

# USO DE NANOMATERIALES PARA LA CONSERVACIÓN DE LA PIEDRA DEL TEATRO ROMANO DE CARTAGENA

## USE OF NANOMATERIALS TO CONSERVE THE STONE OF THE ROMAN THEATRE OF CARTAGENA

D. Navarro-Moreno, A. Martínez-Arredondo, V. E. García-Vera, M. Lanzón

Universidad Politécnica de Cartagena



1. Vista general del Teatro romano de Cartagena. (2020) / 1. General view of the Roman Theatre of Cartagena (2020).

**Palabras clave:** Nanopartículas, hidróxido cálcico, nanocal, silicato de etilo, restauración

El Teatro de Cartagena es un importante exponente de la arquitectura monumental de la Hispania romana. Para su construcción fueron utilizados diversos pétreos locales, entre ellos una arenisca conocida como Tabaire. Este artículo tiene como objetivo la caracterización física del Tabaire, así como la identificación de sus formas de deterioro y el estudio de su consolidación mediante nanopartículas de cal y de dióxido de silicio (silicato de etilo). Los análisis iniciales mediante técnicas de imagen como la Microscopía Óptica (OM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Tomografía de Rayos X (CT) muestran que es una roca de elevada porosidad y escasa dureza. La eficacia de los tratamientos consolidantes se comprobó mediante métodos no destructivos, basados en la identificación de la dispersión y penetrabilidad en el sustrato (OM y SEM) y en la detección de la variación del color (CIE-L\*a\*b\*), o mínimamente destructivos, como el *peeling test* y la dureza Shore-D, para conocer su incidencia en las características del material.

**Keywords:** Nanoparticles, calcium hydroxide, nanolime, ethyl silicate, restoration

*The Roman Theatre of Cartagena is an important example of the monumental architecture of Hispania. Various types of local stone were used in its construction, including a type of sandstone known as Tabaire. This paper describes the physical characteristics of Tabaire. We also identify its deterioration patterns and study its consolidation using lime nanoparticles and silicon dioxide (ethyl silicate). Initial analyses using the imaging techniques Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Tomography (CT) show that it is an extremely porous, soft stone. The effectiveness of the consolidating treatments was verified using non-destructive methods based on identifying dispersion and penetrability in the substrate (OM and SEM) and detecting colour variation (CIE-L\*a\*b\*) or minimally destructive methods, such as the peeling test and Shore-D hardness, to determine their effect on the characteristics of the material.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Cartagena cuenta con importantes yacimientos arqueológicos de época romana entre los que destaca su teatro, gran exponente de la arquitectura monumental de época augustea. Para su construcción fueron utilizados diversos materiales pétreos locales, tales como travertino rojo de Mula, caliza gris del Mar Menor, mármol del Cabezo Gordo en Torre Pacheco y arenisca amarilla conocida como *Tabaire* procedente de una cantera próxima a la ciudad. Esta última es una roca de elevada porosidad y escasa dureza, características que facilitan su extracción y labra pero que a su vez hacen que resulte especialmente frágil y deteriorable tras su exposición prolongada a los agentes atmosféricos (fig. 2). Dicha alteración es un fenómeno complejo relacionado con su composición y la respuesta a su entorno. Los minerales se ven afectados por

procesos de disolución y reacción con agentes atmosféricos, sales y polución, que normalmente conducen a la pérdida progresiva de sus propiedades, experimentándose un menoscabo de su durabilidad, lo que obliga a la aplicación periódica de tratamientos de protección y consolidación que garanticen su conservación (Doehne & Price, 2010). En las últimas décadas, para la consolidación de materiales pétreos se han ensayado tanto productos orgánicos como inorgánicos.

Entre los productos orgánicos utilizados se distinguen dos tipos: los polímeros sintéticos (acrílicos, vinílicos y epoxídicos) y los compuestos de organosilicio (alcoxi-silanos), siendo el silicato de etilo uno de los más extendidos (Hammecker *et al.*, 1992; Tarasov, 2001). Entre los productos inorgánicos se encuentran los hidróxidos de calcio,

## 1. INTRODUCTION

Cartagena is home to important archaeological sites from the Roman period, among which its theatre stands out as a magnificent example of monumental architecture from the Augustan era. Various types of local stone were used in its construction, such as red travertine from Mula, grey limestone from the Mar Menor, marble from Cabezo Gordo in Torre Pacheco and yellow sandstone known as *Tabaire* from a quarry near the city. The latter is a highly porous, soft stone.

