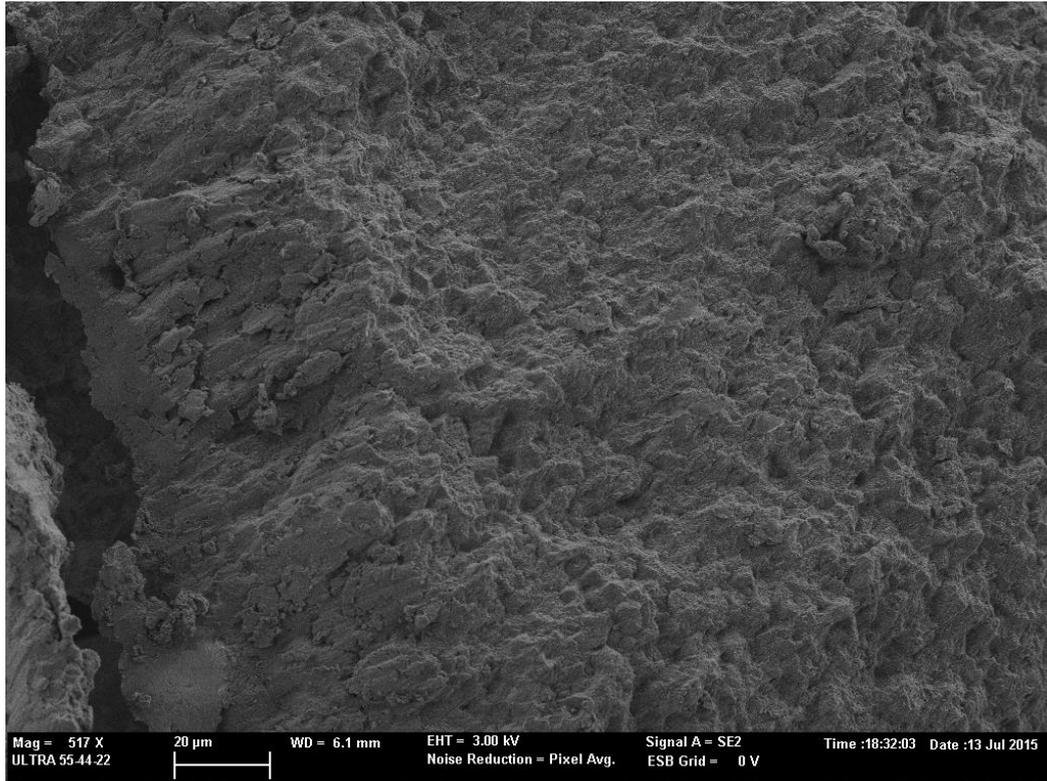


Figura 259. Imagen en electrones secundarios de la superficie externa de la dentina con tonalidad oscura

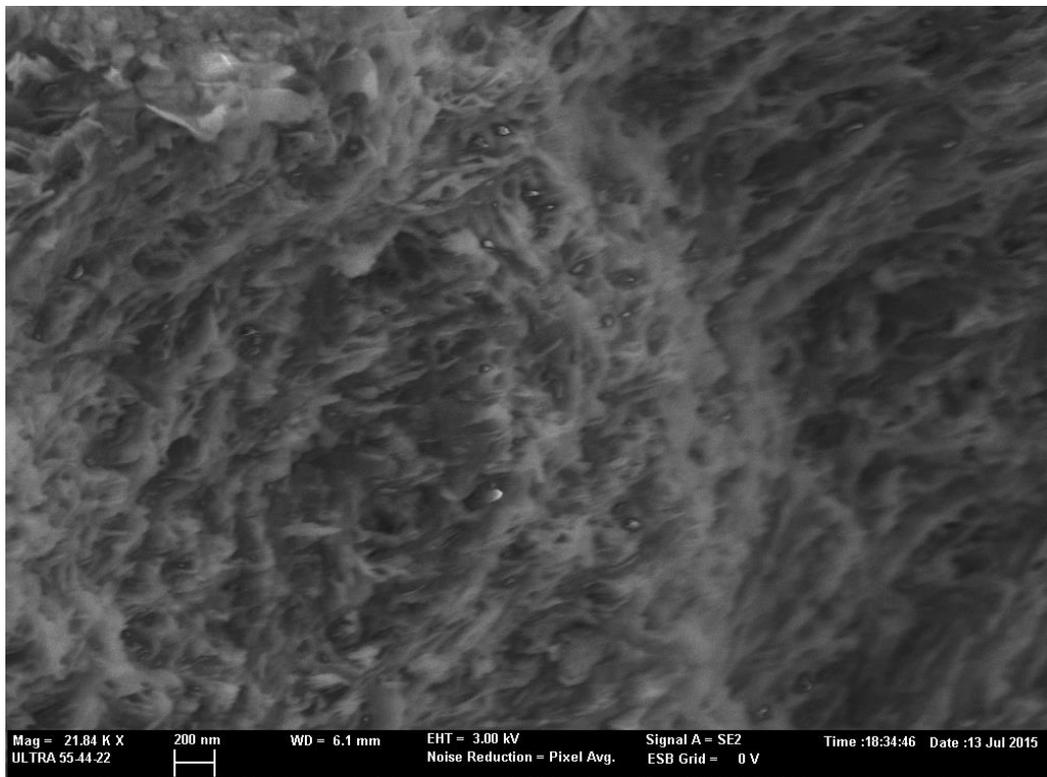


Figura 260 Detalle de la dentina en la junta de unión con el cementum. Se aprecian partículas de neoformación en el interior de los espacios intersticiales de la matriz microapatítica

Las Figuras 261 y 262 corresponden a sendas imágenes en electrones secundarios obtenidas en la zona interna de la dentina óptimamente y deficientemente impregnada con polímero de silicona S15, respectivamente. En ambos casos se observa que el polímero de silicona S15 ha revestido los espacios intersticiales de la matriz de bioapatito, si bien en el primer caso el consolidante parece rellenar en mayor proporción el marfil.

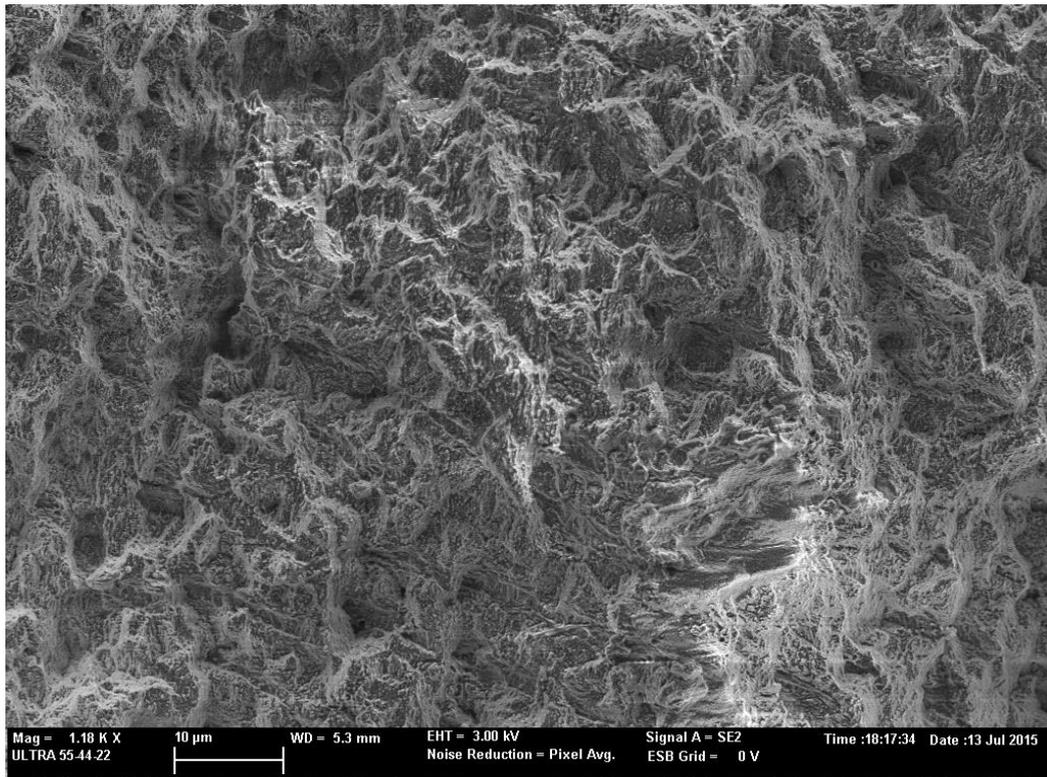


Figura 261. Detalle de la dentina en la zona impregnada por el polímero de silicona S15. Se aprecian morfologías tubulares características de la materia dentinal

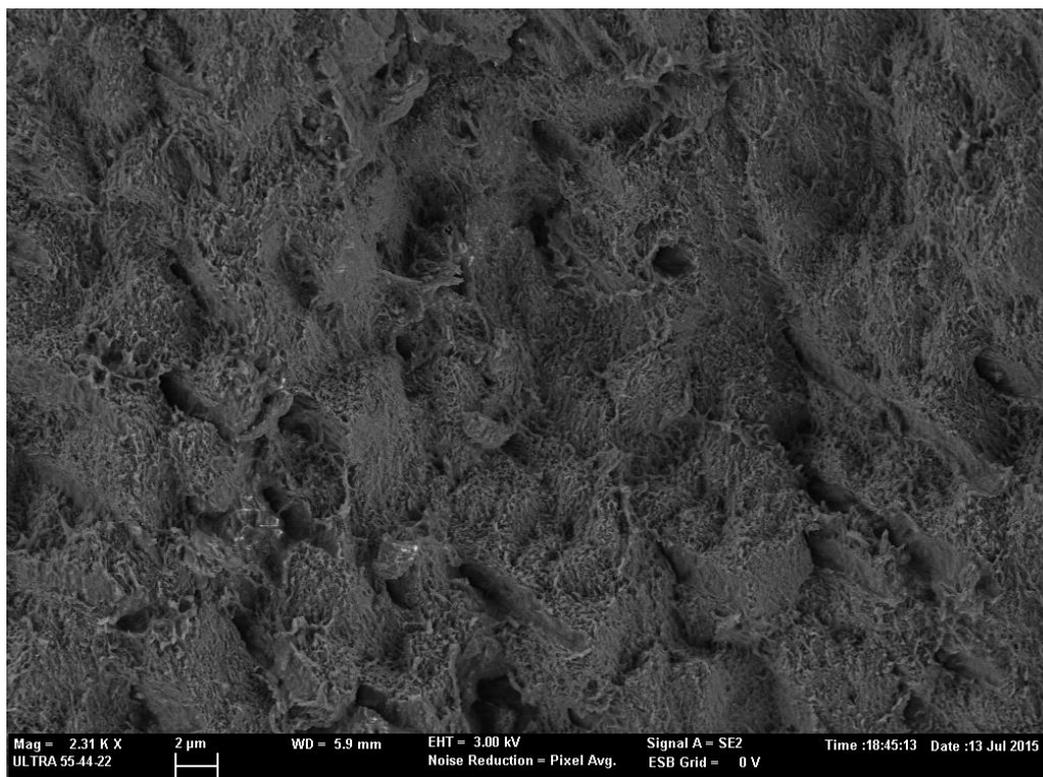


Figura 262. Detalle de la dentina en la zona aparentemente menos impregnada por el polímero de silicona S15. Se aprecian morfologías tubulares características de la materia dental

9.2.2.3. Espectroscopía FTIR

a) Caracterización del marfil consolidado

La Figura 263 muestra los espectros IR obtenidos en el consolidante S15 (línea roja), la dentina sin plastinar (línea azul), la capa de *cementum* plastinado (línea negra) y la capa de dentina plastinada (línea gris). Comparando los cuatro espectros se observa que los espectros correspondientes a las muestras de dentina consolidadas exhiben en sus espectros IR una superposición de las bandas propias del bioapatito y del polímero de silicona S15 siendo las bandas correspondientes al polímero más intensas que las correspondientes al bioapatito. Esto último pone de manifiesto que el consolidante ha penetrado y se ha integrado de forma óptima tanto en la capa de *cementum* como en la capa más interna de dentina.

Sin embargo, el examen por microscopía óptica de la sección de dentina tratada con polímero de silicona S15 mostró una aparente distribución heterogénea del

consolidante (Figura 263). Para conocer mejor cómo se ha producido la consolidación de la sección en la zona de la dentina se han efectuado dos nuevas series de análisis:

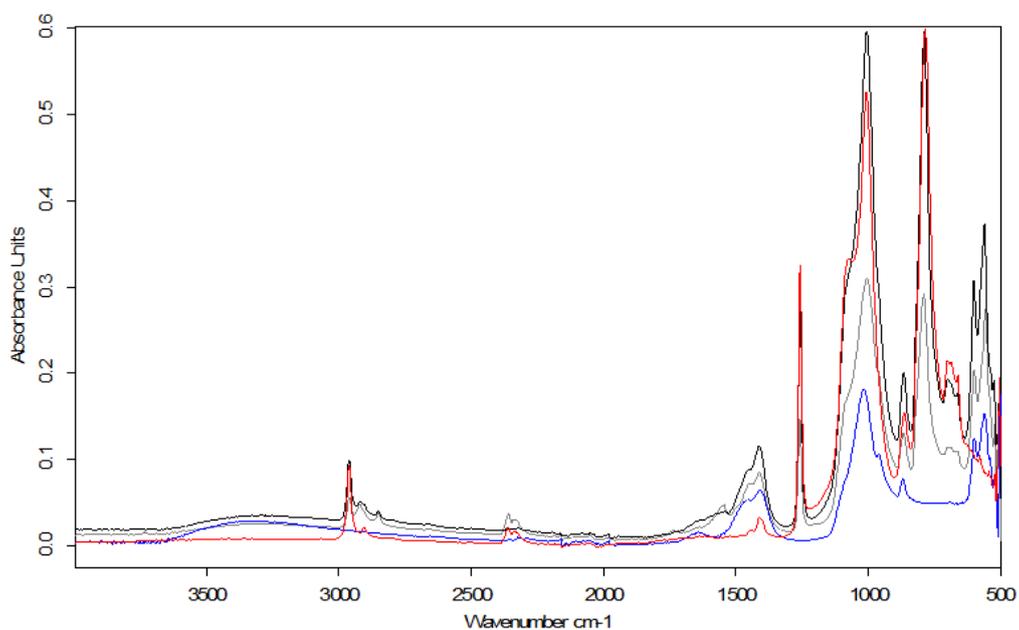


Figura 263. Espectros IR de polímero de silicona S15 (línea roja), dentina sin plastinar (línea azul), *cemetum* plastinado (línea negra) y dentina plastinada (línea gris)

- a) Obtención de espectros IR en muestras de dentina tomadas a diferente profundidad en la sección de defensa consolidada (puntos de muestreo 1 y 2 en Figura 264).

- b) Obtención de espectros IR en muestras de dentina tomadas en dos puntos con diferente tonalidad de la capa interna de dentina de la sección de defensa consolidada (puntos de muestreo 1 y 3 en Figura 264).

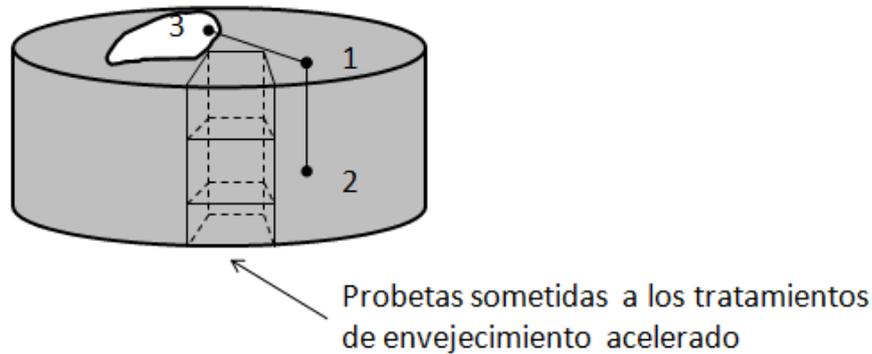


Figura 264. Probetas extraídas para el estudio del cambio cromático sufrido tras la aplicación de tratamientos de envejecimiento acelerado. Las posiciones 1-3 corresponden a los puntos de extracción de muestras para evaluación de la eficiencia en profundidad y en las diferentes zonas de la defensa de la penetración del consolidante

La Figura 265 muestra los espectros IR en muestras de dentina tomadas a diferente profundidad en la sección de defensa consolidada. Punto de muestreo en superficie (línea negra) (punto 1 en Figura 265) y punto de muestreo a 1,5 cm de profundidad (línea roja) (punto 2 en Figura 264).

Para obtener una estimación del semicuantitativa del grado de penetración del consolidante en las diferentes capas de la sección de defensa y a diferentes profundidades se ha calculado las razones de área de banda correspondientes a bandas IR representativas del polímero de silicona S15 y del bioapatito. Se han seleccionado las bandas correspondientes a la vibración de tensión y deformación del enlace Si-O para el polímero de silicona S15 y la banda ν_4 (PO_4^{3-}) del bioapatito dado que estas bandas, además de ser características de ambos materiales, no tienen ningún tipo de solapamiento. El bioapatito haría las veces de standard interno dado que no es probable que experimente cambio alguno a consecuencia del proceso de consolidación.

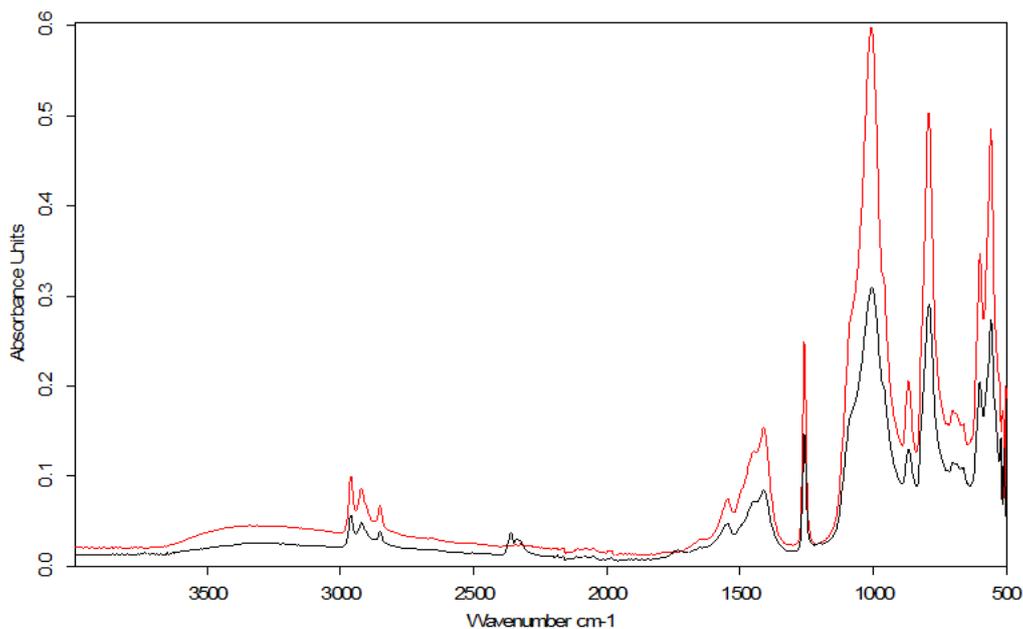


Figura 265. Espectros IR en muestras de dentina tomadas a diferente profundidad en la sección de defensa consolidada. Punto de muestreo en superficie (línea negra) (punto 1 en figura 264) y punto de muestreo a 1,5 cm de profundidad (línea roja) (punto 2 en figura 264)

La Tabla 29 resume los intervalos de número de ondas de las bandas seleccionadas mientras que la Tabla 30 muestra los valores de razón de área de banda IR obtenidos en las muestras de la sección de defensa consolidada con polímero de silicona S15. Como se aprecia en la tabla, el polímero de silicona S15 exhibe los máximos valores de concentración en la capa externa de *cementum*. Este mejor resultado se asocia a la localización superficial de esta capa y al mayor nivel de porosidad intersticial que habría permitido que una mayor cantidad de polímero de silicona S15 se deposite en la estructura microreticular de la defensa.

Tabla 29. Bandas IR de bioapatito y de polímero de silicona S15 seleccionadas para el cálculo de razones da área de banda

Componente	Banda	Intervalo de número de ondas (cm ⁻¹)
Silicona S15	ν (Si-O)	1302-1209
Silicona S15	δ (Si-O)	841-726
<u>Bioapatito</u>	ν_4 (PO ₄ ³⁻)	634-513

Tabla 30. Valores de razón de área de banda IR obtenidos en muestras de la sección de defensa consolidada con polímero de silicona S15

Punto de muestreo	Razón de área de banda	
	ν (Si-O)/ ν_4 (PO ₄ ³⁻)	δ (Si-O)/ ν_4 (PO ₄ ³⁻)
<u>Dentina</u>		
1	0,23	0,94
2	0,25	1,02
3	0,17	0,61
<u>Cementum</u>		
	0,33	1,44

La comparación de los valores de razón de área de banda obtenidos en la capa de dentina a diferente profundidad (puntos 1 y 2 en Figura 264) muestra valores similares independientemente de la profundidad. Sin embargo, la comparación de estos mismos valores entre la zona superficial más oscura y más clara (puntos 1 y 3 en Figura 264) muestran un mayor contenido de consolidante en la zona de tonalidad más oscura. Nótese que, dado que el experimento de plastinación se ha llevado a cabo sobre una

sección transversal de la defensa, la dentina, al igual que el *cementum*, presenta zonas superficiales, si bien en la consolidación de una defensa esta capa permanecería interna.

La diferencia de penetración del consolidante, cabe asociarla a la mayor o menor cohesión a nivel microscópico que exhibe el bioapatito.

