



UN CASO DE BACTERIAS REDUCTORAS DE SULFATO EN PROCESOS CORROSIVOS DE MATERIAL ARQUEOLÓGICO FERROSO

Angélica Guerriere¹ y Liliana Berardo²

Artículo recibido 10/10/2021

Artículo aceptado 19/11/2021

Resumen

El alto grado de mineralización detectado en materiales ferrosos de origen colonial recuperados en un sitio de la ciudad de Santiago del Estero, Argentina, llevó a la realización de estudios específicos orientados a explicar tal situación. Para ello, se seleccionó una pieza como caso de estudio y se caracterizaron sus depósitos, productos de corrosión superficiales y sedimentos asociados. El hallazgo de sulfuro de hierro (FeS) en la muestra sugirió la presencia de bacterias reductoras de sulfato (SRB), hipótesis que fue luego confirmada al ser detectadas por cultivo. Tales resultados contribuyeron a evaluar la participación de SRB como agente de deterioro de piezas metálicas arqueológicas enterradas y corroídas por más de dos siglos en contextos anóxicos.

Palabras clave: Metales ferrosos; Arqueología colonial; Bacterias reductoras de sulfato; Corrosión; Biodeterioro.

Abstract

High degree of mineralization observed in archaeological ferrous material from a colonial site in Santiago del Estero (Argentina), led to specific studies to analyze this condition. One piece was selected as a case of study to characterize its superficial deposits and corrosion products as well as its associated sediments. The finding of iron sulfide (FeS) suggested the presence of Sulfate Reducing Bacteria (SRB), later detected by cultivation. Such results contributed to assess the participation of SRB as an agent of deterioration of archaeological metallic materials buried and corroded in anoxic environments for more than two centuries.

Keywords: Ferrous metals; Colonial archaeology; Sulphate reducing bacteria; Corrosion; Biodeterioration.

1 CIC- Instituto Historia Teoría y Praxis de la Arquitectura y la Ciudad, Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Universidad Nacional de La Plata. La Plata, Buenos Aires, Argentina.

anchugue@gmail.com

2 Instituto Nacional de Tecnología Industrial, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

liliana.berardo@gmail.com

Antilha 10 (30) 2021:9-20

Introducción

Los trabajos de excavación realizados entre los años 2009 y 2013 en el sitio Parque Aguirre de la ciudad de Santiago del Estero³ (provincia de Santiago del Estero, Argentina) (Figs.1 y 2) permitieron recuperar un variado registro material. El sitio corresponde al de la primera fundación de la ciudad, realizada a la vera derecha del río Dulce por exploradores ibéricos en el año 1553. Algunos años después, la población se fue alejando del curso de agua para evitar los efectos de las recurrentes inundaciones y el área fundacional quedó abandonada, sin evidencias en superficie que dieran cuenta de su uso original; en el siglo XX el espacio fue transformado en Parque como espacio recreativo (Igareta, 2012). Los des-

3 Proyecto “Ciudades que ya no están: arqueología del periodo colonial temprano”. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Facultad de Ciencias Naturales y Museo (FCNyM), Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Dirección Dra. Ana Igareta.

bordes del río siguieron afectando todo el sector, al igual que diversas acciones antrópicas tales como tendido de cañerías de agua, de cloacas e instalación de cableados eléctricos que impactaron directamente en su subsuelo.

Los restos recuperados durante la intervención arqueológica incluyeron fragmentos de piezas ferrosas severamente afectadas por procesos post-deposicionales. El 87% del total del material de este conjunto perdió su morfología original y, al extraerlo, presentaba el aspecto de concreciones amorfas que hizo inviable su clasificación tipológica y/o funcional.

El estudio de la corrosión de materiales arqueológicos ferrosos aporta información para comprender el comportamiento de dichos restos en contextos enterrados (Bertholon, 2007; Ciarlo, 2006; Nord, 2002; Rañi, 2019). La corrosión del hierro y su relación con las bacterias sulfato reductoras (SRB) ha sido exten-

Un caso de bacterias reductoras de sulfato...



