

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ACTAS DO IX CONGRESSO IBÉRICO DE ARQUEOMETRIA
(Lisboa, 2011)



Editores Científicos: M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR
SOCIEDAD DE ARQUEOMETRÍA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL
CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS

2012

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ISSN: 0872-6086

EDITORES CIENTÍFICOS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
DESENHO E FOTOGRAFIA – Autores ou fontes assinaladas
CORRESPONDÊNCIA – Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras
Fábrica da Pólvora de Barcarena
Estrada das Fontainhas
2745-615 BARCARENA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos Autores.

*Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkehr erwünscht*

ORIENTAÇÃO GRÁFICA E

REVISÃO DE PROVAS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

PAGINAÇÃO – M. Fernandes

IMPRESSÃO E ACABAMENTO – Gráficas Amares, Lda. - Amares - Tel. 253 992 735

DEPÓSITO LEGAL: 97312/96

APRESENTAÇÃO

A Nona Edição do Congresso Ibérico de Arqueometria (CIA IX) decorreu em Lisboa de 26 a 28 de Outubro de 2011 nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian. A proposta e compromisso da organização deste evento foi feita pelo Grupo de Geoquímica Aplicada & Luminescência no Património Cultural (GeoLuC) (IST/ITN), dois anos antes na Assembleia Geral da Sociedad de Arqueometría Aplicada al Patrimonio Cultural (SAPaC), e foi aceite por unanimidade.

Com esta decisão, a SAPaC consolida uma linha de actuação, cujo objectivo é difundir e fomentar a colaboração entre os grupos de investigação arqueométrica que trabalham na Península Ibérica. Este objectivo viu-se reforçado e reflectido na composição dos novos órgãos sociais dirigentes da SAPaC, eleita durante a celebração do IX Congresso em Lisboa, que incorpora deste então investigadores portugueses e espanhóis, sendo presidida pela Doutora M. Isabel Dias (IST/ITN, Portugal).

As Actas que aqui se apresentam são uma prova tangível da via integradora desta IX edição do Congresso, verificando-se existir equilíbrio numérico entre os trabalhos apresentados por grupos de investigação portugueses e espanhóis, evidenciando-se mesmo um incremento de projectos em que participam conjuntamente investigadores dos dois países, mostrando o grande interesse que desperta a Arqueometria, em si mesma de natureza interdisciplinar, e os objectivos comuns partilhados pela comunidade científica ibérica.

Definitivamente, este Congresso constituiu um ponto de encontro dos investigadores da disciplina, tendo contribuído para a troca de experiências e o aprofundar de conhecimentos nas diversas metodologias e técnicas aplicadas à caracterização do nosso património histórico e cultural.

A publicação dos trabalhos do CIA IX nos *Estudos Arqueológicos de Oeiras* (EAO), órgão científico do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, constituiu uma oportunidade única e vantajosa para ambas as partes, já que esta inédita parceria entre uma entidade vocacionada para a investigação e uma Câmara Municipal permitiu uma sinergia de interesses quanto aos custos da publicação deste número e a sua adequada distribuição nacional e internacional. A escolha de uma revista periódica constituiu sem dúvida, a melhor opção, para a garantia de uma divulgação adequada. E a revista sobre a qual recaiu a escolha, prontamente homologada pelo Senhor Presidente da Câmara Municipal de Oeiras, Dr. Isaltino Morais, responde sem dúvida àquele requisito: além de constituir uma referência no panorama editorial nacional em matéria de publicações arqueológicas, com 18 números publicados desde 1991, mantém permuta com cerca de 200 revistas periódicas especializadas, todas de

Arqueologia e Património Arqueológico, especialmente de Espanha, França, Itália, Alemanha, Polónia, Reino Unido, Mónaco e Marrocos, para além de Portugal, incluindo as publicações mais importantes produzidas naqueles países.

Esperamos, deste modo, com a publicação deste volume, ir ao encontro dos interesses de todos os participantes do CIA IX, de todos os que contribuíram com os seus trabalhos para a excelente qualidade deste volume, dos interesses dos associados da SAPaC, dos munícipes de Oeiras, e da comunidade científica nacional e internacional no domínio da arqueometria e da arqueologia.