9.2.2.4. Espectrofotometría

a) Marfil no consolidado

La Figura 266 muestra la curva de reflectancia del marfil sin consolidar. Este material, una vez seco, se caracteriza por su tonalidad blanca con un matiz ocre rojizo, lo cual se pone de relieve en la gráfica por el mayor porcentaje de radiación reflejada por encima de 500 nm. El aspecto mate de su superficie se evidencia por el bajo valor de reflectancia en todo el espectro visible, indicativo de una elevada dispersión luminosa.

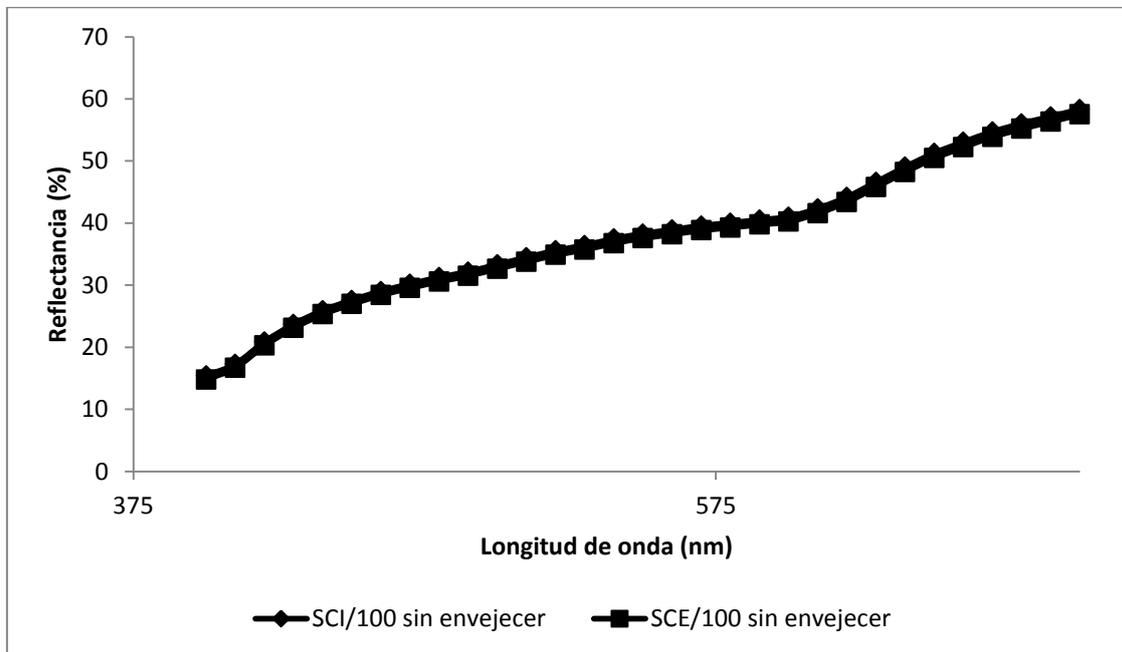


Figura 266. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar

El tratamiento de envejecimiento térmico, como se aprecia en la Figura 267 produce un aumento de la reflectancia en toda la región visible. Esto se podría asociar a una pérdida de agua por efecto de la temperatura, lo cual resultaría en un cambio del índice de refracción y, por ende, del aspecto visual.

Análogo efecto produce la radiación UV (Figura 268) y el envejecimiento en atmósfera contaminada en dióxido de azufre (Figura 269), si bien, en estos dos casos, se aprecia un aumento mayor del valor de reflectancia en longitudes de onda por debajo de 400 nm, lo que resultará en un cambio en el matiz cromático del marfil.

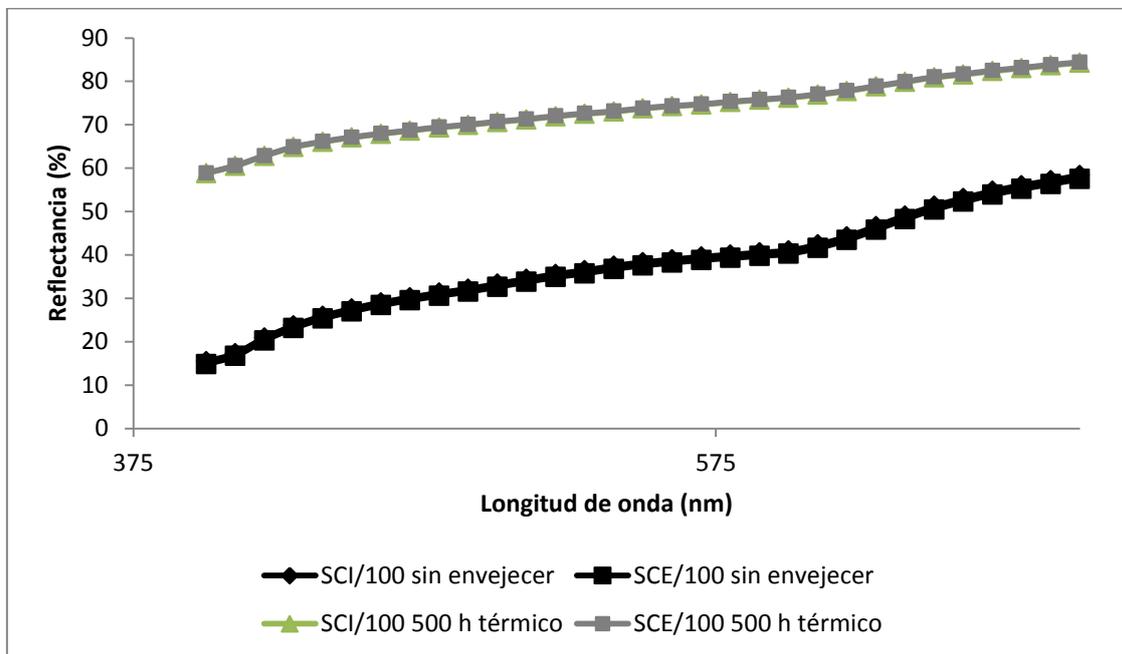


Figura 267. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar antes y después del tratamiento térmico durante 500 h

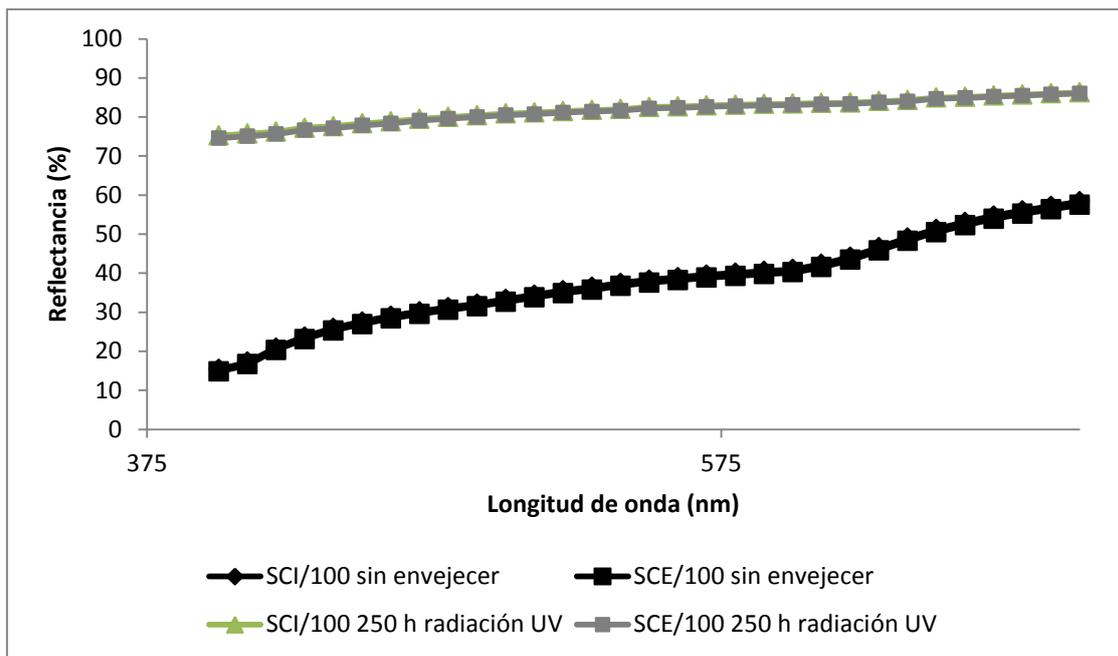


Figura 268. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar antes y después del tratamiento por irradiación con luz UV durante 250 h

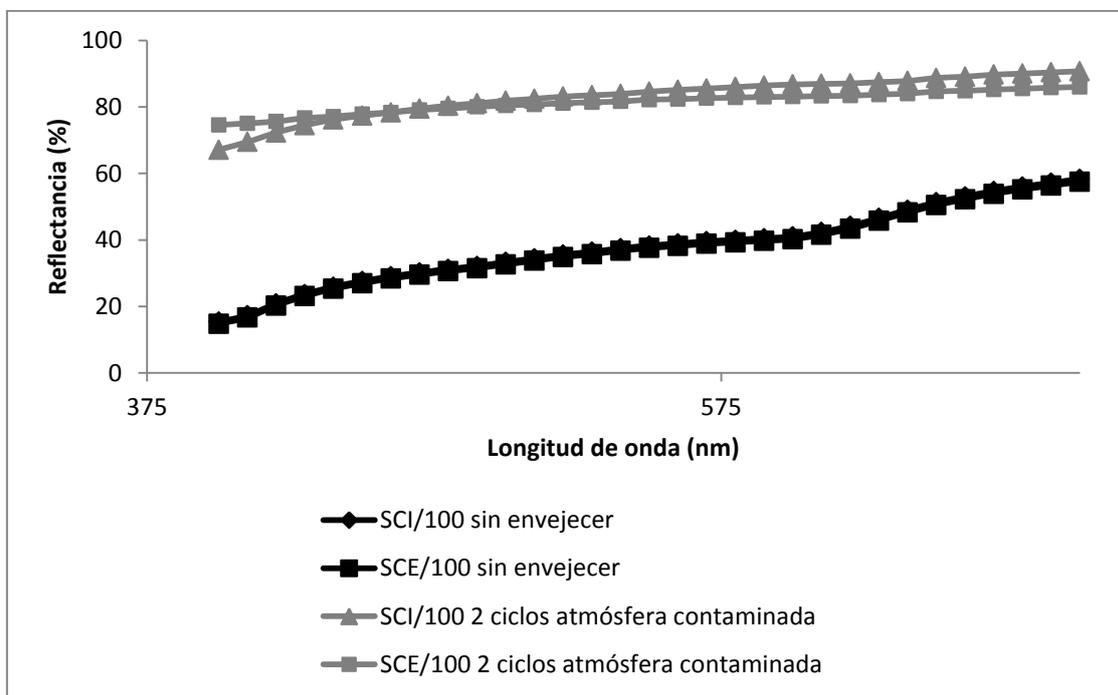


Figura 269. Curvas de reflectancia del marfil sin consolidar antes y después del tratamiento por exposición a atmósfera contaminada con dióxido de azufre durante 2 ciclos

b) Marfil consolidado

La Figura 270 muestra la curva de reflectancia del marfil consolidado. Tras la consolidación con polímero de silicona S15 la curva de reflectancia únicamente experimenta un incremento en el porcentaje de reflectancia a lo largo de la región visible de, aproximadamente, un 5%. Sin embargo se mantiene el cromatismo del marfil al no cambiar significativamente el perfil de la curva en todo el intervalo visible como se aprecia en la Figura 271 en la que se muestran ambas curvas de reflectancia del marfil antes y después de la consolidación. Este resultado se asocia, al elevado grado de transparencia del polímero de silicona S15 que únicamente modificará el índice de refracción provocando un aumento de la reflectancia del biomaterial.

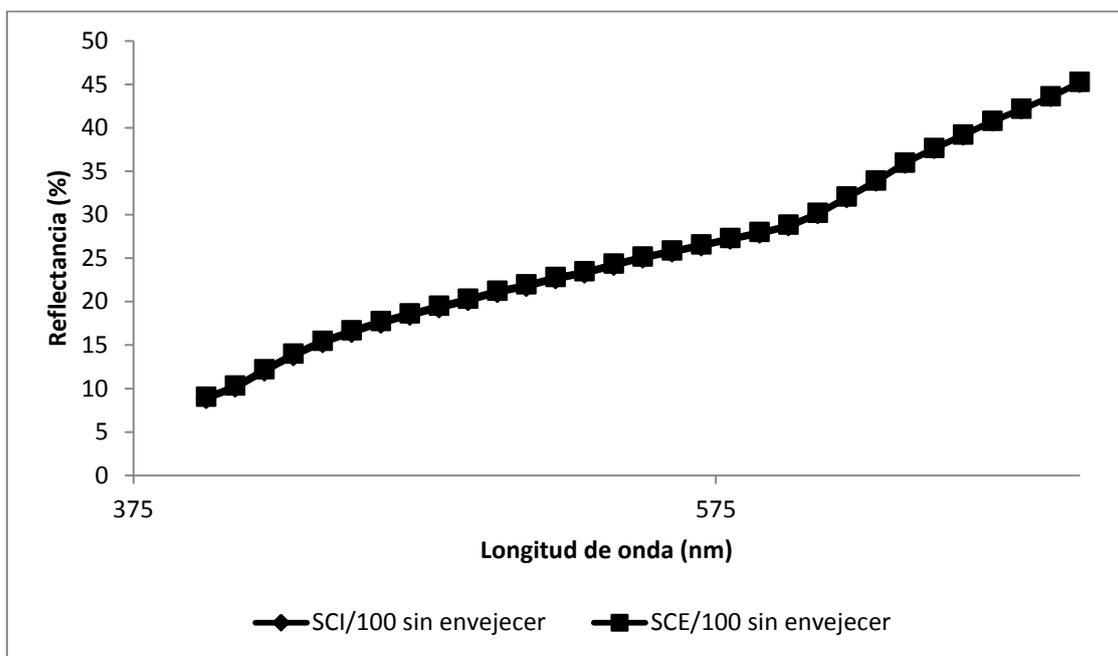


Figura 270. Curvas de reflectancia del marfil consolidado

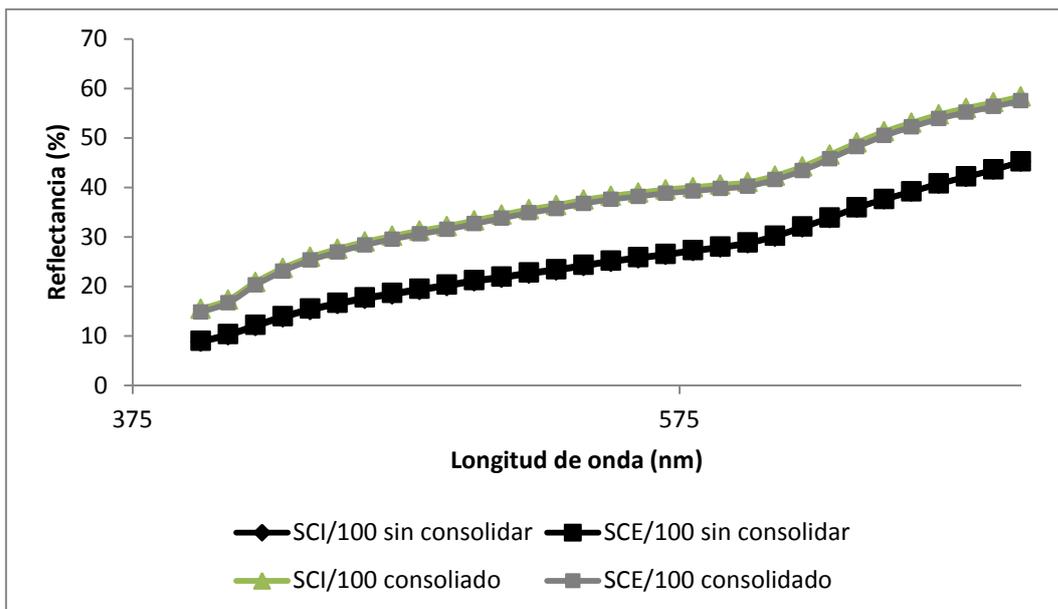


Figura 271. Curvas de reflectancia del marfil consolidado y sin consolidar

c) Envejecimiento térmico del plastinante S15

El tratamiento de envejecimiento térmico, como se aprecia en la Figura 272 produce un aumento selectivo de la reflectancia por encima de 400 nm. Esto implica un cambio en la tonalidad del material hacia el marrón-rojizo.

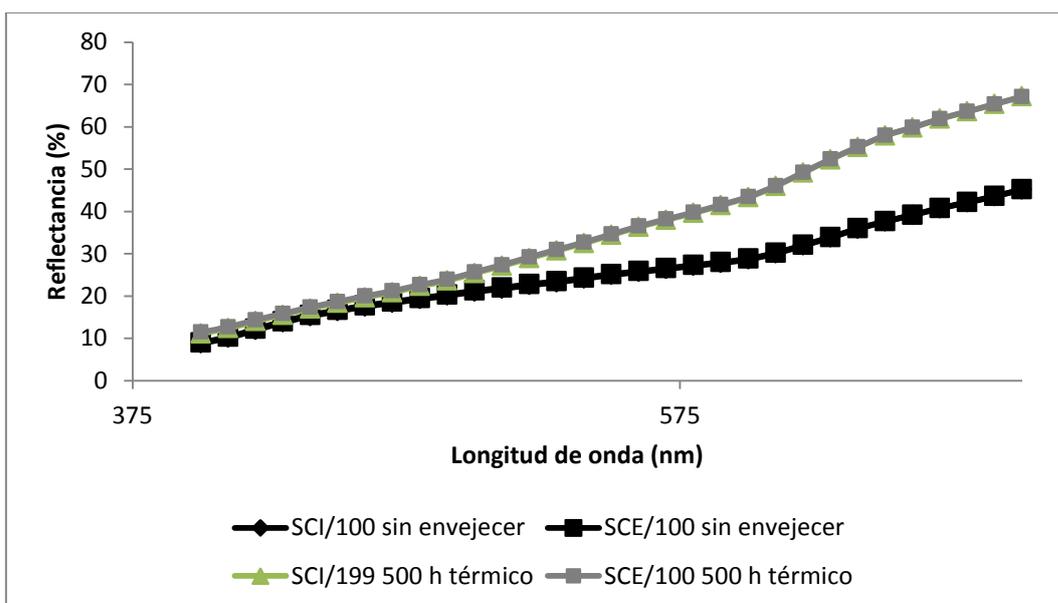


Figura 272. Curvas de reflectancia del marfil consolidado antes y después del tratamiento térmico durante 500 h

d) Envejecimiento por exposición a la radiación UV del plastinante S15

El tratamiento de envejecimiento con radiación UV, como se aprecia en la Figura 273, es el que ha producido un cambio más significativo del aspecto visual del marfil con un aumento de la reflectancia en todo el intervalo visible que resulta en un aspecto más blanquecino al reflejar todas las radiaciones de la región visible por igual.

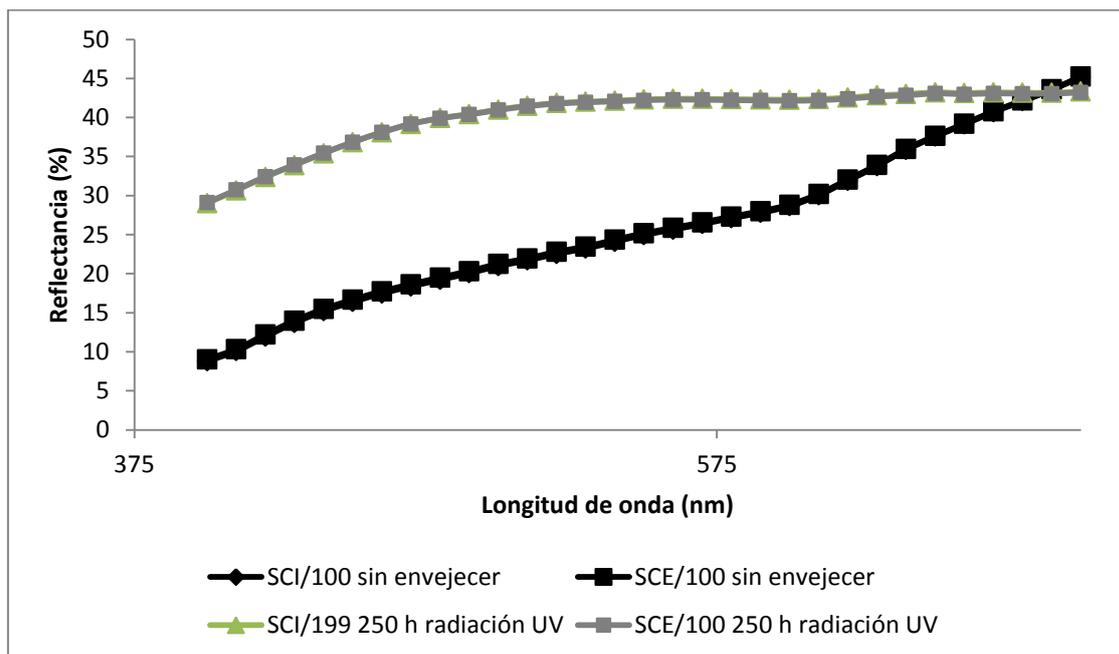


Figura 273. Curvas de reflectancia del marfil consolidado antes y después del tratamiento por irradiación con luz UV durante 250 h

e) Envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂ del plastinante

Este tipo de envejecimiento no ha producido cambios significativos en el marfil como se aprecia en la Figura 274 en la que las curvas de reflectancia antes y después de la consolidación con polímero de silicona S15 se superponen.