Fig. 1. Santiago del Estero, Buenos Aires, Argentina. Gráfico F. Chechi

samente abordada en el campo de la industria, la extracción de petróleo y en los estudios de reservorios nucleares (Ilhan-Sungur, Cansever y Cotuk, 2007; Rémazeilles *et al.*, 2017). También han sido de interés en el campo del patrimonio arqueológico para su preservación y posibles tratamientos (Daldorff, 1987; Saheb, Neff, Dillmann, Descostes y

Matthiesen, 2013). Estudios precedentes demostraron que la combinación de distintas técnicas analíticas resulta indispensable para profundizar y optimizar el análisis de productos y depósitos de corrosión (Grevey *et al.*, 2020; Neff, Dillmann, Bellot-Gurlet y Beranger, 2005).

Materiales y métodos

Para obtener datos directos del material, se seleccionó un ejemplar como muestra representativa en cuanto a tamaño, nivel de profundidad y aspecto superficial del deterioro de las once concreciones más grandes halladas en el sitio. Se estimó que éstas podían corresponder a fragmentos de armas y/o herramientas de labranza y cuyo tamaño oscila entre 12 cm - 16 cm de ancho y 18 cm - 22 cm de largo. El conjunto proviene de un nivel en el que se hallaron restos ferrosos coloniales, a una profundidad de 75 cm - 140 cm.

La selección de la pieza a estudiar (Fig. 3) se realizó posterior a la obten-

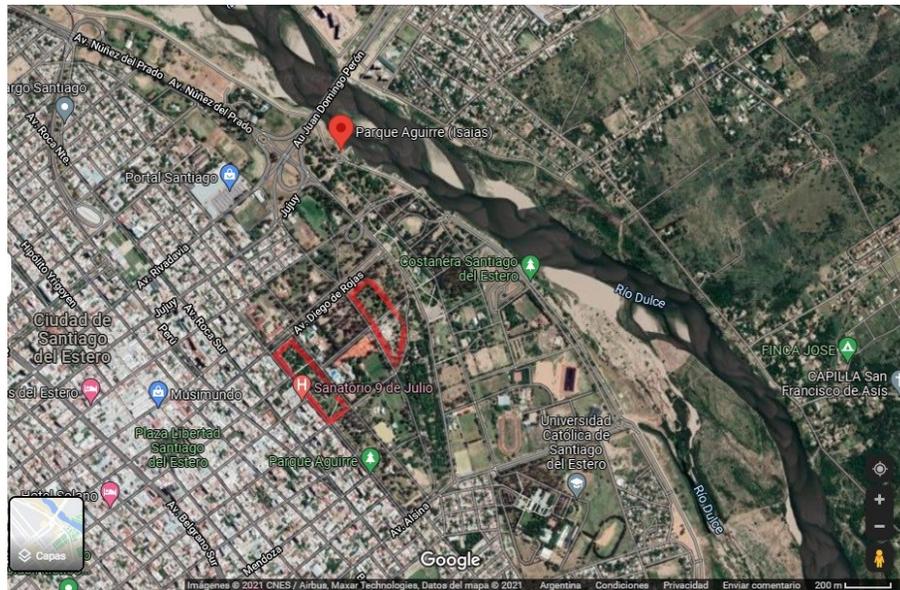


Fig. 2 Detalle del área del sitio Parque Aguirre donde se concentraron los hallazgos de material ferroso. Tomado de Google Earth.

ción y análisis de imágenes de Rayos X realizadas en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), con un equipo Balteau, de 300 kV máximo, con los siguientes parámetros para ensayo: 100 kV, 1 mA, 10 s. La radiografía de la pieza reveló su silueta y puso en evidencia la ausencia de núcleo metálico conservado en su interior (Fig. 4).

Se decidió entonces utilizar las imágenes de RX como guía para tomar mues-

tras de óxidos y depósitos de las superficies de la concreción seleccionada; luego se realizó un desbastado mecánico controlado en sectores puntuales y se retiró una capa delgada de sedimentos. El resultado del procedimiento puso a la vista masas frágiles y delaminadas en su estructura, con intersecciones de sedimento en su interior y con un estado alto de mineralización.