Pela Comissão organizadora do CIA IX, Presidência da SAPaC
e comissão editorial deste volume dos Estudos Arqueológicos de Oeiras,

M. ISABEL DIAS

(Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal)

CLODOALDO ROLDÁN

(Instituto de Ciencia de Materiales, Universidade de Valência, Espanha)

JOÃO LUÍS CARDOSO

(Universidade Aberta e Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, Portugal)

Oeiras, 31 de Outubro de 2012

ISÓTOPOS ESTABLES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN PÉTREOS COMO TRAZADORES DE LOS EFECTOS DE LA POLUCIÓN

J. Sanjurjo-Sánchez¹ & C. A. S. Alves^{2,1}

Resumen

La polución tiene un efecto dañino en los materiales de edificios del Patrimonio monumental. Para conocer el origen de las sustancias polucionantes y sus vías de penetración en los edificios son de especial utilidad los trazadores geoquímicos. Entre los principales tipos de compuestos contaminantes que causan daños en los materiales de construcción destacan algunos compuestos gaseosos (como SO₂, NO_x) producidos por actividades antrópicas derivadas de industrias y automoción. El origen y difusión de estos gases puede ser trazado a través del análisis de isótopos estables ligeros, en particular el análisis de isótopos de N y S. En este trabajo se analizan isótopos estables de S y N en materiales edificios históricos de las ciudades de A Coruña (España) y Braga (Portugal), con el objetivo de comparar los valores isotópicos en los diferentes edificios.

Palabras clave: contaminación, deterioro, isótopos, el patrimonio

Resumo

A poluição pode ter um efeito deteriorante nos materiais dos edifícios do património monumental. Os traçadores geoquímicos são de especial utilidade na investigação da origem dos poluentes e das suas vias de penetração nos edifícios. Entre os principais tipos de compostos contaminantes que causam danos nos materiais de construção destacam-se substâncias gasosas (como SO₂, NO_x) produzidas por atividades antropogénicas como a indústria e o tráfego automóvel. A origem e difusão desses gases poderão ser traçadas pela análise de isótopos estáveis como os de azoto e enxofre. Neste trabalho são apresentados resultados de isótopos estáveis de S e N em materiais de edifícios das cidades de A Corunha (Espanha) e Braga (Portugal), tendo em vista a comparação dos valores isotópicos em diferentes edifícios.

Palavras-chave: poluição, deterioração, isótopos, património

1 – INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica causa diversos efectos visibles en materiales pétreos y ambientes urbanos polucionados, especialmente en el patrimonio histórico.

Los agentes polucionantes considerados como mas dañinos son los gases de azufre, nitrógeno y carbono. Además, existen de varias fuentes de estos polucionantes que pueden actuar simultáneamente en las cons-

¹Instituto Universitario de Geología "Isidro Parga Pondal", Universidade da Coruña, Campus de Elviña, 15071 A Coruña (España).
jsanjurjo@udc.es

²Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Campus de Gualtar, Escola de Ciências, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal. Financiación de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal) con fondos FEDER (European Union) y de la República de Portugal (Proyecto Estratégico PEst-OE/CTE/UI0697/2011). casaix@dtc.uminho.pt

trucciones. Los isótopos estables son una de las herramientas geoquímicas que pueden ayudar en esta investigación (ver revisión en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011).

2 - TRAZADORES DE LA POLUCIÓN ATMOSFÉRICA

El trazado de los efectos de la polución atmosférica en los materiales puede observarse analizando la composición química del aire, del agua de precipitación y de los materiales afectados. Sin embargo, este tipo de análisis no suele ser concluyente debido a la existencias de otras vías de penetración de polucionantes y a la compleja interacción entre compuestos. Uno de los métodos de trazado de reacciones químicas más resolutivo, son los isótopos estables ligeros en que la medida del fraccionamiento se realiza midiendo las abundancias relativas de isótopos en una especie química. Los isótopos de N y S tienen particular aplicación para el trazado de los efectos de gases de N y S. Existen dos isótopos estables del N (^{14}N and ^{15}N). Dada su proporción constante en aire, el estándar utilizado para $\delta^{15}\text{N}$ es el aire ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$). Los gases de nitrógeno (principalmente NO_x u óxidos de nitrógeno) se encuentran en concentraciones importantes en atmósferas contaminadas de ambientes urbanos ya que son emitidas por la combustión de motores diesel. Diversos valores de $\delta^{15}\text{N}$ de diferentes compuestos se especifican en la Fig. 2. Los óxidos de nitrógeno pueden reaccionar con algunos materiales de construcción formando sales y pueden potenciar la formación de costras de yeso (ver revisión en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). El S tiene cuatro isótopos estables (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S y ^{36}S) y su fraccionamiento isotópico en sulfatos y sulfitos está controlado por la cinética de reacción de intercambio del agua y H₂S, aunque puede estar influida por otras especies químicas menos abundantes. Las emisiones de compuestos ricos en S son abundantes en ambientes urbanos debido a la quema de combustibles fósiles en procesos industriales y automóviles (principalmente de SO_2). Estos gases son los principales responsables de la formación de costras de yeso en edificios de ambientes urbanos y de sales que dañan diversos materiales de construcción pétreos (ver revisión en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). Algunos de los valores medidos de $\delta^{34}\text{S}$ son especificados en la Fig. 2.