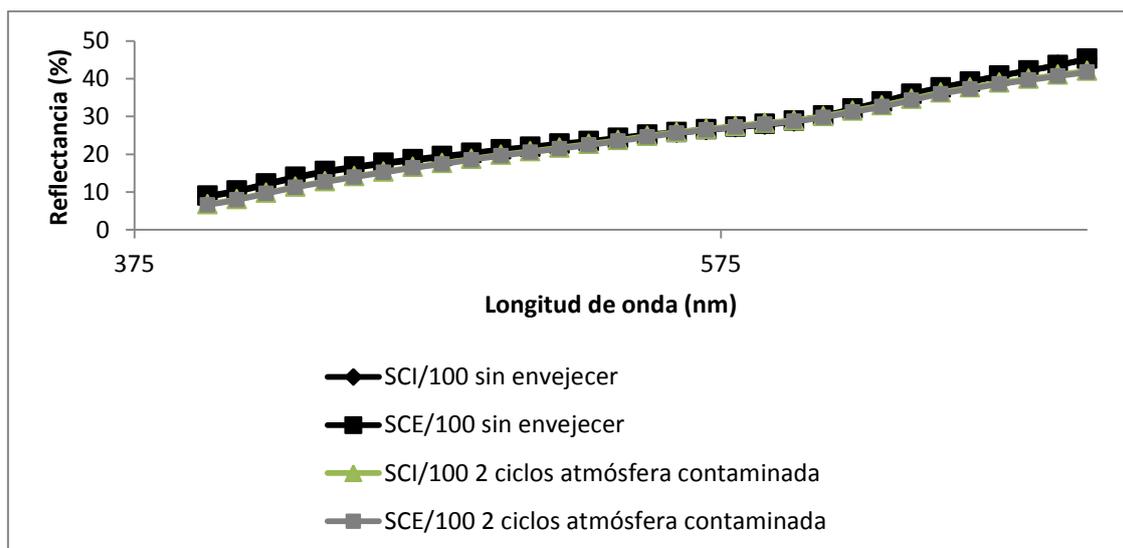


Figura 274. Curvas de reflectancia del marfil consolidado antes y después del tratamiento por exposición a atmósfera contaminada con dióxido de azufre durante 2 ciclos

9.2.2.5. Colorimetría

a) Marfil no consolidado

La Tabla 31 muestra las coordenadas cromáticas del marfil seco sin consolidar. Los valores positivos de las coordenadas cromáticas confirman el tono ocre-rojizo que ya se puso de relieve en la curva de reflectancia.

Los cambios experimentados por el marfil sin consolidar sometidos a tratamientos de envejecimiento acelerado se resumen en la Tabla 32. Como se aprecia en la tabla, los tres envejecimientos producen cambios de color total ΔE^* por encima de 20 en el tratamiento térmico y por encima de 27 en las exposiciones a radiación luminosa y atmósfera contaminada. De ello se deduce que el efecto de la temperatura es el que induce los menores cambios cromáticos siendo la radiación y los gases contaminantes los que producen mayor efecto. En general, todos los tratamientos producen un aumento de la luminosidad y una ligera disminución en el tono amarillo y rojizo.

Tabla 31. Cambio cromático del marfil original tras el proceso de plastinación

		Modo de adquisición	L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*
	Valor medio	SCI/100	56,63	4,91	17,17	17,86	74,03	11,39	2,42	2,02	2,51	-6,62	11,81
	<u>Desv. Std.</u>		0,52	0,11	0,17	0,20	0,18						
Marfil sin													
<u>plastinar</u>	Valor medio	SCE/100	56,84	4,80	16,91	17,58	74,16	10,62	2,32	1,69	2,15	-6,58	11,00
	<u>Desv. Std.</u>		0,53	0,10	0,17	0,19	0,17						
	Valor medio	SCI/100	68,01	2,49	15,14	15,35	80,65						
	<u>Desv. Std.</u>		0,01	0,02	0,01	0,01	0,06						
Marfil													
<u>plastinado</u>	Valor medio	SCE/100	67,45	2,48	15,23	15,43	80,75						
	<u>Desv. Std.</u>		0,02	0,02	0,01	0,01	0,09						

Tabla 32. Cambio cromático del marfil original sin plastinar tras ser sometido a los diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado

Envejecimiento acelerado	Modo de adquisición		L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*	
Térmico	SCI/100	Valor medio	88,73	1,17	5,71	5,83	78,45	20,72	-1,33	-9,43	-9,52	-2,20	22,80	
		Desv. Std.	0,01	0,01	0,01	0,00	0,10							
	SCE/100	Valor medio	88,79	1,16	5,73	5,85	78,52	21,34	-1,32	-9,50	-9,58	-2,22	23,40	
		Desv. Std.	0,01	0,01	0,01	0,00	0,12							
	Radiación UV	SCI/100	Valor medio	92,65	0,11	2,97	2,97	87,92	24,64	-2,39	-12,18	12,38	7,27	27,59
			Desv. Std.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10						
SCE/100		Valor medio	92,50	0,10	3,10	3,11	88,17	25,05	-2,38	-12,13	12,32	7,42	27,93	
		Desv. Std.	0,01	0,00	0,01	0,01	0,05							
Atm. saturada SO ₂		SCI/100	Valor medio	93,577	0,12	5,50	5,50	88,79	25,564	-2,378	-9,644	9,846	8,145	27,43
			Desv. Std.	0,002	0,01	0,01	0,01	0,08						
	SCE/100	Valor medio	93,436	0,12	5,57	5,57	88,77	25,983	-2,361	-9,659	9,858	8,023	27,82	
		Desv. Std.	0,003	0,01	0,02	0,02	0,10							
	No envejecida	SCI/100	Valor medio	68,01	2,49	15,14	15,35	80,65						
			Desv. Std.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,06						
SCE/100		Valor medio	67,45	2,48	15,23	15,43	80,75							
		Desv. Std.	0,02	0,02	0,01	0,01	0,09							

b) Marfil consolidado

La Tabla 31 muestra las coordenadas cromáticas del marfil consolidado. Se observa una reducción del valor de las coordenadas a* y b* y un cierto incremento de la luminosidad, todo lo cual se asocia a la incorporación del polímero de silicona S15 que introduce un matiz azulado y un mayor índice de refracción que produciría cierto aumento de la luminosidad L*. Pese a estos cambios, como se observa en dicha tabla, el cambio en color total ΔE^* que experimenta el marfil es de aprox. 11. Esto significa que, el aspecto visual es apreciable a simple vista (se considera que valores de $\Delta E^* > 5$ son discernible por el ojo humano).

c) Envejecimiento térmico del plastinante S15

El tratamiento de envejecimiento térmico, como se aprecia en Tabla 33, produce un aumento color total ΔE^* de 13,97 con aumento ligero del valor de las coordenadas a^* y b^* que implica un cambio en la tonalidad del material hacia el marrón-rojizo, como ya puso en evidencia la curva de reflectancia.

d) Envejecimiento por exposición a la radiación UV del plastinante S15

El tratamiento de envejecimiento por exposición a la radiación UV, como también se aprecia en Tabla 33, ha producido el mayor aumento del color total ΔE^* (19,09). En este caso, la coordenada a^* ha virado al verde y la coordenada b^* ha disminuido. Paralelamente, se ha producido un aumento de luminosidad notable.

Tabla 33. Cambio cromático del marfil plastinado tras ser sometido a los diferentes tratamientos de envejecimiento acelerado

Envejecimiento acelerado	Modo de adquisición		L*	a*	b*	C*	h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*
Térmico	SCI/100	Valor medio	65,69	9,65	26,69	28,38	70,13	9,06	4,73	9,52	10,52	-3,91	13,97
		Desv. Std.	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01						
	SCE/100	Valor medio	65,85	9,53	26,31	27,98	70,09	9,02	4,73	9,39	10,40	-4,07	13,85
		Desv. Std.	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01						
Radiación UV	SCI/100	Valor medio	70,89	1,78	6,39	6,63	105,55	14,26	-6,69	-10,78	11,23	31,52	19,09
		Desv. Std.	0,12	0,02	0,07	0,06	0,22						
	SCE/100	Valor medio	70,88	1,79	6,27	6,53	105,93	14,04	-6,59	-10,64	11,06	31,76	18,81
		Desv. Std.	0,17	0,01	0,08	0,08	0,21						
Atm. saturada SO ₂	SCI/100	Valor medio	57,350	4,28	20,76	21,19	78,36	0,724	-0,637	3,589	3,336	4,331	3,72
		Desv. Std.	0,450	0,17	0,37	0,39	0,25						
	SCE/100	Valor medio	57,170	4,24	20,71	21,14	78,43	0,335	-0,557	3,800	3,562	4,268	3,85
		Desv. Std.	0,538	0,20	0,40	0,44	0,30						
No envejecida	SCI/100	Valor medio	56,63	4,91	17,17	17,86	74,03						
		Desv. Std.	0,52	0,11	0,17	0,20	0,18						
	SCE/100	Valor medio	56,84	4,80	16,91	17,58	74,16						
		Desv. Std.	0,53	0,10	0,17	0,19	0,17						

e) Envejecimiento por exposición a atmósfera contaminada con SO₂ del plastinante

Este tipo de envejecimiento no ha producido cambios significativos incrementándose ligeramente las coordenadas cromáticas L* y a* y disminuyendo la coordenada b*. El cambio de color total ΔE^* ha quedado por debajo del umbral de apreciación del ojo humano.

Conclusiones

Consolidante S15

El estudio analítico efectuado ha permitido establecer la composición química del plastinante comercial S15 a base de silicona. Se trata de un polidimetilsiloxano con

probable incorporación de un catalizador de tipo complejo alquil-metal carboxilato de ácido graso. Dicho catalizador, presente en baja concentración, se halla distribuido de forma no uniforme en el polímero.

El consolidante S15 ha demostrado una gran estabilidad a los tratamientos de envejecimiento acelerado no apreciándose cambios significativos en su apariencia visual y estructura en ninguno de los tratamientos aplicados. Únicamente se ha detectado una ligera pérdida de catalizador.

Las propiedades mecánicas, y en particular, la dureza y flexibilidad (REM) que exhibe se ajustan a los parámetros habitualmente reportados para los polímeros de tipo silicona, caucho y gomas. Estos valores no se modifican de manera significativa tras los tratamientos de envejecimiento acelerado aplicados a este producto. El mayor cambio observado es la probable evaporación de parte del catalizador.

Tratamiento de plastinación con polímero de silicona S15

El tratamiento de consolidación realizado con polímero de silicona S15 se muestra muy eficaz observándose que el producto penetra en todo el fragmento consolidado. La capacidad de penetración parece estar más relacionada con el mayor o menor carácter abierto de la microestructura del marfil que con la profundidad. En este sentido, la capa de *cementum* muestra la mayor concentración de consolidante por exhibir una microestructura más abierta. La dentina exhibe diferentes grados de consolidación en función de las características microestructurales específicas en cada zona del fragmento ensayado. Cabe señalar, asimismo, que el proceso de consolidación ha mantenido los materiales piritosos depositados en la junta de unión entre el *cementum* y la dentina.

La aplicación del consolidante produce un ligero cambio en el aspecto visual del marfil apreciable a simple vista. Sin embargo, los ensayos de envejecimiento acelerado inducen, a su vez, cambios en el aspecto visual del marfil. Estos cambios son mínimos en el tratamiento con atmósfera contaminada y alcanzan su mayor valor en el tratamiento por irradiación luminosa. Sin embargo, el cambio de color total obtenido

es la mitad que el hallado para el marfil sin consolidar sometido a este mismo tratamiento de envejecimiento artificial.

CONCLUSIONES

La recuperación de las defensas del Bajo de la Campana pone de manifiesto la necesidad de contar con un programa de conservación, así como la planificación de recursos y acciones que trascienden el trabajo del laboratorio y que deben desarrollarse en paralelo a la intervención arqueológica. La coordinación entre todos los profesionales implicados es necesaria: arqueólogos, técnicos de museos, conservadores-restauradores o las administraciones e instituciones.

El trabajo del conservador-restaurador sobre el patrimonio cultural, su preservación o los tratamientos que requieren acciones directas sobre él, representa un momento único que requiere de unos conocimientos y metodología que nos garanticen resultados óptimos, por lo que las ciencias y el método científico se constituyen como la base para desarrollar las estrategias o los procedimientos que resuelvan los problemas a los que nos enfrentamos.

La conservación de las defensas de elefante del Bajo de la Campana ha sido una gran oportunidad para trabajar y aprender de un extraordinario material, el marfil. El estudio de sus componentes estructurales, y su configuración, nos ha hecho comprender las excepcionales cualidades por las que ha sido tan demandado para elaborar hermosas manufacturas y expresar exclusividad.

La combinación y organización de estos componentes se ven afectados de forma particular por el ambiente marino, que ejerce una acción diferencial ante cada una de sus fracciones, orgánica e inorgánica.

Esta doble alteración provoca los daños a nivel micro y macroscópico que observamos, la desaparición de la mayor parte de la fracción orgánica, y por tanto, la desorganización de la fracción inorgánica, la sustitución por agua y la incorporación de componentes exógenos y neoformados, que se distribuyen de forma diversa en función de la zona de la defensa y su grado de exposición a los factores de alteración. Las técnicas analíticas seleccionadas para la caracterización del marfil arqueológico

anegado, el marfil moderno no degradado y los sedimentos, han hecho posible entender la diagénesis de las defensas del Bajo de la Campana que se resume en los siguientes puntos:

a) En un material de naturaleza híbrida, orgánica –inorgánica como es la defensa de elefante, que ha permanecido durante largo tiempo en un ambiente marino, el agua que ha pasado a formar parte de la estructura dañada, agua libre y ligada (sorción molecular, adsorción en capas multimoleculares y condensación capilar), juega un papel importante como material de cohesión, mediante el establecimiento de enlaces por puente de hidrógeno.

b) El fragmento de defensa analizado exhibe pérdida significativa de la fracción orgánica, principalmente colágeno tipo I de modo que la materia orgánica remanente es insuficiente para mantener el material cohesionado ya que el colágeno parece ser responsable de la organización de la fracción inorgánica, la resiliencia y resistencia a la torsión y al estiramiento.

c) El fragmento de defensa analizado exhibe una transformación parcial de la fracción inorgánica, sustitución de iones fosfato e hidroxilo de la estructura ideal de hidroxiapatito de calcio y del hidroxiapatito tipo B por iones carbonato e iones hidrogenofosfato, que se ha transformado en una especie cristalina de apatito no estequiométrico. La fracción inorgánica es responsable de la dureza, rigidez y resistencia a la compresión.

d) En el fragmento de defensa analizado se aprecia la presencia de elementos metálicos que han dado lugar a la precipitación de productos cristalinos. Entre los más significativos está el hierro, que se incorpora como piritita y otros óxidos, oxihidróxidos y, probablemente, vivianita, manchando tenazmente el marfil en superficie. Estos elementos metálicos proceden de objetos metálicos presentes en el yacimiento

(barcos modernos de hierro, cargamento del pecio fenicio como lingotes de cobre, estaño y galena), y como resultado de la contaminación del medio marino.

e) En el fragmento de defensa analizado se aprecia la presencia de especies minerales tales como carbonato de calcio, sílice que han precipitado o se han fijado a la superficie externa procedentes de los sedimentos que conforman el lecho marino.

Con toda esta información, la experimentación con el procedimiento de la plastinación ha sido el siguiente paso. Hemos comprobado que la técnica de plastinación Biodur® S15 a temperatura ambiente se ha aplicado con éxito sobre una sección de marfil, un fragmento de defensa y una defensa de elefante completa, procedentes del Bajo de la Campana.

La deshidratación es la etapa donde hemos observado algún cambio; en la sección SJBC_11_2471_4 la aparición de una fisura, que parece estar relacionada con la sustitución del agua por acetona. Sin embargo, ni en el fragmento de defensa, ni en la defensa completa, hemos observado la aparición de más fisuras, que no tuviesen originalmente, como es el caso de la microfisura ya presente en la SJBC_10_1926, que en ningún caso ha evolucionado con posterioridad al tratamiento.

La fase de impregnación se ha realizado sin problemas, la mezcla de polímero de la silicona y el catalizador se ha incorporado perfectamente en cada caso, el burbujeo nos indica la salida de la acetona, hasta que cesa, momento en el que se llega al final del proceso. En el caso del marfil arqueológico, alcanzar valores de presión de 5 mm Hg - 2 mm Hg no ha tenido ningún impacto sobre el material.

Respecto a la estabilidad dimensional, se ha conseguido unos resultados satisfactorios, confirmados por los datos de la digitalización 3D. Las defensas completas o fragmentos, tienen una retracción menor durante la fase de curado que la sección, por lo que el tamaño y las superficies expuestas por el corte parecen tener relación con este hecho.

En cuanto al aspecto final que podemos conseguir después del curado, el resultado es óptimo; el marfil presenta un color y textura que se aproximan al del marfil seco, por supuesto no tan claro, como en el caso de la sección de control, secada sin tratamiento, porque hemos incorporado un polímero de silicona que ha intensificado ligeramente el color.

La textura, tanto si se retira el exceso de polímero con papel de celulosa después de la impregnación, como si se hace mecánicamente al ser un estrato más grueso, es prácticamente igual a la original.

Las piezas adquieren, después del tratamiento, la suficiente resistencia mecánica que hace que su manipulación sea segura y sin temor a que se produzcan nuevas pérdidas o desprendimientos.

Los ensayos sobre la eficiencia del tratamiento de plastinación han mostrado que éste introduce un ligero cambio en el cromatismo de la defensa y que el grado de difusión del consolidante silicónico es muy alto, por lo que en general, el procedimiento aplicado es altamente eficiente, consiguiendo una buena penetración en todo el fragmento que es fundamentalmente dependiente del grado de compactación del marfil; esto es, la mejor impregnación tiene lugar en las regiones más decohesionadas mientras que en aquellas mejor conservadas el consolidante penetra en menor proporción.

Las condiciones de conservación preventiva para piezas tratadas con este procedimiento no son muy limitadas, puesto que la estabilidad conseguida con estos productos hace que no se vean tan afectadas por los parámetros ambientales.

La valoración de esta técnica supone considerar factores como su retratabilidad, que en conservación se asume en muchos casos frente a la pérdida irremisible del objeto, la estabilidad estructural y dimensional del objeto tratado, sin olvidar la compatibilidad química con la materia original que pretendemos conservar y su comportamiento a largo plazo.

En nuestro caso, la única referencia sobre el comportamiento de defensas de marfil arqueológico anegado, diez años después de haber sido tratadas, son los trabajos de Ian Godfrey (Godfrey et al. 2010), en los que se reporta que se han mantenido estables y sin cambios durante este tiempo.

Quedan cuestiones por resolver, como la compatibilidad con los productos incorporados del medio marino o neoformados, especialmente la pirita, proseguir con el estudio a largo plazo del tratamiento de la plastinación, y estudiar otras técnicas o procedimientos de secado, con o sin impregnación, antes de proceder a su aplicación a todo o parte del conjunto del Bajo de la Campana.

La documentación 3D y el registro de magnitudes como el peso, la densidad y el volumen, antes y después del tratamiento de plastinación, complementan los datos obtenidos en la caracterización sobre el grado de alteración del marfil arqueológico anegado, y la estabilidad dimensional que hemos conseguimos con este tratamiento era uno de los objetivos más importantes para la conservación del PCS que pretendíamos alcanzar con este trabajo.

Los ensayos de estabilidad a la luz, a cambios térmicos y a los medios contaminados llevados a cabo sobre el compuesto silicónico utilizado en la plastinación y sobre el fragmento de defensa sometido a plastinación han puesto de manifiesto la gran resistencia de dicho compuesto a los agentes degradantes medioambientales.

Los resultados obtenidos son un estímulo para continuar con la investigación, para seguir profundizando en el estudio del marfil del Bajo de la Campana y en la búsqueda de procedimientos de conservación basándonos en la metodología que hemos presentado. El trabajo interdisciplinar y la colaboración entre instituciones se han revelado necesarios y fructíferos, por la suma de recursos y esfuerzos, y el beneficio en ampliar el conocimiento sobre la materia y poder difundirlo.

La investigación debe continuar en varias direcciones; por un lado el estudio sobre la clasificación taxonómica de la especie de la que proceden las defensas y sus áreas de origen, en colaboración con el *Deutsche Archäologische Institut* y *The International Center of Ivory Studies* (INCENTIVS), *Johannes-Gutenberg University*, Mainz, Alemania.

Respecto al estudio del impacto del medio subacuático sobre los bienes patrimoniales, debemos seguir con la caracterización de las muestras de marfil moderno que han sido expuestas a los factores de alteración del entorno subacuático, en el marco del proyecto de investigación ARQUEOMONITOR, ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES FÍSICAS, QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS EN EL DETERIORO Y SALVAGUARDA DEL PATRIMONIO HISTÓRICO SUBACUÁTICO, dirigido por el Dr. Manuel Bethencourt Núñez de la Universidad de Cádiz. Su estudio nos permitirá conocer la secuencia y el alcance de distintos procesos de deterioro en función de las variables ambientales del medio marino.

Por último, queda la experimentación de nuevos procedimientos de secado y consolidación, como el uso de nanopartículas, la consolidación con ácidos grasos o el secado con CO₂ supercrítico, por lo que la colaboración con otras instituciones y universidades, que ya trabajan con estos procedimientos para otras aplicaciones, resulta imprescindible.

El pecio fenicio del Bajo de la Campana no alcanzó su destino, pero esta circunstancia no ha hecho que desaparezca. Su cargamento es testimonio de lo que fue y del camino emprendido, y que continuemos hablando de él es una maravillosa labor conjunta que depende de la pervivencia de los objetos y de que sea compartido por todos.

BIBLIOGRAFÍA

Abdelhamid, S., (2009) »*Ein Ostwind wird Dich mitten auf dem Meer zerbrechen*«. *Phönizische Schiffswracks vom 8. bis 6. Jh. v. Chr.* Tesis de maestría. Deutschland. Klassische Archäologie des Instituts für Altertumswissenschaften. Universität Heidelberg- Heidelberg.

Aubet, M^a. E., (1971) *Los marfiles orientalizantes de Praeneste*, Barcelona.