Por otra parte, se procedió a obtener y



Un caso de bacterias reductoras de sulfato...



Fig.3. Pieza seleccionada, estado previo a los análisis.
Foto, A. Guerriere.

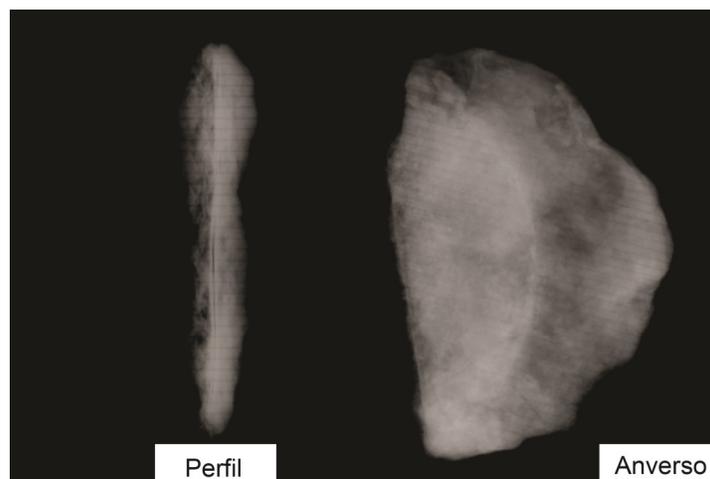


Fig. 4. Radiografía perfil derecho y anverso de la pieza de estudio.
Radiografía INTI, Argentina.



caracterizar una muestra del sedimento que se hallaba adherido a la pieza (cuyo hallazgo se había producido a 100 cm de profundidad) y otras muestras de suelos tomadas a diferentes profundidades (75 cm, 115 cm, 135 cm, 155 cm y 175 cm). Su observación bajo lupa estereoscópica (INTI, equipo WILD M3C con magnificación de 5X a 10X), complementado con un ensayo de tipo a la gota con ácido clorhídrico 10 % (V/V), comprobó la presencia de carbonatos en los niveles de sedimento limo-arenoso donde se hallaron los restos arqueológicos coloniales (75 cm-140 cm), y su ausencia en niveles superiores e inferiores. Los depósitos removidos de la superficie de la muestra fueron estudiados mediante microscopía óptica y microscopía electrónica en el Instituto de Tecnología Minera - Servicio Geológico Minero Argentino (INTEMIN-SEGEMAR), con un equipo Philips, modelo XL 30 ESEM. Asimismo, fueron analizados mediante espectroscopia de rayos X dispersiva en

energía (EDX) y por medio de espectroscopía de difracción (DRX) y fluorescencia (FRX) de Rayos X (INTI, equipos Philips, modelos PW 1730/10 y PW2400).

Para el cultivo se procedió a la toma de muestras del exterior de la concreción con productos de oxidación del hierro (Fig. 5) a) dos de los depósitos, b) dos que corresponden al sector en el que se había detectado óxido férrico (Fe_2O_3) por medio de DRX y c) cuatro del sector depósitos-óxidos, correspondientes a restos con leve magnetismo localizado y presencia de óxidos de hierro magnéticos (Fe_3O_4), carbonato de calcio (CaCO_3), óxido férrico (Fe_2O_3) y, en algunos sectores, señales asociadas a sulfuro de hierro (FeS). Las muestras se tomaron luego de descartar la capa superficial, para evitar una posible contaminación o modificación de los compuestos por contacto con el aire. Luego se colocaron en un medio de cultivo PgB (7.0) con tapón de butilo, sellado con

Un caso de bacterias reductoras de sulfato...