These characteristics make it easy to extract and carve, but they also make it particularly fragile and degradable after prolonged exposure to atmospheric agents (fig. 2). This alteration is a complex phenomenon involving the stone's composition and response to its environment. Minerals are affected by

dissolution and reactions to atmospheric agents, salts and pollution, which normally lead to a progressive loss of the stone's properties, impairing its durability. Thus, it is necessary to periodically apply protection and consolidating treatments to guarantee conservation (Doehne & Price, 2010). In recent decades, both organic and inorganic products have been tested to consolidate stone. Among the organic products used, two types can be distinguished: synthetic polymers (acrylic, vinyl and epoxy) and organosilicon compounds (alkoxysilanes), of which ethyl silicate is one of the most widely used (Hammecker *et al.*, 1992; Tarasov, 2001). Inorganic products include calcium, magnesium and barium hydroxides, which can be used in nanostructured formulations (Daniele *et al.*, 2008; Hansen *et al.*, 2003; Schnabel, 1992). Due to the diversity



2

2. Ejemplos de degradación de elementos constructivos de *Tabaire* en el Teatro romano de Cartagena. Arriba: comparativa en un capitel donde se aprecia que el lateral que tras derrumbarse quedó en contacto con el suelo conserva mayor definición y relieve que el que quedó expuesto a la intemperie durante siglos (Museo del Teatro romano de Cartagena). Abajo: comparativa de la reconstrucción de un basamento respecto al original (2020).

2. Examples of the degradation of constructive elements made of *Tabaire* from the Roman Theatre of Cartagena. Above: comparison of a capital showing how the side that remained in contact with the ground after collapsing retains greater definition and relief than the side exposed to the elements for centuries (Museum of the Roman Theatre of Cartagena). Below: comparison of a reconstructed plinth with the original (2020).

magnesio y bario, utilizados incluso en formulaciones nanoestructuradas (Daniele *et al.*, 2008; Hansen *et al.*, 2003; Schnabel, 1992).

Debido a la multiplicidad de factores que influyen en la eficacia consolidante y durabilidad del producto, así como la alteración producida en las características físicas, mecánicas y químicas del sustrato, toda intervención de consolidación de un material histórico requiere de una aproximación metodológica que delibere acerca del tratamiento más adecuado en base a la especificidad de cada caso de estudio.

A pesar de que el Tabaire es un pétreo que se encuentra presente en numerosos edificios del patrimonio arquitectónico de Cartagena, se trata de un material de construcción que ha sido en general poco estudiado. Aunque existen ya algunas publicaciones, estas se enfocan sobre

of factors influencing the effectiveness and durability of the product, as well as the alteration produced in the physical, mechanical and chemical characteristics of the substrate, any intervention to consolidate historical material requires a methodological approach to assess the most appropriate treatment based on the specificity of each case. Although *Tabaire* is present in numerous buildings of Cartagena's architectural heritage, it is a construction material that has been little studied. Some publications on this topic exist, but most of them focus on its physicochemical and mineralogical characteristics (Arana Castillo *et al.*, 2003; Lanzón *et al.*, 2014) and only a few on its consolidation using lime-based products (Lanzón *et al.*, 2014, 2017). However, an analysis comparing the effectiveness of organic and inorganic materials has not been undertaken so far. The

todo a su caracterización fisicoquímica y mineralógica (Arana Castillo *et al.*, 2003; Lanzón *et al.*, 2014), y solo algunas a su consolidación con productos en base cal (Lanzón *et al.*, 2014, 2017). Pero no se ha abordado hasta ahora un análisis comparativo entre la eficacia de materiales orgánicos e inorgánicos. Tampoco respecto a la alteración estética producida tras la aplicación de tratamientos consolidantes.