Aubet, M^a. E., (1987) *Tiro y las colonias fenicias de occidente*, Barcelona.

Álvarez-Iglesias, P. y B. Rubio, (2012) "Early diagenesis of organic-matter-rich sediments in a ría environment: Organic matter sources, pyrites morphology and limitation of pyritization at depth Estuarine", *Coastal and Shelf Science*, 100, pp. 113-123.

Albéric, M., (2014) *Etude chimique et structurale de l'ivoire d'elephant moderne et ancien. Material chemistry*. Tesis doctoral. France. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI- Paris.

Albéric, M., Gourrier, A., Müller, K., Zizak, I., Wagermaier, W., Fratzl, P. y I. Reiche, (2013) "Studying the chemical and structural heterogeneities of elephant tusks induced by diagenetic processes in seawater using combined micro-PIXE/RBS and micro-SAXS/WAXS profiling", en 7th International Bone Diagenesis Meeting Lyon, Programme and abstracts, p. 16.

Albéric, M., Gourrier, A., Müller, K., Zizak, I., Wagermaier, W., Fratzl, P. y I. Reiche, (2014) "Early diagenesis of elephant tusk in marine environment", *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 416, pp. 120-132.

Almkvist, G., (2008), *The chemistry of the Vasa – Iron, acids and degradation*. Tesis doctoral. Swedish University of Agricultural Sciences- Uppsala.

Almkvist , G., Dal, L. y I. Person, (2004) “Extraction of iron compounds from Vasa Wood”, en Hoffman, P., Straetkvern, K., Gregory, D. y J. A. Spriggs (eds.), *Proceedings of the 9th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Copenhagen. 2004*, Bremerhaven, pp. 203-212.

Aznar Gómez, M. J., (2004) “Patrimonio cultural en el mar” en El País. 14 de enero de 2012. [En línea] 12 mayo 2015. http://elpais.com/diario/2012/01/14/opinion/1326495604_850215.html

Azuar Ruíz, R., (2009) “Museografía del Patrimonio Cultural Subacuático. El Museo Nacional de Arqueología Subacuática. ARQUA”, Museos, mar y arqueología. Actas de las XII Jornadas de Museología. Cartagena 11 a 13 de diciembre 2008. Museo. Revista de la Asociación Profesional de Museólogos de España, 14, pp. 73-88.

Badiola, E., (1973) Estudio petrogenético del vulcanismo terciario de Cartagena Y Mazarrón, SE de España. Tesis doctoral. España. Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid-Madrid.

Ballard, R.D., Stager, L. E., Master, D., Yoerger, D., Mindell, D., Whitcomb, L. L., Singh, H. y D. Piechota, (2002) “Iron Age Shipwrecks in Deep Water off Ashkelon, Israel”, *American Journal of Archaeology*, 106, 2, pp. 151-168.

Bass, G.F., (1986) “A Bronze Age Shipwreck at Uluburun (Kaş): 1984 Campaign”, *American Journal of Archaeology*, 90, 3, pp. 269-296.

Bettencourt, J. y P. Carvalho, (2011) "A história submersa na baía da Horta: resultados preliminares dos trabalhos arqueológicos no "naufrágio do marfim" (primeiro quartel do século XVIII)", en Horta, N. C. D. (ed.), *O Faial e a periferia Añoriana nos séculos XV a XX. (Actas do V Colóquio, realizado em Maio de 2010 nas ilhas do Faial e de São Jorge)*, Horta, pp. 139-153.

Brandi, C., (2005) *Theory of Restoration*, Rome/Firenze.

Bunsen, R. W. y H. E. Roscoe, (1859) "Photochemical researches. Part IV", *Philos. Trans. R. Soc.*, 149, pp. 879-926.

Butler, I.B. y D. Rickard, (2000), "Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, pp. 2665-2672.

Byler, D.M. y H. Susi, (1986) "Examination of the Secondary Structure of Proteins by Deconvolved FTIR Spectra", *Biopolymers*, 25, pp. 469-487.

Calvín, J.C., "El Mediterráneo, un mar algo especial", [En línea] 6 febrero 2015, <http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,2146>.

Calvín, J.C., "Introducción al ecosistema marino", [En línea] 6 febrero 2015, http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,2624,&r=ReP-9671DETALLE_REPORTAJES.

Cardoso, J. L. (2000) "Achados subaquáticos de defesas de elefante, prováveis indicadores do comércio púnico no litoral português", en Tavares, A.A. (ed.), *Os Púnicos no Extremo Ocidente (Lisboa, 2000)*, Lisboa, pp. 261-282.

Carretero, A. (2001): "El proyecto de Normalización Documental de Museos: reflexiones y perspectivas", *Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico*, 34, pp.166-176.

Carvalho, M.L. y A. F. Marques, (2008) "Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF", *X-Ray Spectrom*, 37, pp. 32-36.

Cerezo Andreo, F., (2013) "Los condicionantes náuticos en la comprensión de los contextos arqueológicos subacuáticos", en Nieto Prieto, X., Ramírez Pernía, A. y P. Recio Sánchez (ed.), *I Congreso de Arqueología Náutica y Subacuática Española Cartagena, 14, 15 y 16 de marzo de 2013*, Madrid, pp. 442-458.

Chaynes, P. y A. F. Mingotaud, (2004), "Analysis of commercial plastination agents", *Surgical and Radiologic Anatomy*, 26, 3, pp. 235-238.

Chaumat, G., Blanc, L. y Ch. Albino, (2010) "Study of the azelaic / palmitic acids association to treat waterlogged archaeological wood ", en *Proceedings of the 11th ICOM-CC WOAM Working Group Conference, 24-28 May 2010*, Greenville, North Carolina, USA, pp. 207-218.

Chaumat, G., Müller, K. e I. Reiche, (2011) "Preliminary Experiments on Model Artificially Altered Samples to Consolidate Degraded and Wet Archaeological Bone with Azelaic Acid", *ArcheoSciences, revue d'archéométrie*, 35, pp. 213-222.

Chelazzi, D., Poggi, G., Jaidar, Y., Toccafondi, N., Giorgi, R. y P. Baglioni, (2012) "Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, pp. 42-49.

Child, A.M., (1995) "Towards an understanding of the decomposition of bone in the archaeological environment, Biodeterioration and Biodegradation 9", en Bousher, A., M. Chandra, M. y R. Edyvean (eds.), *9th International Biodeterioration Symposium, Institution of Chemical Engineers, Rugby*, pp. 66-71.

Codron, J., (2008) *Annals of Ivory: Perspectives on African Elephant Loxodonta africana (Blumenbach 1797) Feeding Ecology from a Multi-Decadal Record*. Tesis doctoral. Africa. Department of Archaeology. University of Cape Town- Cape Town.

Codron, J., Codron, D., Sponheimer, M., Kirkman, K., Duffy, K.J., Raubenheimer, E. J., Mélice, J. L., Grant, R., Clauss M. y J. M. Lee-Thorp, (2012) "Stable isotopes series from elephant ivory reveal lifetime histories of a true dietary generalist", *Proc. R. Soc. B*, 279, pp. 4441–4446.

Collins, M. J., Nielsen-Marsh, C. M., Hiller, J., Smith, C. I. y J. P. Roberts, (2002) "The Survival of Organic Matter in Bone: A Review", *Archaeometry*, 44, 3, pp. 383-394.

Combes, C., Rey C., Eicher D. y C. Crouet, (2005) "Formation and evolution of hydrated surface layers of apatites", *Key Engineering Materials*, 284, pp. 3-6

Corti, C., L. Rampazzi, L., Ravedoni, C. y B. Giussani, (2013) "On the use of trace elements in ancient necropolis studies: Overview and ICP-MS application to the case study of Valdaro site, Italy", *Microchemical Journal*, 110, pp. 614-623.

Cretté, S.A., Näsänen, L. M., N. G. González-Pereyra y B. Rennison, (2013) "Conservation of waterlogged archaeological corks using supercritical CO₂ and treatment monitoring using structured-light 3D scanning", *The Journal of Supercritical Fluids*, 79, pp. 299-313.

Cronyn, J.M., (1990) *The Elements of Archaeological Conservation*, London/ New York.

Cui, F. Z., Wen, H. B., Zhang, H. B., Ma, C. L. y D.C. Li, (1994a) "Nanophases hydroxyapatite-like crystallites in natural ivory" *Journal of materials science letters*, 13, 14, pp. 1042- 1044.

Cui, F. Z., Wen, H. B., Zhang, H. B., Li, H. D. y D.C. Liu, (1994b) "Anisotropic indentation morphology and hardness of natural ivory", *Material Science and Engineering: C*, 2, 1-2, pp. 87-91.

Cui, F. Z., Li, Y. y J., Ge, (2007) "Self-assembly of mineralized collagen composites", *Materials Science and Engineering R*, 57, pp. 1-27.

D' Andrea, A., Mariani, S., Aliboni, A., Tagliacozzo, A. y E. Cerilli, (2003) " International Society for the Advancement of Supercritical Fluids", en *International Symposium on Supercritical Fluids*, 3, Vandoeuvre, pp. 2019-2028.

Dauphin, Y., Kowalski, C. y C. Denys, (1994) "Assemblage date and bone and teeth modifications as an aid to paleoenvironmental interpretations of the open-air Pleistocene site of Tighenif (Algeria)", *Quaternary Research*, 42, 3, pp. 340-349.

Delgado, J. P., (1997, ed.) *Encyclopaedia of underwater and Maritime Archaeology*, London

Doménech-Carbó, M. T., Lee, Y., Osete-Cortina, L. y S. Martín-Rey, (e.p.) "Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation", *Journal of Adhesion Science and Technology*.

Doménech-Carbó, T, Buendía-Ortuño, M. y T. Pasies-Oviedo, (e.p.) "Analytical study of waterlogged ivory from the Bajo de la Campana site (Murcia, Spain)", *Microchemical Journal*.

Dounia Large D., Müller, K. y I. Reiche, (2011) "Approche analytique pour l'étude des ivoires archéologiques. Les défenses d'éléphant du site de Jinsha (1200-650 BC, Sichuan, Chine). Analytical Approach for the Study of Archaeological Ivory Elephant Tusks from the Site of Jinsha (1200-650 BC, Sichuan, China)", *ArcheoSciences, revue d'archéométrie*, 35, pp. 167-177.

Drouet, C., Carayon, M.-T., Combes, C. y C Rey, (2008) "Surface enrichment of biometric apatites with biologically-active ions Mg²⁺ and Sr²⁺: A preamble to the activation of bone repair materials", *Mater. Sci. Eng. C-Biometric Supramol Syst*, 28, pp. 1544-1550.

Duval, F., (2013) Sauver des os. Expériences préliminaires de consolidation d'ossements archéologiques par des diacides gras. Tesis de máster. France. Université Paris I- Paris.

Espinoza E. O. y M.- J. Mann, (1992) Identification Guide for Ivory and Ivory Substitutes, Baltimore.

Espinoza E. O. y M.- J. Mann, (1993) "The history and significance of the Schreger pattern in proboscidean ivory characterization", *Journal of the American Institute for Conservation*, 32, PP. 241-248.

Edwards, H.G.M., Brody, R.H., Nik Hassan, N.F., Farwell, D.W. y O'Connor, S., (2006a) "Identification of archaeological ivories using FT-Raman spectroscopy", *Analytica Chimica Acta*, 559, 1, pp. 67-72.

Edwards, H.G.M., Nik Hassan, N.F. y N. Arya, (2006b) "Evaluation of Raman spectroscopy and application of chemometric methods for the differentiation of contemporary ivory specimens I: elephant and mammalian species", *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 353-360.

Elding, L. I., (2012) "Vasa – Recent preservation research", en Straetkvern, K. y E. Williams, (2012) *Proceedings of the 11th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Grenville 2010, Grenville*, pp. 371-382.

European Confederation of Conservator-Restorers Organization (2003) *ECCO Professional Guidelines II-Code of ethics*. Brussels

Feller, R. L., (1994) *Accelerated Ageing. Photochemical and Thermal Aspects*. Michigan.

Felter, M. y A. Crawshaw, (2012) "Possible Uses of the Calcium Complex of EDTA to Remove Iron" en Straetkvern, K. y E. Williams (eds.) *Proceedings of the 11th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville. 2011, Greenville*, pp. 633-646.

Fernández Gutiérrez, J. C., (1986a) "Síntesis geológica del Sureste español" en Mas, J. (dir.), *Historia de Cartagena*, 1, Murcia, pp. 45-112.

Fernández Gutiérrez, J. C., (1986b) "Vulcanismo en la sierra de Cartagena y del Sureste" en Mas, J. (dir.), *Historia de Cartagena*, 1, pp. 71-78.

Fitzgerald, A., "Uluburun", en Delgado, J.P. (ed.), *British Museum Encyclopaedia of Underwater and Maritime Archaeology*, London, 1997, pp. 430-432

Fors, Y., (2008) Sulfur-Related Conservation Concerns for Marine Archaeological Wood. The Origin, Speciation and Distribution of Accumulated Sulfur with Some Remedies for the Vasa. Tesis doctoral. Sweden. Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry. - Stockholm University- Stockholm.

Fowler, M. E. y S. K. Mikota, (2006) *Biology, Medicine and Surgery of Elephants*, Iowa-Oxford-Victoria.

Furlan, P.Y., Scott, S. A. y M.H. Peaslee, (2007) "FTIR-ATR Study of pH Effects on Egg Albumin Secondary Structure", *Spectrosc Letters*, 40, pp. 475-482.

Garde López, V. e I. Izquierdo Peraile (2005, coor.), *Criterios para la elaboración del Plan Museológico*, Madrid.

Garrido, G., (2008) "Generalidades sobre los perisodáctilos y los proboscídeos del Villafranquiense Superior en relación con el registro fósil de fonelas P-1", en A. Arribas (ed.), *Vertebrados del Plioceno superior terminal en el suroeste de Europa: Fonelas P-1 y el Proyecto Fonelas. Cuadernos del Museo Geominero*, 10, Madrid, pp. 517-551.

Gestoso Singer, G. N., (2007) "El barco naufragado en Uluburun y el intercambio de bienes en el mediterráneo oriental", *DavarLogos*, 7.1, pp. 19-32.

Giménez Casalduero F. y F. Gomariz Castillo (2012) " La biodiversidad marina en la Región de Murcia", Murcia. *enclave ambiental*, 33, 4, 10, pp. 16-25.

Godfrey, I. M., Ghisalberti, E. L., Beng, E. W., Byrne L. T. y G. W. Richardson, (2002) "The Analysis of Ivory from a Marine Environment", *Studies in Conservation*, 47, 1, pp. 29-45.

Godfrey, I. M., Richards, V. L. y M. Y. Cha, (2011) "The post-treatment deterioration of marine archaeological wood – where to now?," *The MUA Collection*, [En línea] 28 julio 2015, <http://www.themua.org/collections/items/show/1246>.

Godfrey, I., Kasi, K., Lussier, S. (dec.) y C. Wayne Smith, (2012), "Conservation of waterlogged elephant tusks", en Straetkvern, K. y E. Williams (eds.) *Proceedings of the 11th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville. 2010*, Greenville, pp. 633-646.

Godfrey, I., Richards, V., Ghisalberti, E. y L. Byrne, (2012) "Nuclear magnetic resonance spectroscopic analyses of acid-affected waterlogged archaeological wood", en Straetkvern, K. y E. Williams, (2012) *Proceedings of the 11th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010*, Greenville, pp. 401-417.

González-Varas, I., (2005) *Conservación de bienes culturales: Teoría, historia, principios y normas*, Madrid

Goormaghtigh E, Gasper R, Bénard A, Goldsztein A y V. Raussens,(2009) "Protein secondary structure content in solution, films and tissues: Redundancy and complementarity of the information content in circular dichroism transmission and ATR FTIR spectra", *Biochim Biophys Acta*, 1794, pp. 1332-1343.

Green, J. N., (1973) "The wreck of the Dutch East Indiaman the *Vergulde Draeck*, 1656", *International Journal of Nautical Archaeology*, 2, 2, pp. 267–289.

Green, J. N., (1985) *Treasures from the Vergulde Draeck*, Western Australia.

Grunenwald, A., Keyser, C., Sautereau, A.M., Crubézy, E., Ludes, B. y C. Drouet, (2014) "Novel contribution on the diagenetic physicochemical features of bone and teeth minerals, as substrates for ancient DNA typing", *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 406, pp. 4691-4704.

Grupo de Trabajo de la Subdirección General de Museos Estatales, (2005) "El papel del conservador-restaurador en el museo, grupo de trabajo de la Subdirección General de Museos Estatales del Ministerio de Cultura", *Museos.es: Revista de la Subdirección General de Museos Estatales*, 1, pp. 60-65, [En línea] 14 de septiembre de 2015, http://www.mcu.es/museos/docs/MC/MES/Rev17s2_4ConservadorRestaurador.pdf

Guerrero Ayuso, V. M., (2004) "Las Islas Baleares en los derroteros del Mediterráneo Central y Occidental", en Peña, V., Wagner, C.G. y A. Mederos (eds.), *La navegación fenicia tecnología naval y derroteros. Encuentro entre marinos, arqueólogos e historiadores*, Madrid, pp. 85-134.

Guerrero Ayuso, V. M. y B. Roldán, (1992) Catálogo de ánforas prerromanas del Museo Nacional de Arqueología Marítima, Madrid.

Hamilton, D., (1999a) "Conservation of Cultural Materials from Underwater Sites", *Archives and Museum Informatics*, 13, 3-4, pp. 291-323.

Hamilton, D., (1999b) *Methods of Conserving Archaeological Material from Underwater Sites*, Texas. [En línea] 29 julio 2015, <http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/ConservationManual.pdf>

Heckel, C., (2009) "Physical Characteristics of Mammoth Ivory and their Implications for Ivory Work in the Upper Paleolithic", *Mitteilungen der Gesellschaft für Urgeschichte*, 18, pp. 71-91.

Heckel, C.E. y S. Wolf, (2014) "Ivory debitage by fracture in the Aurignacian: experimental and archaeological examples", *Journal of Archaeological Science*, 42, pp. 1-42.

Hedges, R.E.M, (2002) "Bone Diagenesis: An Overview of Processes", *Archaeometry*, 44, 3, pp. 319-328.

Henry, R.W., (2007) "Silicone Plastination of biological tissue: cold-temperature technique North Carolina technique and products", *Journal of International Society for Plastination*, 22, pp. 15-19.

Herráez Martín, M^a. I. y Morán, N. (2008) Informe. Restauración de las trece defensas de elefante del Polígono Submarino de Cabo de Palos (Murcia), siglo VII-VI a. C. Museo Nacional de Arqueología Subacuática Cartagena (Murcia), Madrid.

Hoffmann, P., (2007) "On the Efficiency of Stabilisation Methods for large Waterlogged Objects and How to Choose a Method", en Straetkvern K. y D.J. Huisman (eds.), *Proceedings of the 10th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Amsterdam, 2007, Amersfoort, pp. 323-350.

Hollund, H.I., Ariese, F., Fernandes, R., Jans, M. M. E. y H. Kars, (2013) "Testing an alternative high-throughput tool for investigating bone diagenesis: FTR in attenuated total reflection (ATR) mode", *Archaeometry*, 55, 3, pp. 507-532.

Hornberck, S., (2010) Ivory: Identification and regulation of a precious material. National Museum of African Art Conservation Laboratory, Smithsonian, [En línea] 11 de septiembre de 2015, <http://africa.si.edu/pdf/Ivory.pdf>

Hu X, Kaplan D y P. Cebe, (2006) "Determining Beta-Sheet Crystallinity in Fibrous

Proteins by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy”, *Macromolecules*, 39, pp. 6161-6170.

Ibrahim, D.M., Mostafa, A. A. y S. I. Korowash (2011), “Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites”, *Chemistry Central Journal*, 5, pp. 74-85.

ICOM-CC (1984). “El conservador-restaurador. Una definición de la profesión”, Copenhagen, [En línea] 24 febrero 2015,. [En línea]. http://ge-iic.com/files/Cartasydocumentos/1984_El_conservador-restaurador_una_definicion_de_la_profesion.pdf

Ingelman-Sundberg, C., (1978) Relics from the Dutch East Indiaman, Zeewijk, foundered in 1727 (Special publication - Western Australian Museum; no. 10), Perth.

Jantou, V., Turmaine, M., West, G.D., Horton, M.A. y D.W. McComb, (2009) “Focused ion beam milling and ultramicrotomy of mineralised ivory dentine for analytical transmission electron microscopy”, *Micron*, 40, pp. 495-501.

Jantou- Morris, V. Horton, M. A. y D.W. McComb, (2010) “The nano-morphological relationships between apatite crystals and collagen fibrils in ivory dentine”, *Biomaterials*, 31, 19, pp. 5275-5286.

Jáuregui, J.J. de y A. Beltrán, (1947) “Acerca de unas anclas romanas del Museo de Cartagena”, *Boletín Arqueológico del Sudeste Español*, 4-7, pp. 334-345.

Jenssen, V., (1987) “Conservation of wet organic artefacts excluding wood”, en Person, C. (ed.), *Conservation of Marine Archaeological Objects*, London, pp. 122-164.

Jones, J. Y., (2012) *Phoenician explanation: examination of public interpretation for the Bajo de la Campana shipwreck excavation*, Tesis doctoral. Australia. Department of Archaeology. Flinders University. South Australia.

Karpowicz, A. (1981) "Ageing and deterioration of proteinaceous media", *Studies in conservation*, 26, pp. 153-160.

Kaye, B. y D. Cole- Hamilton, (1994) " Novel approaches to the conservation of wet wood", en Spriggs, J.A. (eds.), *A celebration of Wood*, York, pp. 35-48.

Kaye, B., Cole-Hamilton, D.J. y K. Morphet, (2000) "Supercritical Drying: A New Method for Conserving Waterlogged Archaeological Materials", *Studies in Conservation*, 45, 4, pp. 233-252.