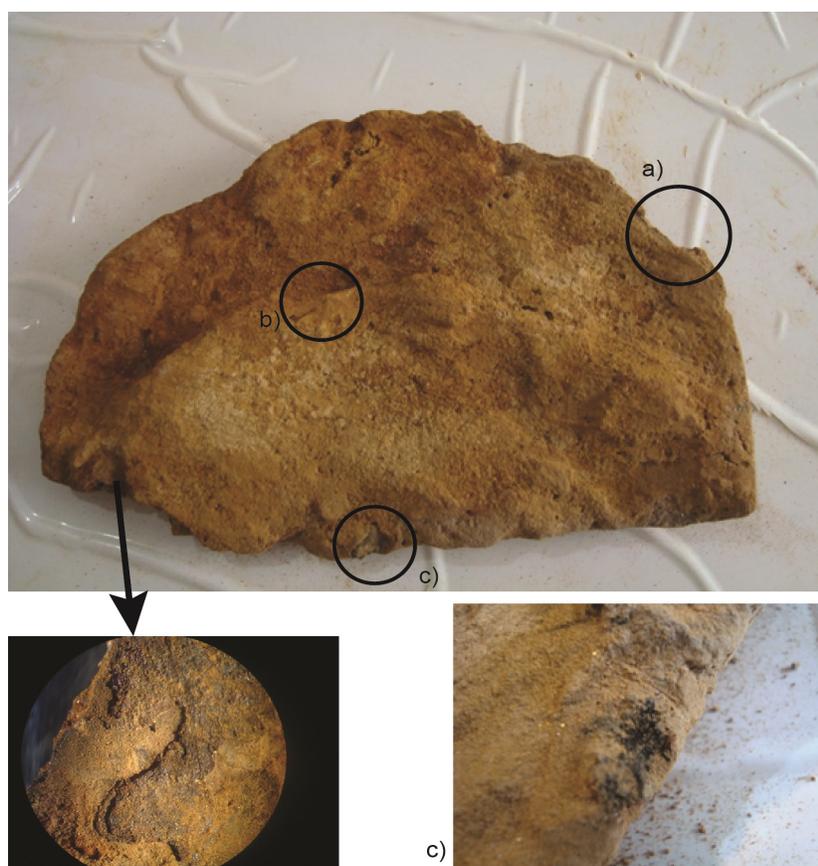


Fig. 5. Toma de muestras en sectores a), b) y c).

Foto, A. Guerriere.

virola mecánica, y se incubaron a 30° C durante 7 días (Postgate, 1963). Esta actividad se desarrolló en el Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI).

Resultados y discusión

En lo que respecta a la conservación de material arqueológico ferroso, se ha establecido que los suelos arcillosos y calcáreos resultan menos agresivos que los suelos arenosos y ácidos (Gerwin y Baumhauer, 2000). Teniendo en cuenta



tal observación, y la presencia de carbonatos en el sedimento que corresponde al nivel del cual fue obtenida la muestra, era esperable que las piezas ferrosas presentaran cierto grado de deterioro pero no al nivel detectado radiológicamente. Para comprender el proceso corrosivo deben ser consideradas tanto las condiciones del medio y del suelo como el proceso de fabricación, la metalurgia de la pieza y la composición química del metal (Groisman, 2010; Jegdić, Polić-Radovanović, Ristić y Alil, 2012; Kibblewhite, Tóth y Hermann, 2015). Si bien el estudio de dicho proceso es complejo e implica abordar múltiples factores, en este caso se puso énfasis en la caracterización e identificación de los productos de corrosión. Se trata de una primera aproximación cualitativa, no representativa a nivel estadístico, cuyos resultados se espera ampliar en futuros estudios.

La detección de sulfuro de hierro en la muestra analizada llevó a considerar la

posibilidad de que el extremo deterioro que muestra el material ferroso recuperado responda a la acción de bacterias reductoras de sulfato presentes en el sitio. Los suelos anaeróbicos, con contenidos de sulfato y pH neutro son escenarios propicios para el crecimiento de SRB (Sánchez del Junco, Moreno, Ranning, Ortega-Calvo y Sáiz-Jiménez, 1992).