3 - OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es analizar el fraccionamiento de isótopos estables de S y N para su uso como trazadores de la polución en materiales del patrimonio. Se ha realizado un muestreo y análisis isotópico de N y S en muestras de morteros de cal y arena en edificios históricos, costras negras, sales y depósitos de polvo en A Coruña (España) y Braga (Portugal). El objetivo es comparar el fraccionamiento existente en los diferentes tipos de muestras y en áreas afectadas por diferente tipos de polución, principalmente por emisiones de automóviles o industrial, para comparar el efecto de la polución en los valores isotópicos medidos en morteros.

4 - MÉTODOS

Las muestras fueron machacadas y tamizadas para separar ligante de agregante en los morteros. Todas las muestras fueron analizadas en un Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas MAT 253 Thermo Finnigan en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de A Coruña, para la medida de isótopos de N. Las medidas de isótopos de S se realizaron un Espectrómetro de Masas de fuente gaseosa en flujo continuo, modelo ISOPRIME (Micromass) en el Servicio General de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca (España).

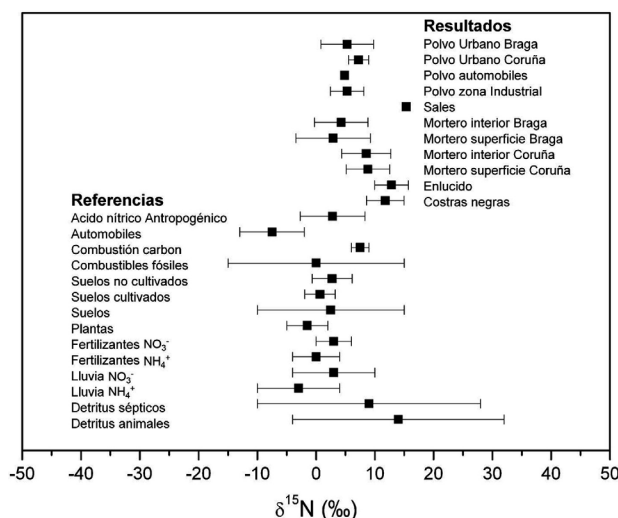


Fig. 1 – Comparación de ^{15}N de los diferentes tipos de muestras frente a valores de referencia. Fuentes (KENDALL, 1998; referencias en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011).

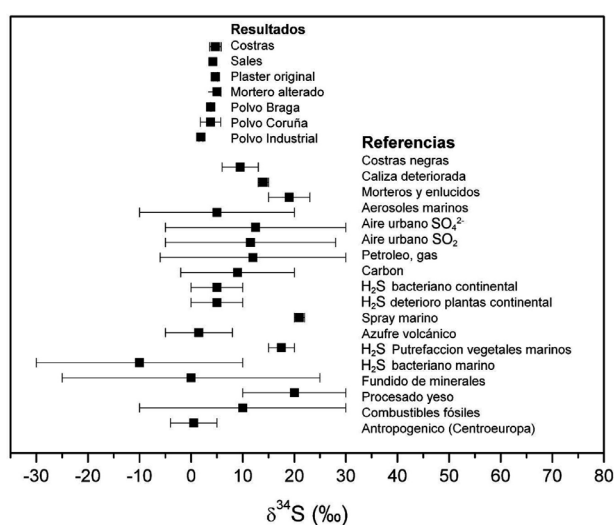


Fig. 2 – Comparación de ^{34}S de los diferentes tipos de muestras estudiadas frente a valores de referencia. Fuentes (NEWMAN *et al.*, 1991; VALLET *et al.*, 2006).

5 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los $\delta^{15}\text{N}$ medidos muestran una importante variabilidad probablemente debido a la gran inestabilidad y volatilidad de los nitratos. Los resultados son difíciles de encuadrar con valores de referencia dada la elevada coincidencia con diversas fuentes antropogénicas y naturales de N (KENDALL, 1998). El $\delta^{15}\text{N}$ obtenido en la eflorescencia es muy elevado y podría indicar alguna contribución animal (por comparación con las referencias).