Kingsley, S. A., (2009) "Deep-Sea Fishing Impacts on the Shipwrecks of the English Channel & Western Approaches", *Odyssey Papers*, 4, pp. 1-43.

Kong, J. y S. Yu, (2007) "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures", *Acta Biochim Biophys Sinica*, 39, pp. 549–559.

Krzyszowska, O., (1990), *Ivory and Related Materials: An Illustrated Guide*, London.

Krzyszowska, O., (1992) "Aegean Ivory Carving: Towards an Evaluation of Late Bronze Age Workshop Material", en P. Nicholson, I. Shaw (eds.), *Ivory in Greece and the Eastern Mediterranean from the Bronze Age to the Hellenistic Period*, London, pp. 35-35.

Lebon, M., K Müller, K., Bellot-Gurlet, L., Paris, C. y I. Reiche, (2011) "Application des micro-spectrométries infrarouge et Raman à l'étude des processus diagénétiques altérant les ossements paléolithiques", *Archeosciences*, 35, pp. 179-190.

LeGeros, R.Z., (1991) "Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine", en Kargel, H.M. (ed.), *Monographs in Oral Sciences*, Basilea.

Lindfors, E.-L. y M. Lindström, (2008) "Polysaccharide degradation in waterlogged oak wood from the ancient warship Vasa", *Holzforschung*, 62, 1, pp. 57-63.

Locke, M., (2008) "Structure of Ivory", *Journal of Morphology*, 269, pp. 269-423.

López- Guión Ruiz, J., Cebriá, J. M., Doblas, M. y R. Benito, (2004) "La región volcánica de Almería - Murcia, en Vera, J.P.A. (ed.), *Geología de España*, Madrid, pp. 678-682.

Maat, G.J.R., (1993) "Bone preservation, decay and its related conditions in ancient human bones from Kuwait", *International Journal of Osteoarchaeology*, 3, 2, pp. 77-86.

Machado, A. R. R. V., (2013) *Conservação de materiais orgânicos arqueológicos subaquáticos*. Tesis doctoral. Portugal. Universidade Autónoma de Lisboa. Lisboa.

Maier, M. S., de Faria, D.L.A. , Boschín, M.T., Parera, S.D. y M.F. del Castillo Bernal, (2007) "Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia", *Vibrational Spectroscopy*, 44, pp. 182-186.

MacKerrell, H., Roger, H.E. y A. Varsanyi, (1972) "The Acetone/Rosin Method for Conservation of Waterlogged Wood", *Studies in Conservation*, 17, 3, pp. 111-125.

Märten, A., Fratzi, P., Paris, O. y P. Zaslansky, (2010) "On the mineral in collagen of human crown dentine", *Biomaterials*, 31, 20, 5479-5490.

Martín Camino, M., (1994) "Colonización fenicia y presencia púnica en Murcia", en Molina Martos, M., Cunchillos, J.L. y A. González Blanco (eds.), *El mundo púnico: Historia, sociedad y cultura*, Murcia, pp. 465-476.

Mas García, J., (1972) Perspectivas actuales de la Arqueología en Cartagena y su proyección submarina, Cartagena.

Mas García, J., (1975) "Presente y futuro de la Arqueología submarina. Su actividad en la costa Carthaginense", *Crónica del XIII Congreso Arqueológico Nacional*, Madrid, pp. 59-70.

Mas García, J., (1985) "El polígono submarino de Cabo de Palos. Sus aportaciones al estudio del tráfico marítimo antiguo", *VI Congreso Internacional de Arqueología Submarina (Cartagena 1982)*, Madrid, pp. 153-171.

Mas García, J., (1987) "El marfil en la Antigüedad: seguimiento de sus manufacturas hasta el sureste ibérico", *Murgetana*, 72, pp. 5-108.

Mas García, J. (2004) "El Puerto de Cartagena y su hinterland en la vanguardia de la arqueología submarina española", *Scombraria. La Historia oculta bajo el mar, Catálogo de la Exposición*, Murcia, pp. 48-65.

Masters, P. M., (1987) "Preferential preservation of noncollagenous protein during bone diagenesis: implications for chronometric and stable isotope measurements", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp. 3209-3214.

Mauro, Ch. M^a., (2014) “Los pecios fenicios en época arcaica, estado de la cuestión”, *Ab Initio*, 10, pp. 3-29.

Mederos A. y L. A Ruiz Cabrero, (2004) “El pecio fenicio del Bajo de la Campana (Murcia, España) y el comercio fenicio del marfil norteafricano”, *Zephyrus*, 57, pp. 263-28.

Miles, A. E. W. y J.W. White, (1960) “Ivory”, en Proceedings of the Meeting at the Royal College of Surgeons Lincoln’s Inn Fields, Section of Odontology, Royal Society of Medicine, London, pp. 775-780.

Miller, W. D., (1980) “Studies on the Anatomy and Pathology of the Tusks of the Elephant”, *The Dental cosmos*, 5, pp. 337-348.

Molin, G., Drusini, A. G., Pasqual, D., Martignago, F. y G. Scarazzati, (1998) “Microchemical and Crystallographic Analysis of Human Bones from Nasca, Peru. A Possible Method of Direct Dating of Archaeological Skeletal Material International”, *Journal of Osteoarchaeology*, 8, pp. 38-44.

Müller, K. y I., Reiche, (2011) “Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro-PIXE/PIGE with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites: Abri Pataud and Isturitz, France”, *Journal of Archaeological Science*, 38, pp. 3234-3243.

Munuera Navarro, D., (2013) “Resuelto de irse a Maluco por el Cabo de Buena Esperanza. La desaparición de la nao Anunciada (1526) y el pecio de Oranjemund (Namibia, 2008)”, I Congreso de Arqueología Náutica y Subacuática Española. Cartagena, 14, 15 y 16 de marzo de 2013, Madrid, pp. 318-331.

Muyonga, J.H., Cole, C.G.B., Duodu, K.G. (2004) "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*)", *Food Chem.*, 86, pp. 325-332.

Nalla, R.K., Kinney, J.H. y R.O., Ritchie, (2003) "Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: the role of toughening mechanisms", *Biomaterials*, 24, pp. 3955–3968.

Negueruela Martínez, I., (2000) "Protection of Shipwrecks: the experience of the Spanish National Maritime Archaeological Museum (Cartagena, Spain)", en Mostafa M. H., Grimal, N., Nakashima D., (eds.) *Underwater archaeology and coastal management*, Paris, pp. 111 – 116.

Negueruela Martínez, I., (2003) "Panorama del Museo Nacional de Arqueología Marítima y Centro Nacional de Investigaciones Subacuáticas (Cartagena)", *Monte Buciero*, 9, pp. 149-187.

Negueruela Martínez, I., Pinedo, J. M., Gómez, A., Miñano, I. y S. Barba, (2000), "Descubrimiento de dos barcos fenicios en Mazarrón (Murcia)", en. Manuela Barthélem, M. y, M^a E. Aubet (eds.), *IV Congreso Internacional de Estudios Fenicios y Púnicos. Cádiz: del 2al 6 de octubre de 1995*, Cádiz, pp. 1671-1679.

Nielsen-Marsh, C. M. y R. E. M. Hedges, (1997) "Dissolution experiments on modern and diagenetically altered bone and the effect on the infrared splitting factor", *Bulletin de la Société géologique de France*, 168, pp. 485-90.

Nieto, X., (1984) *Introducción a la arqueología subacuática*, Barcelona.

Nocete, F., Vargas, J.M., Schumacher, T.X., Banerjee, A. y W. Dindorf, (2013) "The ivory workshop of Valencina de la Concepción (Seville, Spain) and the identification of

ivory from Asian elephant on the Iberian Peninsula in the first half of the 3rd millennium BC" ,*Journal of Archaeological Science*, 40, 3, pp. 1579-1592.

Nolwenn, H., (2004) "Report on finds from the Saint-Quay-Portrieux Wreck, France", *The International Journal of Nautical Archaeology*, 33, 1, pp. 96-101.

Obermayer, F., (1881) Beitrag zur kenntnis des zahnbeines vom elefanten, nilpferd, walross und narwal. *Verlag des Vereines der Wiener Handels-Akademic*, Berlin, pp. 102-113.

Omoike, A., Chorover, J., Kwon, K.D. y J.D. Kubicki JD (2004) "Adhesion of Bacteria Exopolymers to α -FeOOH: Inner-Sphere Complexation of Phosphodiester Groups", *Langmuir*, 20, pp. 11108-11114.

Orgaic, P.E.H., (1980) "Geochemistry of Bone and its Relation to the Survival of Bone in Natural Environment in Fossils in the Making", en Behrensmeyer, A.K., Hill, A. P. (eds.), *Vertebrate Taphonomy and Paleoecology*, Chicago.

Ortner, D.J., Tuross, N. y A.I. Stix, (1992) "New approaches to the study of disease in 665 archaeological New World populations", *American Journal of Human Biology*, 64, pp. 337-360.

Palombo, M.R., Villa, P., (2001) "Schreger lines as support in the Elephantinae identification", en Cavarretta, G., Gioia, P., Mussi, M. y M.R. Palombo (eds.), *La Terra degli Elefanti. The World of Elephants. Atti del 1° Congresso Internazionale Proceedings of the 1st International Congress. Roma, 16-20 ottobre 2001*, Rome, pp. 656-660.

Parikh, S.J. y J. Chorover, (2006) "ATR-FTIR Spectroscopy Reveals Bond Formation During Bacterial Adhesion to Iron Oxide", *Langmuir*, 22, pp. 8492-8500.

Paris, C., (2004) *Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux: objets du patrimoine de la fin du 19ème au début du 20ème siècle*. Tesis doctoral. France. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI- Paris.

Peachey, C., (1997) "Uluburun Shipwreck Project: Conservation and Research 1996-1997", *INA Quaterly*, 24, 3, pp. 12-17.

Pearson, C., (1987) *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London.

Person, A., Bocherens, H., Paris, F., Zeitoun, V. y M. Gérard, (1995) "Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphat: A X-rayDiffractometry Analysis", *Journal of Archaeological Science*, 1995, 22, pp. 211-221.

Payne, K.J. y A. Veis, (1988) "Fourier Transform IR Spectroscopy of Collagen and Gelatin Solutions: Deconvolution of the Amide I band for Conformational Studies", *Biopolymers*, 27, pp. 1749-1760.

Pedersen, N.B., Jensen, P. y K.B. Botfeldt, (2012) "A Strategy for testing impregnation agents for waterlogged archaeological wood: - examination of azelaic acid as an impregnation agent", en *Proceedings of the 11th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010*. pp. 185-206.

Pelton, J.T. y L. R. McLean, (2000) "Spectroscopic Methods for Analysis of Protein Secondary Structure", *Anal Brioche*, 277, 2, pp. 167-176.

Penniman, T.K., (1952) *Pictures of ivory and other animal teeth, bone and antler: with a brief commentary on their use in identification*, London.

Perinet, G., Lafont, R. y N. Petit-Maire, (1975) "Premiers resultats concernant les essays de fossilisation d'un ossement en laboratoire", *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academie des Sciences Série D*, 280, pp. 1531-1533.

Pfälzner, P., (2013) "The Elephant Hunters of Bronze Syria", en J. Aruz, S. B. Graff, Y. Rakic (eds.), *The Metropolitan Museum of Art Symposia Cultures in Contact From Mesopotamia to the Mediterranean in the Second Millennium B.C.*, New York, pp. 112-131.

Phillips, E. y I. Nyström Godfrey, (2010) " Removing iron compounds from a waterlogged wooden gun-carriage using the chelating agent Diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)", en K. Straetkvern, K. y E. Williams (eds.), *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archeological Materials Conference*, Greenville, pp. 505-508.

Pinedo Reyes, J. y M. E. Polzer, (2007) "The Ancient Shipwreck Site of Bajo de la Campana, Spain", *INA Annual*, pp. 57-61.

Pinedo, J. y M. E. Polzer, (2008) "Phoenician Rising. Excavation of the Bajo de la Campana Site Begins ", *INA Annual*, pp. 5-10.

Pinedo Reyes, J. y M. E. Polzer, (2009) "Bajo de la Campana 2009—Phoenician Shipwreck Excavation", *INA Annual*, pp 3-14.

Pinedo Reyes, J. y M. Polzer, (2011) "The Final Season of the Claude and Barbara Duthuit Expedition to Bajo de la Campana, Spain: Excavation of a Late Seventh-century B.C.E. Phoenician Shipwreck", *INA Annual*, pp 6-17

Polzer, M. E., (2008a) " Phoenician Rising: Excavation of the Bajo de la Campana Site Begins", *INA Annual*, pp. 5-10.

Polzer, M. E., (2008b) "Spain. Bajo de la Campana. Phoenician Shipwreck Excavation", *INA Quarterly*, 35, 3, pp 14.

Polzer, M. E., (2009a) "Hard Rocks, Heavy Metals. A Report from Bajo de La Campana", *INA Quaterly*, 36, 3, pp. 10

Polzer, M. E. (2009b) "Iron Age Phoenician Shipwreck Excavation at Bajo de la Campana, Spain: Preliminary Report from the Field", en Günsenin, N. (eds.), *Between Continents. Proceedings of the Twelfth Symposium on Boat and Ship Archaeology*, Istanbul, pp. 27-36.

Polzer, M. E., (2011) "Phoenician Finale: The Claude & Barbara Duthuit Expedition to Bajo de la Campana", *INA Quarterly*, 38, 1-2, pp.16-19

Polzer, M. E., (2014) "The Bajo de la Campana shipwreck and colonial trade in phoenician Spain", en Aruz, J., Graff, S.B. y Y. Rakic (eds.), *Assyria to Iberia at the Dawn of the classical Age*, New York, pp 230-242.

Polzer, M. E. "Strategies for Underwater Cultural heritage: The Case for the Bajo de la Campana Phoenician shipwreck", [En línea] 24 Junio 2015, www.mecd.gob.es/fragatamercedes/dms/museos/fragatamercedes/patrimonio-cultural-subacuatico/pecios/bajo-campana/Bajo-la-Campana.pdf.

Polzer, M. E. y J. Pinedo Reyes, (2011) "The Final Season of the Claude and Barbara Duthuit Expedition to Bajo de la Campana, Spain: Excavation of a Late Seventh-century B.C.E. Phoenician Shipwreck", *INA Annual*, 5, pp. 6-17.

Prestrelski, S.J., Tedeschi, N., Arakawa, T. y J. F. Carpenter, (1993) "Dehydration-induced Conformational Transitions in Proteins and Their Inhibition by Stabilizers", *Biophys. J.*, 65, pp. 661-671.

Prystupa, D.A y A. M. Donald, (1996) "Infrared study of gelatin conformations in the gel and sol states", *Polym. Gels Networks*, 4, pp. 87-110.

Pulak, C., (1997) "The Uluburun Shipwreck", en Swiny, S., Hohlfeder, R.L., Swiny, H. W. (Coords.), *Res Maritimae: Cyprus and the Eastern Mediterranean from Prehistory to Late Antiquity (Nicosia, 1994)*, Atlanta, 1997, pp. 233-262.

Rajkhowa R., Hu X., Tsuzuki T., Kaplan D.L. y X. Wang, (2012) "Structure and Biodegradation Mechanism of Milled Bombyx mori Silk", *Biomacromolecules*, 13, pp. 2503-2512.

Raouf, A., Henry, R. W. y R.B.Reed, (2007) "Silicone Plastination of biological tissue: room-temperature technique Dow®/Corcoran technique and products", *Journal of the International Society for Plastination*, 22, pp. 21-25.

Raubenheimer, E.J., Dauth, J., Dreyer, M.J., Smith, P.D. y M.L., Turner, (1990) "Structure and composition of ivory of the African elephant (*Loxodonta africana*)", *South African Journal of Science*, 86, pp. 192-193

Raubenheimer, E.J., Bosman, M.C., Vorster, R. y C.E. Noffke, (1998) "Histogenesis of the chequered pattern of ivory of African elephant (*Loxodonta africana*)", *Archives of Oral Biology*, 43, 969-977.

Raubenheimer, E. J., Dauth, J., Dreyer, M. J., Smith, P. D. y M.L., Turner, (1999) "Structure and composition of ivory of the African elephant (*Loxodonta africana*)", *South African Journal of Science*, 86, PP. 192-193.

Raubenheimer, E. J., (2000) "Early development of the tush and the tusk of the African elephant (*Loxodonta africana*)", *Arch Oral Biol*, 45, 11, pp. 983-986.

Rey, C., Hina, A., Tofighi, A. y M.J. Glimcher, (1995) "Maturation of poorly crystalline apatites: Chemical and structural aspects in vivo and in vitro", *Cells. Mat.*, 5, pp.345-356.

Rey, C., Shimizu, M., Collins, B. y M. J. Glimcher, (1990) "Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ions in the early deposits of a solid phase of calcium-phosphate in bone and enamel, and their evolution with age. I: Investigations in the 4 PO₄ domain", *Calcified Tissue International*, 46, pp. 384-394.

Rey, C., Shimizu, M., Collins, B., Glimcher, M.J. (1991) "Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ion in the early deposits of a solid phase of calcium phosphate in bone and enamel and their evolution with age: 2. Investigations in the 3 PO₄ domain", *Calcified Tissue International*, 49, pp. 383-388.

Rickard, D., (1975) "Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures", *Amer. J. Sci.*, 275, pp. 636-652.

Rickard, R., (1997) "Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, pp. 115-134.

Robinson, W., (1995) *First Aid for Underwater Finds*, London.

Roldán Bernal, B., Martín Camino, M. y A. Miñano Domínguez, (1995) "El yacimiento arqueológico subacuático de "El Bajo de la Campana", en *XXI Congreso Nacional de Arqueología*, 3, Zaragoza, pp. 965-974.

Roldán Bernal, B.; Martín Camino, M., y M. A. Pérez Bonet, (1995) "El yacimiento submarino del Bajo de la Campana (Cartagena, Murcia). Catalogo y estudio de los materiales arqueológicos", *Cuadernos de Arqueología Marítima*, 3, pp. 11-61.

Romero Díaz, A. y F. Alonso Sarría, (eds.) *Atlas Global de la Región de Murcia*, Murcia.

Ros Sala, M^a. M., (1986) "Los orígenes del mundo ibérico", en *Historia de Cartagena*, III, pp. 257-290.

Ros Sala, M^a. M., (1986/1987) "El poblamiento de Santa Catalina del Monte: una aproximación a la urbanística del siglo VI a.C. en el ámbito territorial del eje Segura-Guadalentín", *Homenaje al profesor Gratiniano Nieto. Cuadernos de Prehistoria y Arqueología*, 13-14, pp. 77-87.

Ros Sala, M^a. M., (1987) "La Fuente Amarga: una aproximación a la entidad del Bronce Final en el entorno prelitoral del Mazarrón (Murcia)", *Anales de Prehistoria y Arqueología*, 3, pp. 85-101.

Ros Sala, M^a. M., (1989a) *Dinámica urbanística y cultura material del Hierro antiguo en el Valle del Guadalentín*, Murcia.

Ros Sala, M^a. M., (1989b) *La pervivencia del elemento indígena: la cerámica ibérica*, Murcia.

Ros Sala, M^a. M., Bernal Roldán, B. y M. Martín Camino, (1991) "Informe de la sexta campaña de excavaciones en el Castelar de Librilla (Murcia). 1985", *Excavaciones y Prospecciones en la Región de Murcia (1985-1986). Memorias de arqueología*, 2, pp. 115-129.

Ros Sala, M^a. M. y F. J. López Precioso, (1989) "Avance al estudio del asentamiento costero de La Punta de Gavilanes", *XIX Congreso Nacional de Arqueología*, Zaragoza, pp. 441-456.

Rottlander, R.C.A., (1976) "Variation in the chemical composition of bone as an indicator of climatic change", *Journal of Archaeological Science*, 3, pp. 83-88.

Sandström, M., Fors, Y. y I. Persson, (2003), *The Vasa's new battle: Sulphur, acid and iron*, Vasa Studies 19, The Swedish National Maritime Museums, Stockholm.

Sanz Nájera, M., (1980) "Conservación y restauración de trece defensas de elefante procedentes del medio marino. Consideraciones metodológicas", *III Congreso de Conservación de Bienes Culturales. Valladolid, 21-23 de junio de 1980*, Valladolid, pp. 135-138.

Saunders, J. J., (1979) "A close look at ivory", *The Living Museum*, 41, 4, pp. 56-59.

Schumacher, T.X., Banerjee, A., Dindorf, W., Sastri, Ch. y T. Sauvage, (2013) "The use of sperm whale ivory in Chalcolithic Portugal", *Trabajos de Prehistoria*, 70, 1, pp. 185-203.

Schindelholz, E., Blanchette R., Held, B., Jurgens, J., Cook, D., Drews, M., Hand, S. y B. Seifert, (2009) "An Evaluation of Supercritical Drying and PEG/Freeze Drying of Waterlogged Archaeological Wood", en K. Straetkvern y H. D. J. Huisman (eds), *Proceedings of the 10th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Conference*,

Amsterdam, 2007, Amsterdam, pp. 399-416.

Shoshani, J. y P. Tassy, (2005) "Advances in proboscidean taxonomy & classification, anatomy & physiology, and ecology & behavior", *Quaternary International*, 126, pp. 5-20.

Shoshani, J., Sanders, W.J. y P. Tassy (2001), "Elephants and other Proboscideans: a summary of recent findings and new taxonomic suggestions", en Cavarretta, G., Gioia, P., Mussi, M. y M.R. Palombo (eds.), *La Terra degli Elefanti. The World of Elephants. Atti del 1° Congresso Internazionale Proceedings of the 1st International Congress. Roma, 16-20 ottobre 2001*, Rome, pp. 676-679.

Sillen, A., (1989) "Diagenesis of the Inorganic Phase of Cortical Bone", en Price, T.D. (ed) *The Chemistry of Prehistoric Human Bone*, Cambridge.