En la República Argentina no fue posible localizar trabajos que hayan considerado a este tipo de bacterias como agentes involucrados en el deterioro de piezas ferrosas de origen arqueológico. Las referencias publicadas sobre los efectos de estos microorganismos sobre materiales del patrimonio cultural corresponden en su totalidad a análisis de piezas cerámicas halladas en sitios terrestres y a materiales metálicos recuperados en sitios subacuáticos (Ciarlo, 2006, 2014; Grosso, 2006; Soto, Guimet y Callegari, 2017).



Un caso de bacterias reductoras de sulfato...

El resultado del cultivo de la muestra recuperada en Parque Aguirre confirmó cualitativamente el desarrollo de SRB a través de la aparición de un precipitado negro de sulfuro de hierro (FeS), por lo que se deduce que estos microorganismos capaces de reducir metabólicamente los iones sulfato están en los productos de corrosión y sedimentos. Luego pueden ser responsables de la presencia tanto de los iones de sulfuro detectados entre los compuestos carbonatados como de las capas de óxido, participando de los procesos corrosivos de los materiales ferrosos (Rémazeilles *et al.*, 2017; Sánchez del Junco *et al.*, 1992). Cabe destacar que el carbonato de hierro que forma parte de los productos de corrosión debería actuar como barrera protectora, evitando o postergando que las especies sulfuro alcancen la superficie metálica y aceleren el proceso de corrosión (Rémazeilles *et al.*, *op. cit.*). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que si bien los estudios realizados con-

firman la presencia de las SRB, estos no permiten estimar el nivel de impacto que la misma habría tenido en relación al deterioro de las piezas de hierro. Sin pretender desestimar la detección de fases no halladas por el análisis DRX, ya sea por su naturaleza amorfa y/o existencia de iones en concentraciones no representativas para las condiciones exploradas en el enterramiento (Jegdić *et al.*, 2012), en próximos trabajos se requiere avanzar complementando con otras técnicas de estudio.

Consideraciones finales

Si bien se trata del primer análisis de una única muestra, el resultado obtenido del estudio de la pieza hallada en el sitio Parque Aguirre dio cuenta de la importancia de considerar el accionar de bacterias sulfato reductoras entre las posibles causas de deterioro de materiales ferrosos. El resultado obtenido en esta experiencia preliminar aportó información relevante para evaluar la participa-

ción de SRB en los procesos corrosivos de artefactos arqueológicos ferrosos semejantes hallados en excavaciones realizadas en la región, particularmente de aquellas piezas con ausencia de restos metálicos o con un grado avanzado de mineralización. Cabe esperar que la realización de este tipo de análisis sobre muestras más extensas y procedentes de distintos sitios arqueológicos del país permita obtener resultados que amplíen las posibilidades de diagnóstico y comprensión del estado de conservación de los restos recuperados en contextos de enterramiento.

Agradecimientos

Las autoras agradecen al Lic. Fabio Luna (INTI) por los aportes efectuados en la caracterización del terreno, a la Dra. Ana Igareta por facilitar el material de estudio y a la Arq. Florencia Chechi por la colaboración con la gráfica.

Bibliografía

Bertholon, R.

2007 "Archaeological metal artefacts and conservation issues: long-term corrosion studies" en P. Dillmann, G. Bé-

ranger, P. Piccardo y H. Matthiesen (Eds.), *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long-term behavior*, Woodhead Publishing, pp. 31-40

Ciarlo, Nicolás C.

2006 "Metodología de estudio de artefactos ferrosos corroídos en un medio subacuático. Un caso de estudio: las concreciones del sitio Hoorn" en *La Zaranda de Ideas*, Revista de jóvenes investigadores en Arqueología, N°2, Asociación de Arqueólogos Profesionales de la República Argentina, pp.87-106.

2014 *Arqueometalurgia de un naufragio del siglo XVIII: la corbeta de guerra HMS Swift (1770), Puerto Deseado, provincia de Santa Cruz (Patagonia)*. Oxford, Archaeopress.

Daldorff, S. A.

1987 "Microbial corrosion and museum iron objects". Trabajo presentado en la *8th Triennial Meeting del International Council of Museums Committee for Conservation*. Sydney, Australia.

Gerwin, W. y Baumhauer, R.