Los $\delta^{34}\text{S}$ medidos se solapan con una cantidad importante de valores medidos y relacionados con diversas fuentes de sulfatos, antrópicas y/o naturales, lo que dificulta su interpretación (NEWMAN *et al.*, 1991; VALLET *et al.*, 2006; SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). La posición de los valores medidos en costras negras y en la eflorescencia en relación a las muestras de polvo industrial, polvo urbano y morteros originales (no alterados) sugieren una importante influencia atmosférica del tráfico de automóviles y los morteros en la formación de costras negras (en términos de fuentes de S), resultado que converge con las observaciones de campo relativas a los patrones de distribución de las costras negras en edificios (NEWMAN *et al.*, 1991; VALLET *et al.*, 2006; SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). En cualquier caso, los resultados de este trabajo parecen indicar un descenso en el $\delta^{15}\text{N}$ y el $\delta^{34}\text{S}$ a medida que las muestras presentan un mayor deterioro por la polución, como puede deducirse a partir de la Fig. 3, en la que se puede ver que los valores de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{34}\text{S}$ más elevados son los de enlucidos y morteros menos alterados mientras que los más bajos se observan en las costras de polvo.

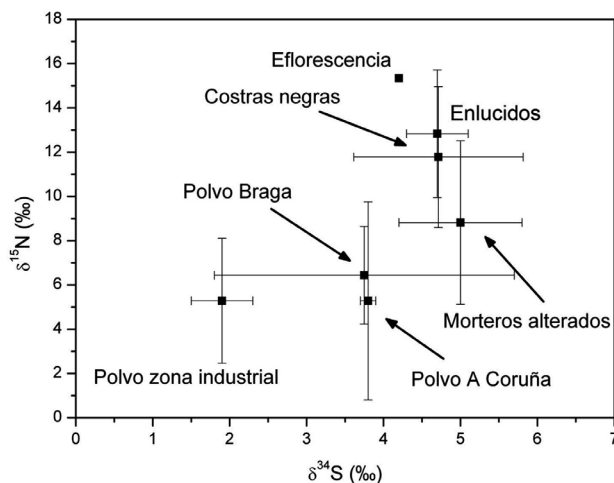


Fig. 3 – Comparación de valores medidos de ^{34}S frente a ^{15}N para las muestras estudiadas.

7 – CONCLUSIONES

La contaminación atmosférica causa el deterioro de materiales pétreos del patrimonio histórico, produciendo alteraciones de minerales y de la composición geoquímica de estos materiales. La medida del $\delta^{34}\text{S}$ en sulfatos originados por estas alteraciones parece ser bastante resolutive como trazadora. El $\delta^{15}\text{N}$ de nitratos muestra ser bastante variable y solo los valores obtenidos en una eflorescencia parecen indicar una fuente de polución clara. La combinación de ambos isótopos indican una aparente disminución en el $\delta^{15}\text{N}$ y el $\delta^{34}\text{S}$ al incrementarse el deterioro por polución atmosférica.

AGRADECIMIENTOS

Ação Integrada E-141/10 (Fundação das Universidades Portuguesas y Acción Integrada PT2009-0077 (Ministerio de Ciencia e Innovación, España).

REFERENCIAS

- KENDALL C. (1998) – Tracing nitrogen sources and cycling catchments. In: KENDALL, C. & MCDONNELL, J. J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam: Elsevier: Amsterdam, p. 519-610.
- NEWMAN, L.; KROUSE, H. R. & GRINENKO, V. A. (1991) – Sulphur isotope variations in the atmosphere. In: KROUSE, H. R. & GRINENKO, V. A. (Eds.), *Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, p. 133-175.
- SANJURJO-SÁNCHEZ, J. & ALVES, C. (2011) – Decay effects of pollutants on materials applied in the built environment. In: LICHTFOUSE, E.; SCHWARZBAUER, J. & ROBERT, D. (Eds.), *Environmental Chemistry for a Sustainable World 2: Remediation of Air and Water Pollution*. Berlin: Springer, p. 47-121.
- VALLET, J. M.; GOSSELIN, C.; BROMBLET, P.; ROLLAND, O.; VERGE'S-BELMIN, V. & KLOPPMANN, W. (2006) – Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: first results of the Bourges cathedral (France). *Journal of Geochemistry Exploration* 88, p. 358–362.