SIOM: *Servicio de Información Oceanográfica de la Región de Murcia*, [En línea] 8 agosto 2015, <https://caamext.carm.es/siom/>

Smith C.W., (2003) *Archaeological Conservation Using Polymers: Practical Applications for Organic Artefact Stabilization*, Texas.

Sosa, C., Vispe, E., Núñez, C., Baeta, M., Casalod, Y., Bolea, M., Hedges, R. E. y B. Martínez-Jarreta (2013) "Association between ancient bone preservation and dna yield: A multidisciplinary approach", *American Journal of Physical Anthropology*, 151, pp. 102-109.

Spangenberg, J. E., Jacomet S. y J. Schibler (2006), "Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland e evidence for dairying in the late Neolithic", *Journal of Archaeological Science*, 33, pp. 1-13.

Steffy, J. R., (1994) *Wooden Ship Building and the Interpretation of Shipwrecks*, Texas, 1994.

Straetkvern, K. y E. Williams, (2012) *Proceedings of the 11th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*, Grenville 2010, Grenville

Su, X.W. y F. Z. Cui, (1997) "Direct observations on apatite crystals in ivory", *Journal of Materials Science Letters*, 16, pp. 1198-1200.

Su, X.W. y F.Z. Cui, (1999) "Hierarchical structure of ivory: from nanometer to centimeter", *Materials Science and Engineering C*, 7, pp. 19-29.

Susi, H. y D. M. Byler, (1986) "Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy of enzymes", *Methods Enzymol*, 130, pp. 290-311.

Taddei, P y P. Monti, (2005) "Vibrational infrared conformational studies of model peptides representing the semicrystalline domains of Bombyx mori silk fibroin", *Biopolymers*, 78, pp. 249-258.

Tesch, W., Eidelman, P., Roschger, P., Goldenberg, F., Klaushofer, K. y P., Fratzl, (2001) "Graded microstructure and mechanical properties of human crown dentin", *Calcified Tissue International*, 69, 3, pp. 147-157.

Tripati, S. y I. Godfrey, (2007) "Studies on elephant tusks and hippopotamus teeth collected from the early 17th century Portuguese shipwreck off Goa, west coast of India: evidence of maritime trade between Goa, Portugal and African countries", *Current Science*, 92,3, pp. 332-339.

Tripati, S., Gaur, A.S., Sundaresh, A. y K. H. Vora, (2004) "Shipwreck archaeology of Goa: Evidence of maritime contacts with other countries", *Special Section: Underwater Cultural Heritage. Current Science*, 86, 9, pp. 1238-1245.

Tripati, S. y A. Sundaresh, (2006) "Exploration of a Portuguese shipwreck in Goa waters, western coast of India", *Bulletin of the Australasian Institute for Maritime Archaeology*, 30, pp. 127-136.

Tripati, S. y A. Sundaresh, (2007) "Studies on elephant tusks and hippopotamus teeth collected from the early 17th century Portuguese shipwreck off Goa, west coast of India: Evidence of maritime trade between Goa, Portugal and African countries", *Current Science*, 92, 3, 10, pp. 332-339.

Trueman, C. N., Privat, K. y J. Field, (2008) "Why do crystallinity values fail to predict the extent of diagenetic alteration of bone mineral?", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 266, 3-4, pp. 160-7.

Turner-Walker, G. y B. Yan Xu, (2014) "Identification of Animal Hard Tissues Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy", conferencia dictada durante el 17th *Triennial Conference. Building Strong Culture through*, ICOM-CC, Jueves, 18 de septiembre de 2014.

Tütken, T., Vennemann, T.W., Pfretzschner, H.-U., (2011) "Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones –Proxies for vertebrate provenance and taphonomy", *Geochimica Cosmochimica Acta*, 75, 20, pp. 59515-970.

Vázquez, C., Marta, S. M., Parera, S. D., Yacobaccio, H. y P. Solá, (2008) "Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for identification of inorganic and organic

components in black pigments of rock art from Alero Hornillos 2 (Jujuy, Argentina)", *Anal Bioanal Chem*, 391, pp.1381–1387

Vázquez Ruíz, J., (1977) "De nuevo sobre la etimología de la voz «marfil»", *Revista de dialectología y tradiciones populares*, 33, pp. 437-442.

Virág, A., (2012) "Histogenesis of the unique morphology of proboscidean ivory", *Journal of Morphology*, 273, pp. 1406-1423.

von Hagens, G., (1985) Heidelberg plastination folder: Collection of technical leaflets for plastination, Heidelberg.

von Hagens, G., Tiedemann, K. y W. Kriz, (1987) "The current potencial of plastination", *Anat. Embryol.*, 175, pp. 411-421.

Wagner, C. G., (1993) "En Occidente: el Intercambio Desigual y la Colonización Agrícola", en Guerrero Ayuso, V. M. (ed.), *Economia i societat a la Prehistòria i Món Antic. Estudis d'Història econòmica*, 1, Palma de Mallorca, pp. 13-37.

Wachsmann, S., Kahanov, Y. y J. Hall, (1997) "The *Tantura B* Shipwreck: The 1996 INAICMS Joint Expedition to Tantura Lagoon", *INA Quaterly*, 24, 4, pp. 3-14.

Wang, R. y S., Weiner, (1998) "Human root dentin: structural anisotropy and Vickers microhardness isotropy", *Connective Tissue Research*, 39, 4, pp. 269-279.

Wang, X. D., Bank, R. A., TeKoppele, J. M., Hubbard, G. B., Athanasiou, K. A. y C.M. Agrawal, (2000) "Effect of collagen denaturation on the toughness of bone", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 371, pp. 228-39.

Webster, J. (2008) "Slave Ships and Maritime Archaeology: An Overview", *International Journal of Historical Archaeology*, 12, 1, pp. 6-19.

Weiner, S. y O. Bar-Yosef, (1990) "States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: a survey", *Journal of Archaeological Science*, 17, pp. 187-196.

Wright, L. E. y H.P. Schwarcz, (1996) "Infrared and isotopic evidence for diagenesis of bone apatite at Dos Pilas, Guatemala: palaeodietary implications", *Journal of Archaeological Science*, 23,6, pp.933-44.

Yücel, M., Konovalov, S.K., Moore, T.S., Janzen, C.P. y G.W. Luther III, (2010), "Sulfur speciation in the upper Black Sea sediments", *Chem. Geol.*, 269, pp. 364-375.

Zamora López, J. A., (2013) "Novedades de epigrafía fenicio-púnico en la Península Ibérica y sus alrededores", *Acta Palaeohispanica XI, Palaeohispanica*, 13, pp. 359-384.

Zioupos, P., Currey, J. D., y A. J. Hamer, (1999) "The role of collagen in the declining mechanical properties of aging human cortical bone", *Journal of Biomedical Materials Research*, 45, pp. 108-16.

VV .AA. (2009) Proceedings of the 10th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam. 2007.

VV .AA. (2012) Proceedings of the 11th ICOM Working Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville. 2010.

ANEXOS

ANEXO I Defensas de elefante del Bajo de la Campana

ANEXO II Proyecto Arqueomonitor

ANEXO III Espectros de rayos X

ANEXO IV Difractogramas

ANEXO V Bandas $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ obtenidas tras aplicar *curve fitting*

ANEXO I

Ingreso de defensas del Bajo de la Campana en el MNAS, por años:

1979

Nº INV.	AÑO INGRESO	ESTADO	DIMENSIONES	PESO	INSCRIPCIONES
1528 	1979	COMPLETA	L.recta punta-base: 88 cm Curv. ext: 97 cm Ømáx.: 8,7 cm	4,855 Kg. P. seco	SI 
1529 	1979	COMPLETA Falta punta	L.recta punta-base: 73 cm Curv. ext: 78 cm Ømáx.: 9,8 cm	5,005 Kg. P. seco	SI x4x4009 990
1530 	1979	PUNTA	L.recta punta-base: 30 cm Curv. ext: 33 cm Ømáx.: 6,3 cm	720 g. P. seco	NO
1531 	1979	FRAGMENTO Falta punta	L.recta punta-base: 87 cm Curv. ext: 97 cm Ømáx.: 13,6 cm	7,766 Kg. P. seco	NO
1532 	1979	COMPLETA	L.recta punta-base: 53 cm Curv. ext: 107 cm Ømáx.: 9 cm	17,140 Kg. P. seco	NO
1533 	1979	COMPLETA	L.recta punta-base: 80 cm Curv. ext: 91 cm Ømáx.: 9,3 cm	6,063 Kg. P. seco	NO
1534 	1979	FRAGMENTO Falta punta	L.recta punta-base: 52 cm Curv. ext: 57 cm Ømáx.: 7,9 cm	2,192 Kg. P. seco	NO

1535 	1979	COMPLETA	L.recta punta-base: 53 cm Curv. ext: 59 cm Ømáx.: 7,8 cm	1,375 Kg. P. seco	NO
1536 	1979	COMPLETA	L.recta punta-base: 65 cm Curv. ext: 73 cm Ømáx.: 9 cm	2,188 Kg. P. seco	NO
1537 	1979	COMPLETA Falta punta	L.recta punta-base: 79 cm Curv. ext: 86 cm Ømáx.: 7,1 cm	3,023 Kg. P. seco	SI <i>b e 4 y f a d a</i>
1538 	1979	FRAGMENTO	L.recta punta-base: 42 cm Curv. ext: 42 cm Ømáx.: 13 cm	1,846 Kg. P. seco	NO
1539 	1979	COMPLETA Falta punta	L.recta punta-base: 94 cm Curv. ext: 104 cm Ømáx.: 14,5 cm	14,472 Kg. P. seco	NO
1540 	1979	COMPLETA	L.recta punta-base: 82 cm Curv. ext: 93 cm Ømáx.: 9 cm	5,762 Kg. P. seco	SI <i>o f</i>



2007

SJBC_07_0210	2007	COMPLETA	L.recta punta-base: 86 cm Curv. ext: 125 cm Ømáx.: 12,6 cm	12,83 Kg. P.húmedo	SI <i>4x 3x 2</i>
SJBC_07_0211	2007	Fragmento (PUNTA)	L.recta punta-base: 36 cm Curv. ext: 41 cm Ømáx.: 6,8 cm	1,175 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_07_0212	2007	COMPLETA	L.recta punta-base: 56 cm Curv. ext: 71 cm Ømáx.: 9,3 cm	3,765 Kg. P.húmedo	NO



2008

SJBC_08_0391	2008	Fragmento	L.recta punta-base: 26 cm Curv. ext: 26 cm Ømáx.: 8,9 cm	0,795 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0441	2008	Fragmento	L.recta punta-base: 34 cm Curv. ext: 40 cm Ømáx.: 9,8 cm	2,195 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0492 experimentación	2008	Fragmento	L.recta punta-base: 65 cm Ømáx.: 9,5 cm	3,200 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0571	2008	COMPLETA	L.recta punta-base: 65 cm Curv. ext: 74 cm Ømáx.: 8,1 cm	4,145 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0613	2008	COMPLETA	L.recta punta-base: 88 cm Curv. ext: 100 cm Ømáx.: 12,4 cm	7,835 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0621	2008	COMPLETA	L.recta punta-base: 810 cm Curv. ext: 8,3 cm Ømáx.: 65 cm	4,035 Kg. P.húmedo	SI 
SJBC_08_0622	2008	COMPLETA	L.recta punta-base: 63 cm Curv. ext: 68 cm Ømáx.: 7,5 cm	3,395 Kg. P.húmedo	NO

SJBC_08_0688	2008	COMPLETA fragmentada	L.recta punta-base: .. cm Curv. ext: 270+390+60 cm Ømáx.: 7,8 cm	2,250 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0697	2008	Fragmento	L.recta punta-base: 45 cm Curv. ext: 50 cm Ømáx.: 14,2 cm	5,705 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0706	2008	COMPLETA	L.recta punta-base: 100 cm Curv. ext: 115 cm Ømáx.: 10,3 cm	7,205 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_08_0492	2008	Fragmento	L.recta punta-base: 65 cm Curv. ext: 70 cm Ømáx.: 9,5 cm	2450+750kg. P.húmedo 1629,8+447,8Kg. P. SECO	NO



2009

SJBC_09_0919	2009	COMPLETA	L.recta punta-base: 90 cm Curv. ext: 1080 cm Ømáx.: 12,6 cm	12,710 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_09_0920	2009	COMPLETA fragmentada	L.recta punta-base: 103 cm Curv. ext:1350 cm Ømáx.: 12 cm	12,570 Kg. P.húmedo	NO

SJBC_09_0921	2009	COMPLETA fragmentada	L.recta punta-base: 78 cm Curv. ext: 95 cm Ømáx.: 7,9 cm	4,995 Kg. P.húmedo	SI 
SJBC_09_1236	2009	Fragmento	L.recta punta-base: 43 cm Curv. ext: 47 cm Ømáx.: 8,1 cm	2,070 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_09_1237	2009	Fragmento	L.recta punta-base: 52 cm Curv. ext: 58 cm Ømáx.: 7,2 cm	1,635 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_09_1338.2	2009	COMPLETA	L.recta punta-base: 69 cm Curv. ext: 84 cm Ømáx.: 9,4 cm	4,095 Kg. P.húmedo	marcas devastación
SJBC_09_1356	2009	Fragmento	L.recta punta-base: 22 cm Curv. ext: 22 cm Ømáx.: 5,8 cm	0,510 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_09_1416	2009	Fragmento	L.recta punta-base: 31 cm Curv. ext: 38 cm Ømáx.: 11,2 cm	2,300 Kg. P.húmedo	NO



2010

SJBC_10_1522.3	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 53 cm Curv. ext: 58 cm Ømáx.: 13 cm	3,845 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1551	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 31,5cm Curv. ext: 34 cm Ømáx.: 9 cm	1,955 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1701	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: 48 cm Curv. ext: 58 cm Ømáx.: 7,4 cm	1,790 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1750	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 60 cm Curv. ext: 68 cm Ømáx.: 10 cm	5,220 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1751 a y b	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 39 cm Curv. ext: 45 cm Ømáx.: 6,6 cm	1,165 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1752.1	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: .. cm Curv. ext: 114 cm Ømáx.: 13 cm	10,080 Kg. P.húmedo	SI <i>Es 1544</i>

SJBC_10_1752.2	2010	COMPLETA fragmentada	L.recta punta-base: 85 cm Curv. ext: 112 cm Ømáx.: 8,4 cm	6,595 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1845	2010	COMPLETA fragmentada	L.recta punta-base: 86 cm Curv. ext: 108 cm Ømáx.: 8,6 cm	6,995 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1846	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: 77 cm Curv. ext: 102 cm Ømáx.: 10,4 cm	6,010 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1848	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 30 cm Curv. ext: 30 cm Ømáx.: 13 cm	1,575 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1905	2010	COMPLETA fragmentada	(Extremo proximal) L.recta punta-base: 60 cm Curv. ext: 71 cm Ømáx.: 9,7 cm (Extremo distal) L.recta punta-base: 45 cm Curv. ext: 57 cm Ømáx.: 8,4 cm	8,650 Kg. P.húmedo (extremo proximal+extremo distal)	NO
SJBC_10_1925	2010	COMPLETA FRAGMENTADA	L.recta punta-base: .. cm Curv. ext: 146 cm Ømáx.: 7,8 cm	8,430 Kg. P.húmedo	SI L.S. 1/14/19

LA CONSERVACIÓN DEL MARFIL DE PROCEDENCIA SUBACUÁTICA: LAS DEFENSAS DE ELEFANTE DEL BAJO DE LA CAMPANA (SAN JAVIER, MURCIA) DEL MUSEO NACIONAL DE ARQUEOLOGÍA SUBACUÁTICA

SJBC_10_1926 plastinada	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: 72 cm Curv. ext: 100 cm Ømáx.: 8,1 cm	4,850 Kg. P.húmedo 4,445 Kg. P.plastinada	NO
SJBC_10_1927	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: 65 cm Curv. ext: 85 cm Ømáx.: 8,5 cm	4,515 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1928	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 55 cm Curv. ext: 64 cm Ømáx.: 7 cm	1,855 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1929	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: 85 cm Curv. ext: 113 cm Ømáx.: 9,5 cm	8,145 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1930	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: .. cm Curv. ext: ... cm Ømáx.: .. cm	Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_1961	2010	COMPLETA	L.recta punta-base: 77 cm Curv. ext: 180 cm Ømáx.: 9,1 cm	7,720 Kg. P.húmedo	SI 6 9 X 4 9 g
SJBC_10_1962	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 40 cm Curv. ext: 44 cm Ømáx.: 7,6 cm	1,500 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_10_2132	2010	Fragmento	L.recta punta-base: 30 cm Curv. ext: 30 cm Ømáx.: 9,9 cm	1,570 Kg. P.húmedo	NO



2011

SJBC_11_2161	2011	Fragmento	L.recta punta-base: 38 cm Curv. ext: 41 cm Ømáx.: 8,9 cm	1,835 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_2471 experimentación	2011	Fragmento	L.recta punta-base: 20,80 cm long cm Ømáx.: 5 cm	0,408 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_2810	2011	PUNTA	L.recta : 20 cm Ømáx.: 5 cm	0,630 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_2865	2011	Fragmento	L.recta punta-base: 23 cm Curv. ext: 23 cm Ømáx.: 7,5 cm	0,890 Kg. P.húmedo	NO

SJBC_11_2901.01	2011	PUNTA	L.recta : 18 cm Ømáx.: 4 cm	0,720 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_2931	2011	COMPLETA	L.recta punta-base: .. cm Curv. ext:105,4 cm Ømáx.: 13,6 cm	11,445 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_2980 plastinada	2011	Fragmento	L.recta punta-base: 22 cm Curv. ext: 25 cm Ømáx.: 4,6 cm	0,374 Kg. P.húmedo 0,371 Kg. P.plastinada	NO
SJBC_11_3154	2011	COMPLETA	L.recta punta-base: 77 cm Curv. ext: 100 cm Ømáx.: 7,6 cm	4,220 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_3155	2011	Fragmento	L.recta punta-base: 55 cm Curv. ext: 61 cm Ømáx.: 8,3 cm	4,170 Kg. P.húmedo	NO
SJBC_11_3188	2011	PUNTA	L.recta : 21 cm Ømáx.: 5,5 cm	1,090 Kg. P.húmedo	NO

ANEXO II

El Museo Nacional de Arqueología Subacuática participa, desde 2010, como Entidad Promotora Observadora en el Proyecto ARQUEOMONITOR, ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES FÍSICAS, QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS EN EL DETERIORO Y SALVAGUARDA DEL PATRIMONIO HISTÓRICO SUBACUÁTICO, dirigido por el Dr. Manuel Bethencourt Núñez, Profesor Titular de Química Inorgánica, miembro del Grupo TEP-231 (“Corrosión y Protección”) y Responsable de la Unidad de Buceo Tecnológico y Científico de la Universidad de Cádiz.

Este proyecto estudia en qué medida la formación, conservación o degradación de los yacimientos arqueológicos está influenciada por las variables ambientales del medio marino, empleando para ello dos pecios de la misma cronología, *Bucentaure* y *Fogueaux*, sometidos a condiciones ambientales muy diferentes. Una vez estudiadas estas variables, se establecerán correlaciones entre las mismas y los procesos de degradación sufridos por los materiales arqueológicos y por materiales modernos sometidos a las mismas condiciones de exposición (Bethencourt, 2010).

Para ello se han colocado muestras de diferentes materiales, metales, cerámicos, líticos, madera, que permitirán estudiar los cambios producidos en un ambiente subacuático aeróbico y anaeróbico, que corresponden a los dos yacimientos seleccionados. El MNAS ha aportado dos muestras de marfil moderno no degradado, procedente de un decomiso y cedido por la autoridad administrativa CITES España (Figura 275). La toma de muestras periódica de las muestras permitirá conocer la secuencia y velocidad de degradación.



Figura 275. Dos de las muestras de marfil moderno no degradado, procedente de un decomiso y cedido por la autoridad administrativa CITES España, aportadas por el MNAS (Imagen tomada por la autora, archivo fotográfico del MNAS)

Los resultados obtenidos, permitirán desarrollar nuevos métodos de protección in situ de los yacimientos y sus elementos, y desarrollar modelos predictivos de permanencia a través del conocimiento de los materiales y del análisis de los factores de alteración impuestos por el medio marino. Con la combinación de los principales hitos del proyecto (monitorización ambiental, estudios de degradación y métodos de salvaguarda) se desarrollará un Plan de Gestión Arqueológica estandarizado que permitirá comparar yacimientos a través del establecimiento de similitudes y diferencias. Finalmente, se realizará un volcado de los resultados obtenidos en un Sistema de Información Geográfico, que facilitará el acceso a la información para investigadores de distintas áreas de conocimiento implicados en la gestión del PAS y permitirá predecir a corto plazo las posibles amenazas sobre los yacimientos. (RESUMEN de la memoria técnica del proyecto, Betthencourt, 2010)

DATOS MUESTRAS MARFIL

Pecio del Bajo del Chapitel, S.M.I. *Bucentaure*, construido en 1804, buque insignia de la Escuadra Combinada Hispano-Francesa.

LOCALIZACIÓN

(UTM-WGS84) 739680,4047177

Profundidad 14 metros (Figura 276). Presencia de hierro y otros metales del navío. La mayoría de los restos están expuestos, fondo rocoso, sometidos a condiciones hidrodinámicas poco energéticas y con tasas de sedimentación muy bajas. Esto sugiere condiciones principalmente aeróbicas.