2000 "Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds" en *Geoderma, the global journal of soil science*, Vol. 96, Netherlands, pp.63-80.

Grevey, A. L., Vignal, V., Krawiec, P., Ozga, P., Peche-Quilichini, K., Rivalan, A. y Mazière F.

Un caso de bacterias reductoras de sulfato...

- 2020 "Microstructure and long- term corrosion of archeological iron alloy artefacts" en. *Heritage Science*, N°8, SpringerOpen, pp. 1-19.
- Grosso, M. G.
2006 *Arqueología de naufragios. Estudio de procesos de formación naturales en el sitio, HMS Swift (Puerto Deseado, Santa Cruz)*. Tesis de grado, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Grosysman, A. M.
2010 *Corrosion for everybody*. Nueva York, Springer Netherlands.
- Igareta, Ana
2012 "Arqueología de Santiago del Estero colonial: historia de varias ciudades" en J. Buján (Eds.), *Ciudades y territorio en América del Sur - Del siglo XV al XVII*, La Plata, Argentina, Nobuko, pp. 235-263.
- Ilhan-Sungur, E., Cansever, N. y Cotuk, A.
2007 "Microbial corrosion of galvanized steel by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio sp.*)" en *Corrosion Science*, N°3, Vol. 49, Elsevier Ltd., pp.1097-1109.
- Jegdić, Bore; Suzana Polić-Radovanović, Slavica Ristić y Ana Alil
2012 "Corrosion of archaeological artifact made of forged iron" en *Metallurgical and Materials Engineering*, N°3, Vol.18, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, pp.233-240.
- Kibblewhite, Mark; Gergely Tóth y Tamás Hermann
2015 "Predicting the preservation of cultural artefacts and buried materials in soil" en *Science of The Total Environment*, Vol. 529, Elsevier B.V., pp. 249-263.
- Neff, Delphine; Philippe Dillmann, P., Ludovic Bellot-Gurlet y Beranger G.
2005 "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterization of the corrosion system" en *Corrosion Science*, N°2, Vol.47, Elsevier B.V., pp.515-535.
- Nord, Anders G.
2002 "On the deterioration of archaeological iron artefacts in soil" en *Fornvännen*, Journal of Swedish Antiquarian Research, N° 97, Vol. 4, Estocolmo, Suecia, Arts and Humanities Research Council, pp. 298-300.
- Postgate, John R.
1963 "Versatile medium for the enumeration of sulfate-reducing bacteria" en *Applied Microbiology*, N°3, Vol.11, American Society for Microbiology, Washington, DC, pp.265-267.
- Rañi, M.
2019 *Análisis y modelización del comportamiento de los metales arqueológicos en un contexto bélico ribereño, la batalla de Vuelta de Obligado (1945), Provincia de Buenos Aires*. Tesis de grado, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Argen-

tina.

Rémazeilles, Celine; D. Neff, J. A. Bourdoiseau, René Sabot, Marc Jeannin y Philippe Refait

2017 "Role of previously formed corrosion product layers on sulfide-assisted corrosion of iron archaeological artefacts in soil" en *Corrosion Science*, N°129, Elsevier B.V., pp.169-178.

Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Descostes, A. y Matthiesen, H.

2013 "Long-term anoxic corrosion of iron" en P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini y A. Adriaens (Eds.), *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, Woodhead Publishing. pp. 260-284.

Sánchez del Junco, A., Moreno, D. A., Raninger, C., Ortega-Calvo, J. J. y Sáiz-Jiménez, C.

1992 "Microbial induced corrosion of metallic antiquities and works of art: a critical review" en *International Biodeterioration & Biodegradation*, (29), pp.367-375.

Soto, D. M., Guimet, P. S. y Callegari, A. B.

2017 "Biodeterioro de cerámica arqueológica de superficie por microorganismos de climas áridos y semiáridos en el valle de Antinaco Central, La Rioja" en A. Rocchietti, F. Ribero y D. Reinoso (Eds). *Investigaciones Arqueométricas: técnicas y procesos*, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, Aspha, pp.121-137.