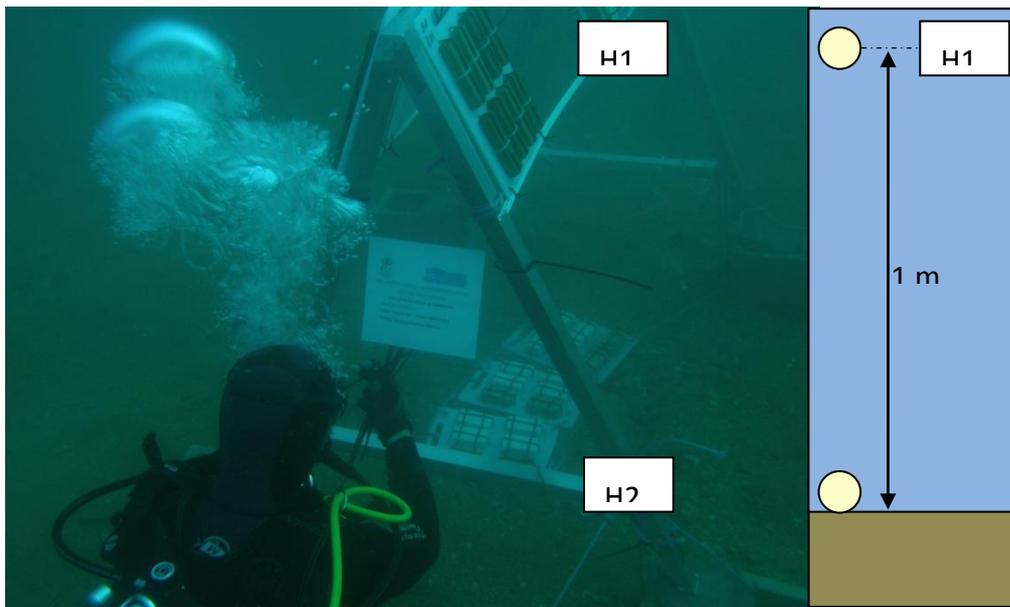


Figura 276. Colocación de las muestras de marfil moderno no degradado en el pecio S.M.I. *Bucentaure* por Tomás Fernández Montblanc (ARQUEOMONITOR)



MUESTRA	PESO (g)	UBICACIÓN	FECHA INMERSIÓN	FECHA EXTRACCIÓN
8-89-A	55.0189	H1	18/07/2014	20/07/2015
8-89-B	44.9028	H2	18/07/2014	20/07/2015

Figura 277. Datos de las muestras de marfil y su ubicación en el yacimiento



Figura 278. Muestras de marfil colocadas en los bastidores del yacimiento S.M.I. *Bucentaure*





**Figura 279. Muestras de marfil recogidas un año después de ser colocadas en el yacimiento S.M.I.
*Bucentaure***

ANEXO III

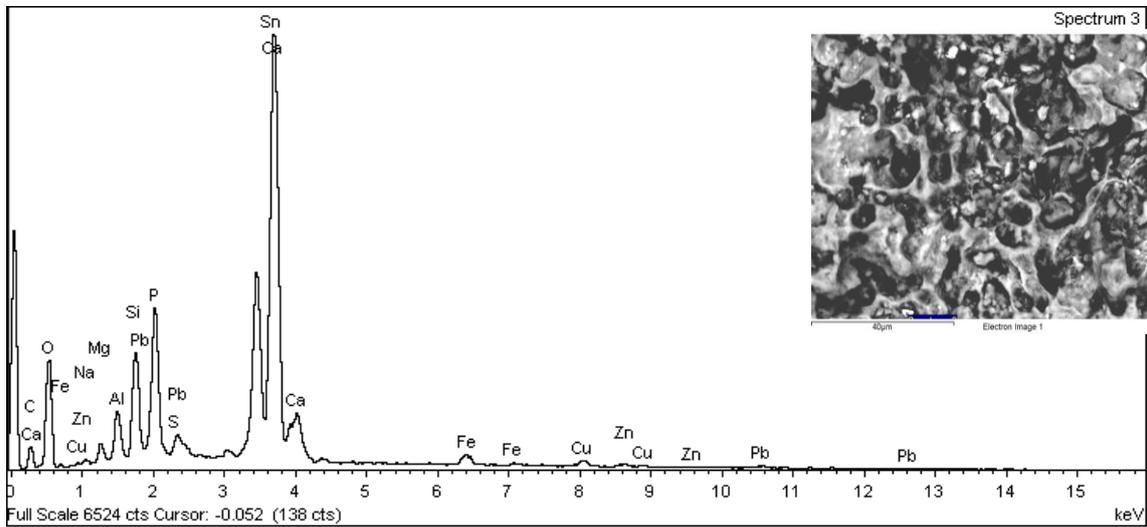


Figura 280. Espectro de rayos X obtenido en un área microscópica en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Sn, Fe, Zn, Cu y Pb

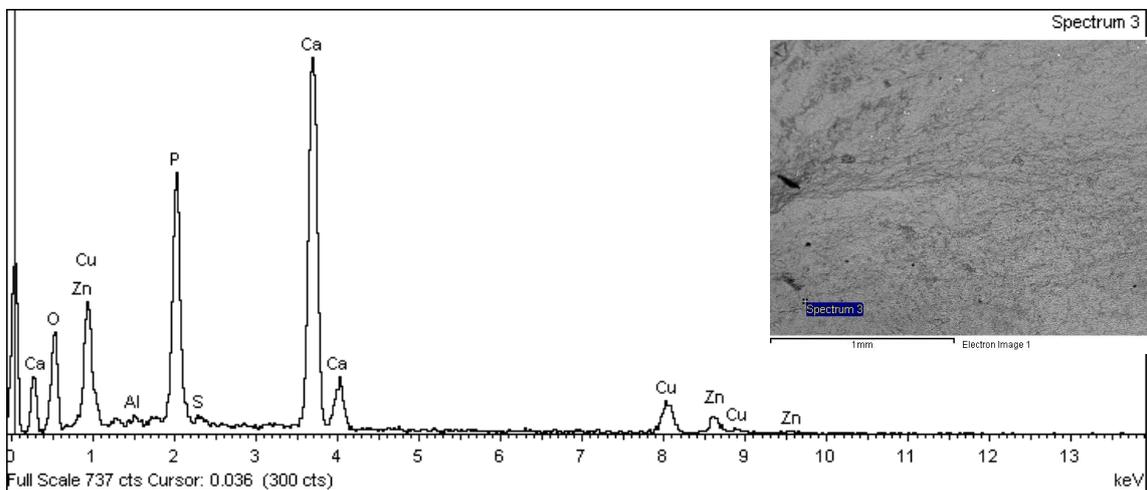


Figura 281. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica en el que se identifica diversos metales tales como Cu y Zn

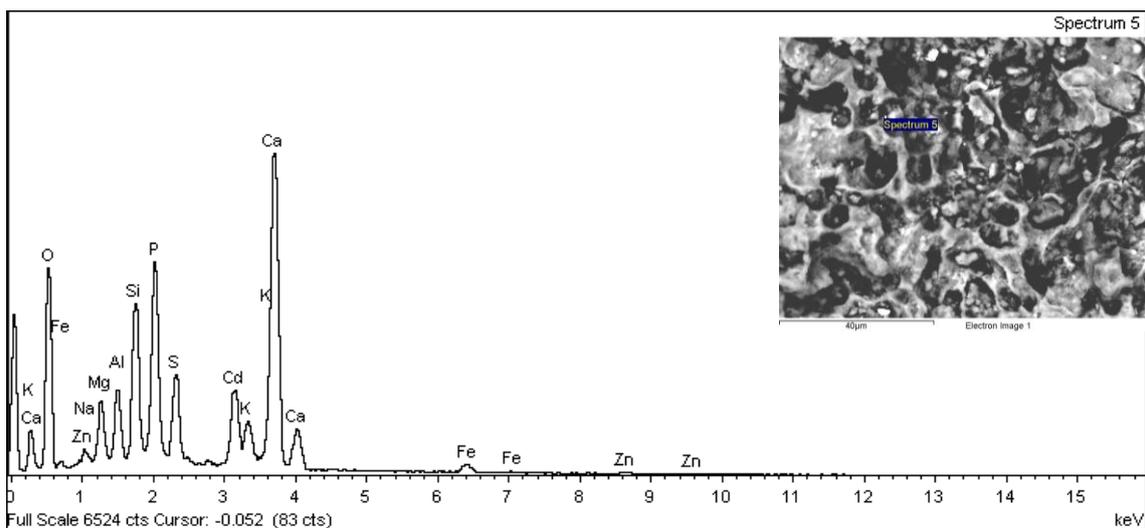


Figura 282. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Cd, Zn y Fe

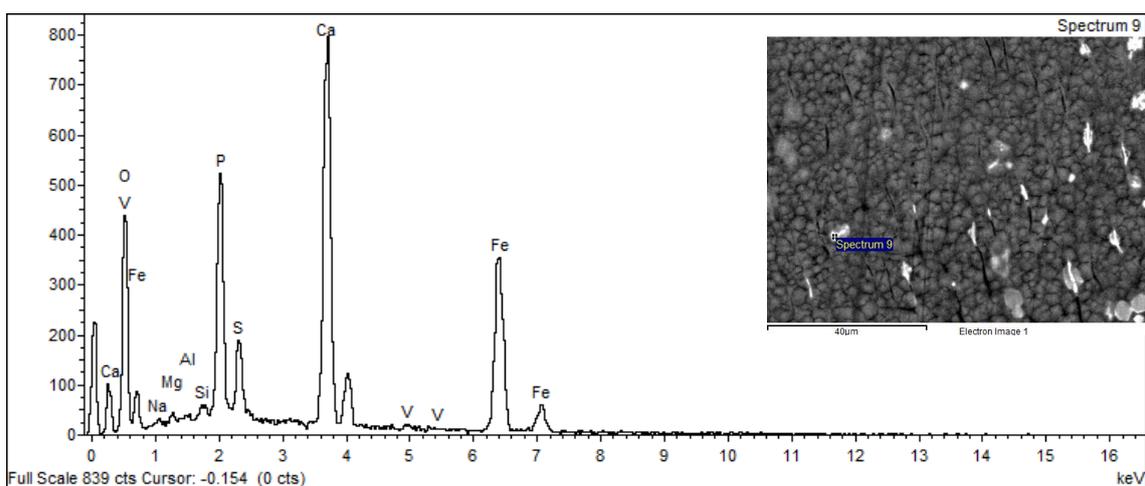


Figura 283. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como V y Fe

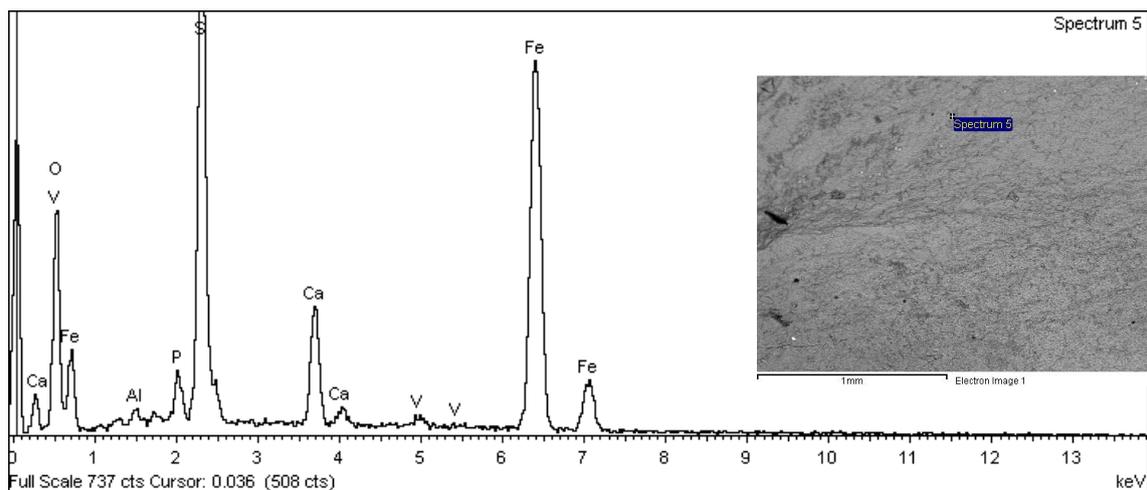


Figura 284. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como **V y Fe**

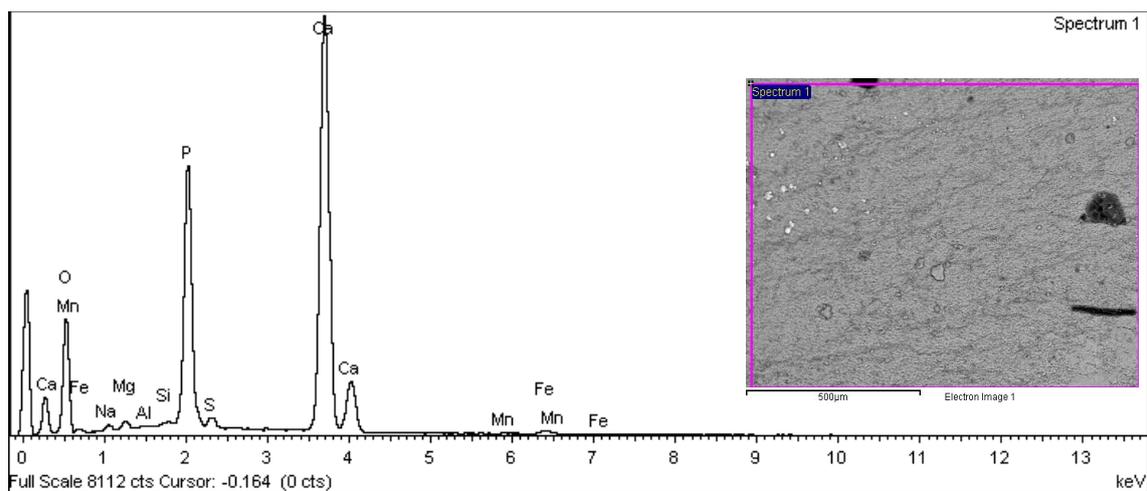


Figura 285. Espectro de rayos X obtenido en un área microscópica en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como **Mn y Fe**

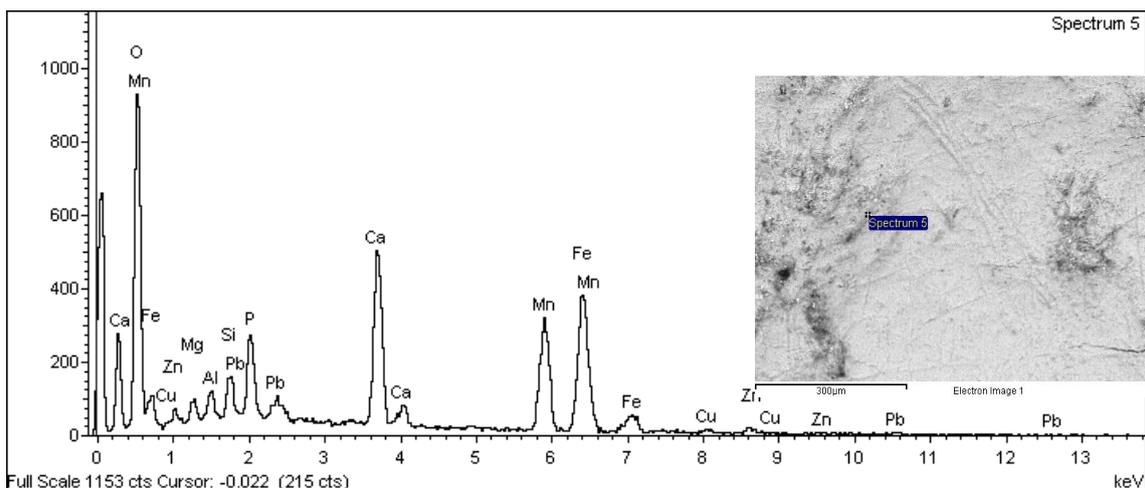


Figura 286. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica diversos metales tales como Mn, Fe, Cu, Zn y Pb

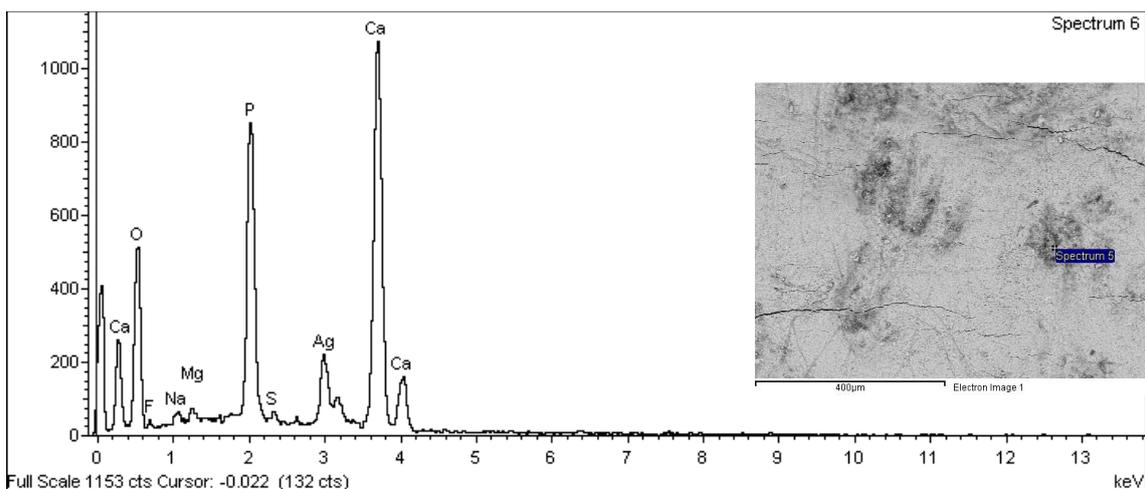


Figura 287. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica Ag

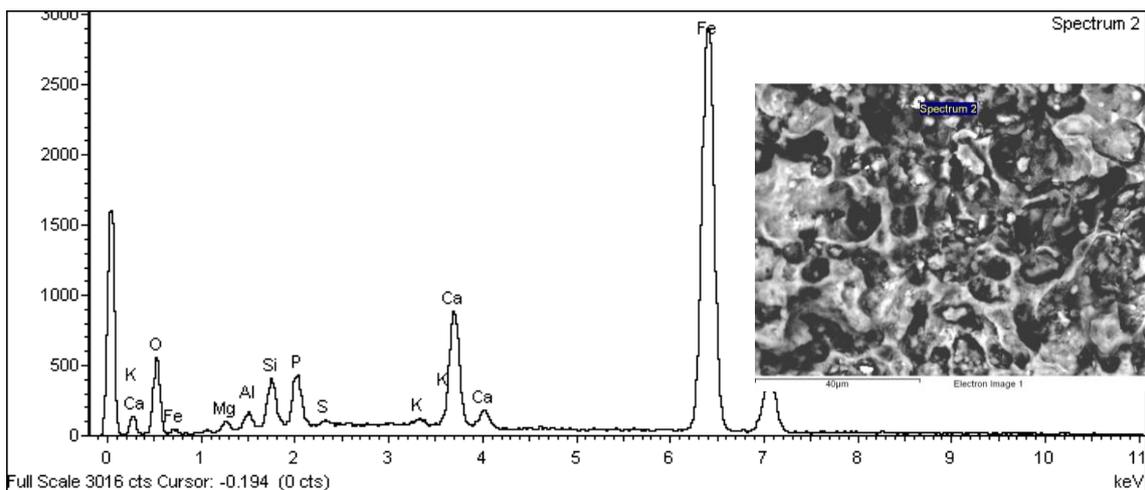


Figura 288. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica Fe

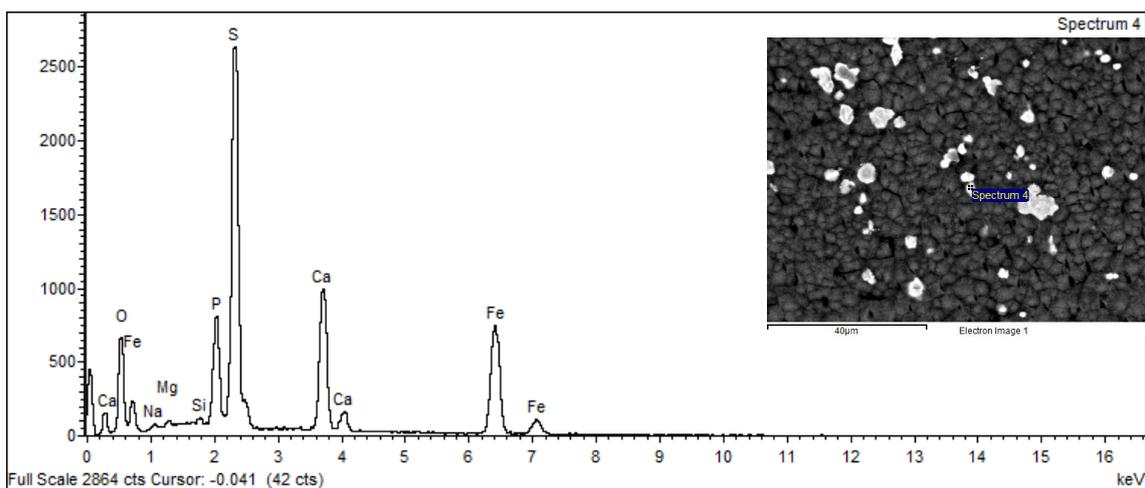


Figura 289. Espectro de rayos X obtenido mediante análisis puntual en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica pirita

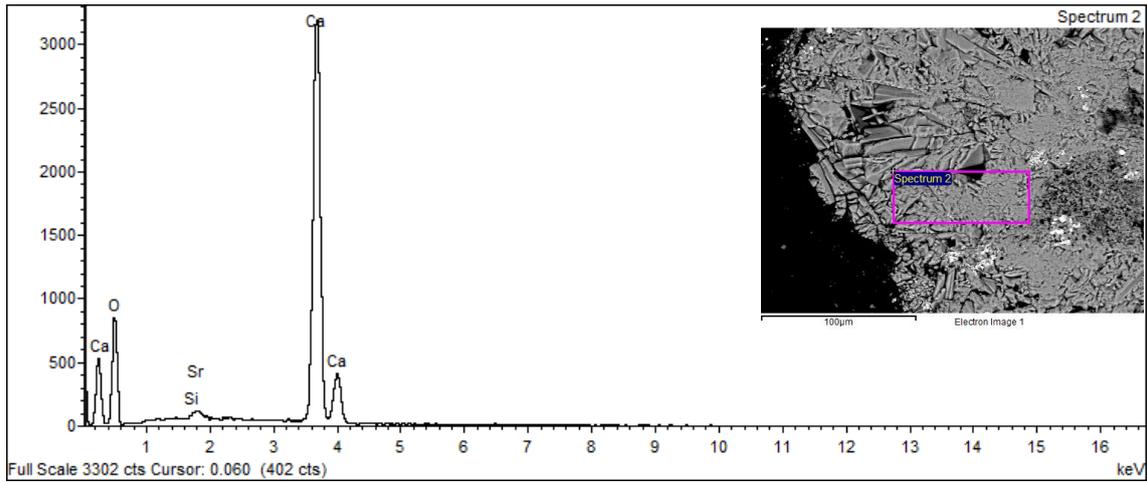


Figura 290. Espectro de rayos X obtenido de un área microscópica en una muestra extraída del *cementum* de la defensa de elefante arqueológica en el que se identifica Sr

ANEXO IV

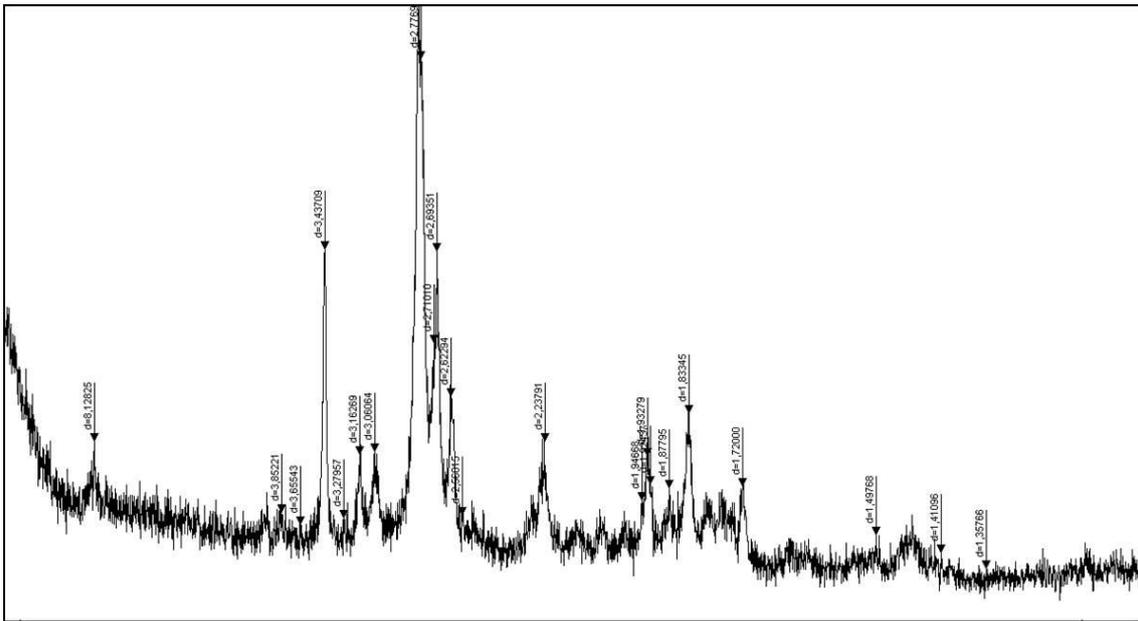


Figura 291. Difractograma de la muestra de *cementum* extraída de la sección de defensa de elefante del Bajo de la Campana

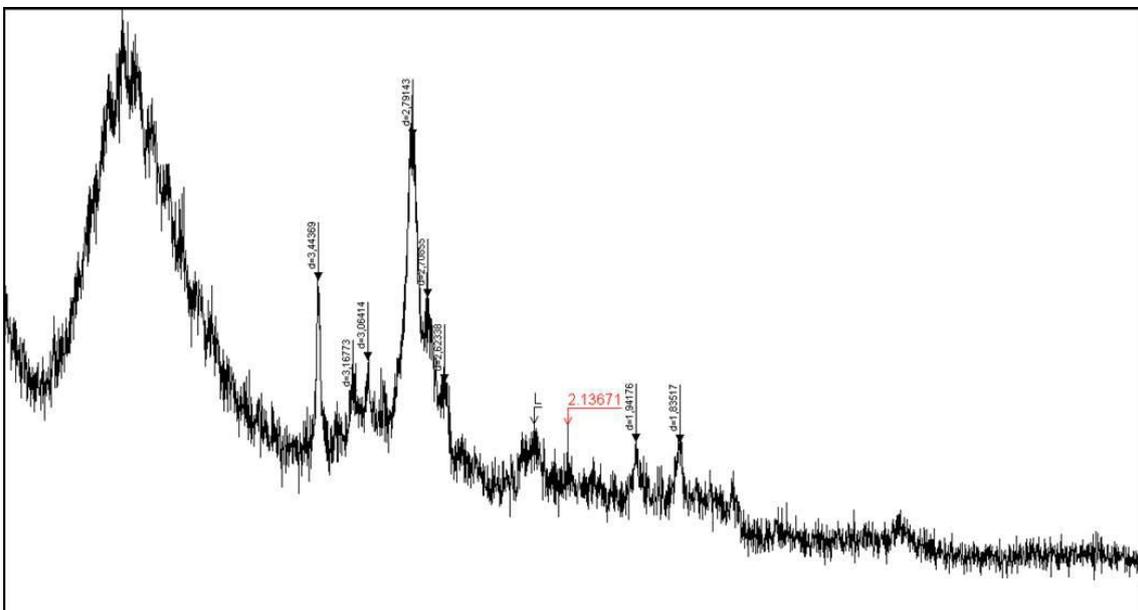


Figura 292. Difractograma de la muestra en la interfase dentina-*cementum* extraída de la sección de defensa de elefante del Bajo de la Campana

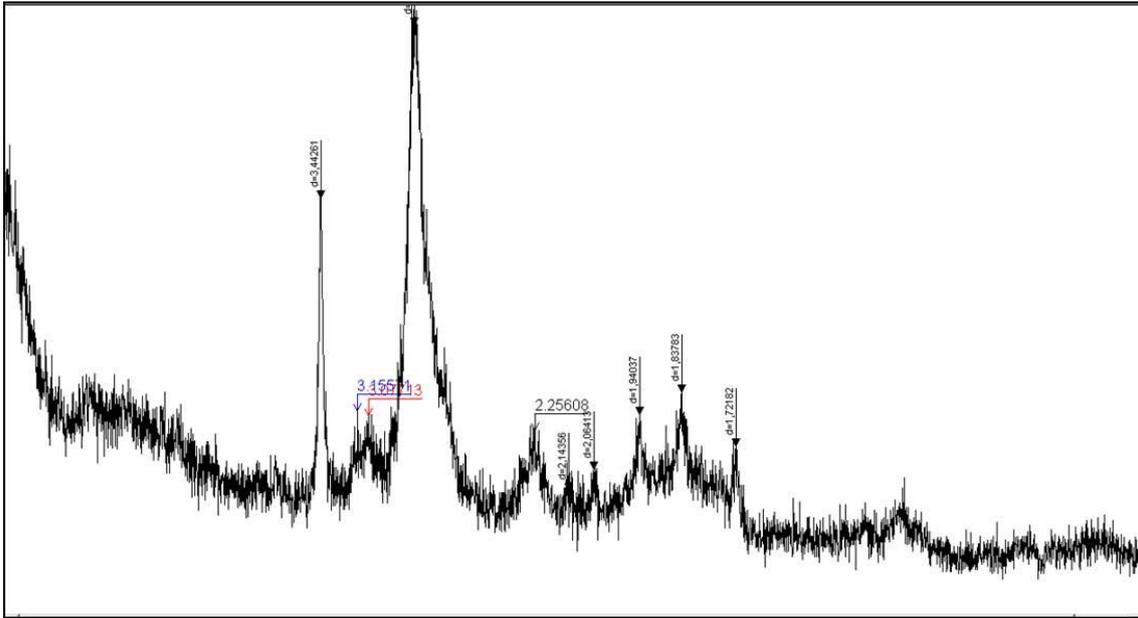


Figura 293. Diffractograma de la muestra de dentina extraída de la sección de defensa de elefante del Bajo de la Campana

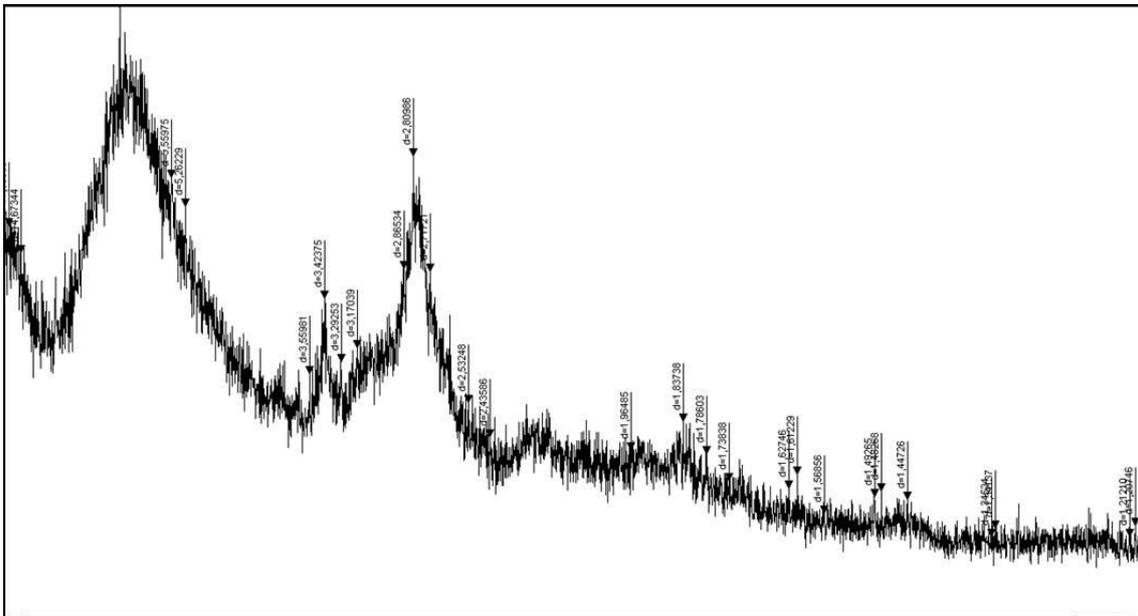


Figura 294. Diffractograma de la muestra de dentina extraída de la sección de defensa de elefante moderno

ANEXO V

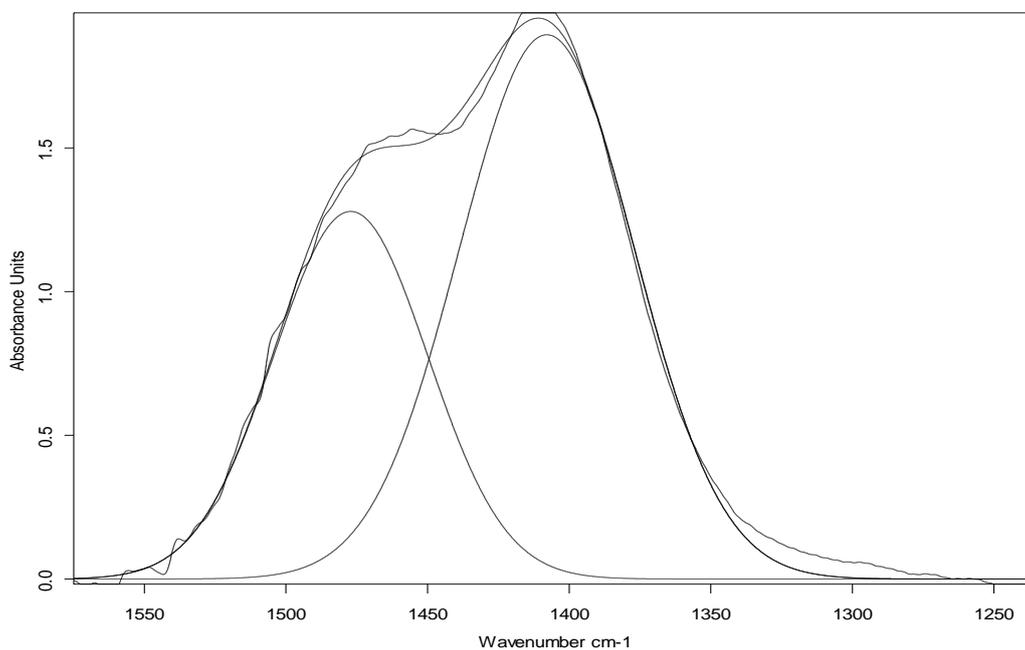


Figura 295. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DA. Error residual: 0,004

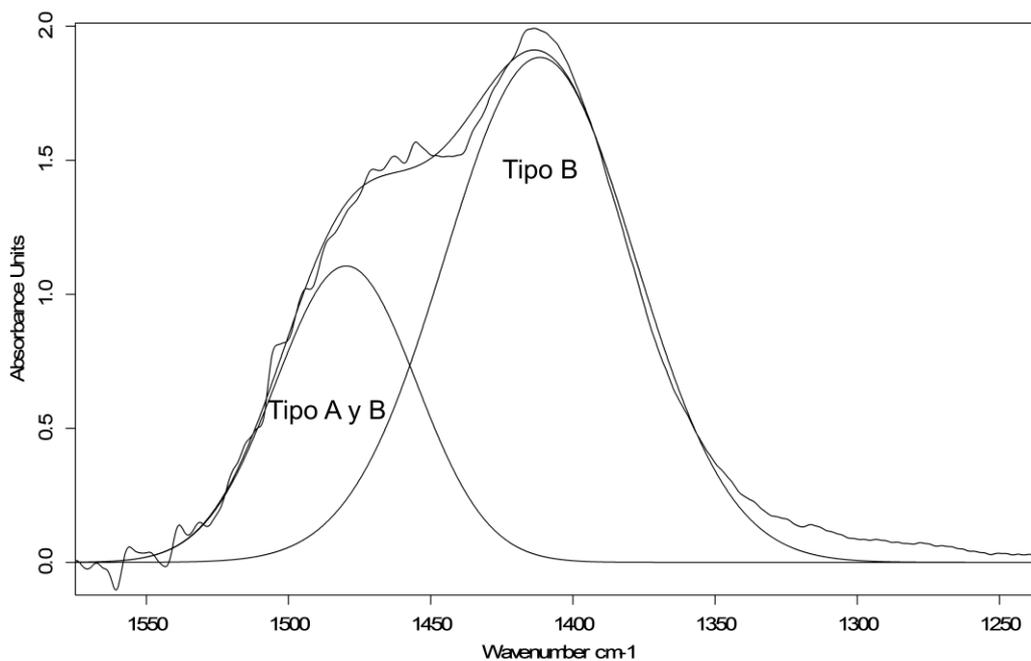


Figura 296. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAI. Error residual: 0,006.

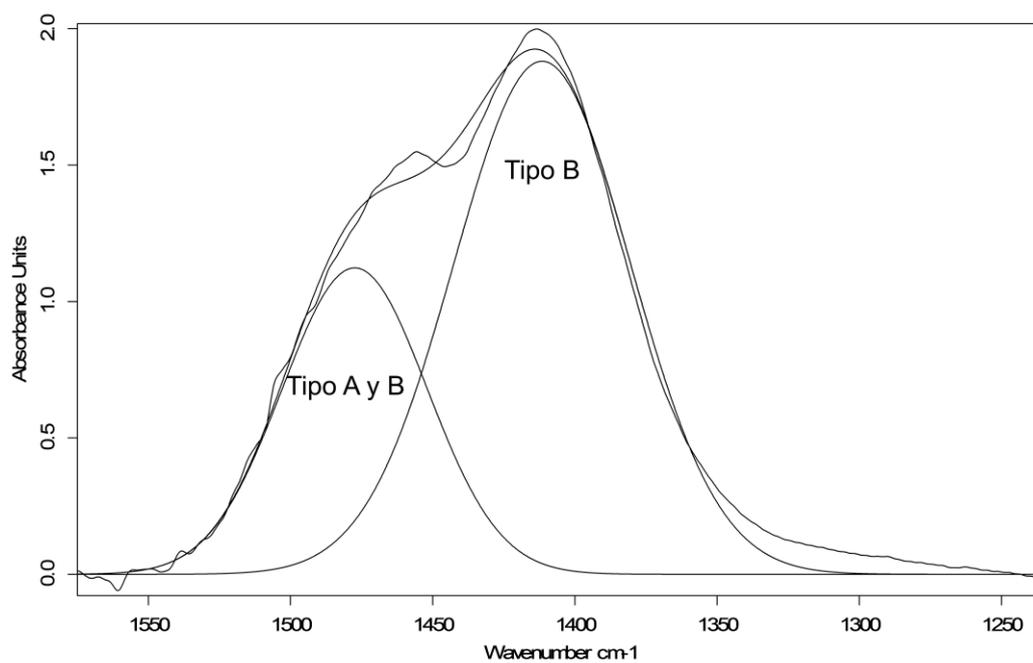


Figura 297. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CAO. Error residual: 0,005

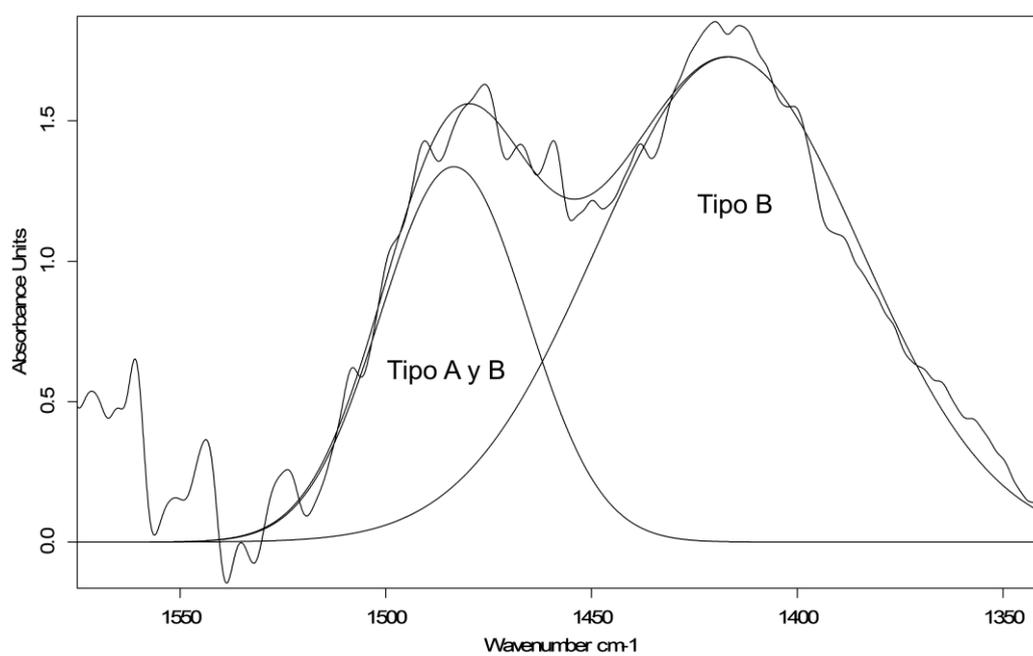


Figura 298. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra DM. Error residual: 0,16

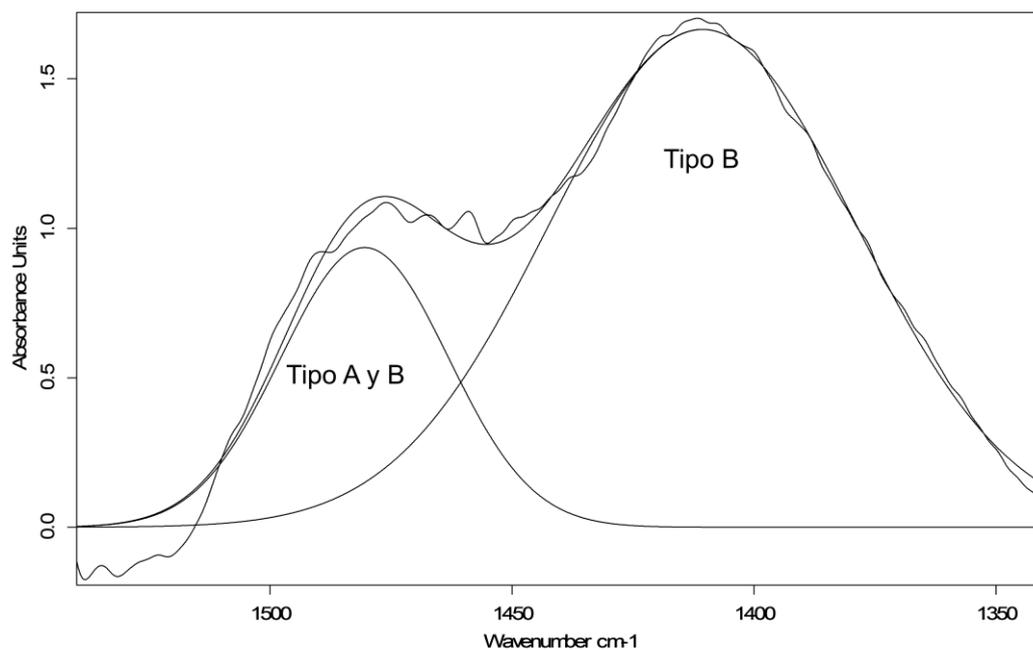


Figura 299. Banda $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ original, banda global e individuales obtenidas tras aplicar *curve fitting* en la muestra CM. Error residual: 0,007