Este trabajo plantea el análisis de la eficacia consolidante y la compatibilidad fisicoquímica y estética de dos productos cuyo principio de actuación es diferente: el silicato de etilo, que deposita una fase reticulada amorfa de SiO<sub>2</sub> y, por otra parte, las nanopartículas de hidróxido de calcio que, tras su carbonatación, genera CaCO<sub>3</sub>.

aesthetic alteration caused by applying consolidating treatments has not been studied either. This research proposes the analysis of the consolidating effectiveness and the physicochemical and aesthetic compatibility of two products with different principles of action: ethyl silicate, which deposits an amorphous cross-linked phase of SiO<sub>2</sub> and calcium hydroxide nanoparticles which, after carbonation, generate CaCO<sub>3</sub>.

## 2. BACKGROUND

### 2.1. The roman theatre of Cartagena

Inaugurated between 5 and 1 BC, the Roman Theatre of Cartagena corresponds to the classic type of theatre built on a hillside (Ramallo Asensio, 1992). Its longitudinal axis was 150 m long, and its perpendicular axis was about 100 m long. It consisted of semi-circular stands facing

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. El teatro romano de Cartagena

Inaugurado entre los años 5 y 1 a. C., corresponde al tipo clásico de teatro apoyado sobre una ladera (Ramallo Asensio, 1992). Su eje longitudinal alcanzaba los 150 m y el perpendicular unos 100 m. Estaba compuesto por un graderío cerrado por un monumental frente escénico tras el cual se disponía una zona ajardinada delimitada por un pórtico *–porticus post scaenam–*, mientras que en la parte opuesta de la *cavea* se desarrollaba un espacio aterrazado (fig. 1). La parte media e inferior de la *cavea* fue excavada directamente en la roca, mientras que en los flancos laterales apoyaban sobre galerías abovedadas. En los extremos oriental y occidental de la *summa cavea*, al no alcanzar el terreno la cota precisada, fue necesario construir

a monumental stage, behind which was a garden area delimited by a portico *–porticus post scaenam–*. On the opposite side of the *cavea*, there was a terraced space (fig. 1). The middle and lower part of the *cavea* was carved directly out of the rock, while the lateral flanks were supported by vaulted galleries. At the eastern and western ends of the *summa cavea*, an auxiliary structure to support the stands was built as the ground was not high enough. On the transversal axis, parallel to the stage, there were two *aditus* under a vaulted roof on which the *tribunalia* were placed. In front of the *orchestra* was the *scaena*, raised on a podium (Ramallo Asensio *et al.*, 1993; Ramallo Asensio & Moneo Vallés, 2009). *Tabaire* is present on the steps of the *summa cavea*, on the northern wall of both *aditus* and the *podium* of the *scaena* (fig. 3). During the second half



una estructura auxiliar para conformar el graderío. Sobre el eje transversal, paralelo a la escena, discurrían dos *aditus* bajo cubierta abovedada sobre la que se emplazaban los *tribunalia*. Frente a la *orchestra* se ubicaba la *scaena*, elevada sobre un pódium (Ramallo Asensio *et al.*, 1993; Ramallo Asensio & Moneo Vallés, 2009). La piedra Tabaire está presente en el graderío de la *summa cavea*, en el muro septentrional de ambos *aditus*, y en el pódium de la *scaena* (fig. 3).

Durante la segunda mitad del s. II sufrió un incendio, y a mediados del s. V los alzados del teatro fueron desmontados sistemáticamente, empleándose sus materiales para construir un mercado que se mantuvo en funcionamiento hasta inicios del s. VI. A partir de ese momento el espacio fue ocupado por viviendas, lo que favoreció su ocultación y preservación (Ramallo Asensio *et al.*,

2013). En 1988 fue redescubierto y en 2008 finalizó su recuperación. Desde entonces viene siendo sometido a un cuidadoso programa de mantenimiento para garantizar la preservación, especialmente de elementos y materiales sensibles como la arenisca de Tabaire.

## 2.2. Las canteras romanas de Cartagena

El entorno de Cartagena se caracteriza por tener una estructura geológica variada compuesta por litologías altamente consolidadas, idóneas para ser empleadas en construcción. Rocas carbonatadas como calizas, dolomías y ciertos mármoles (Cabezo Gordo) han sido utilizadas desde la Antigüedad. Estas series litológicas se ven enriquecidas con otras rocas, fundamentalmente de tipo volcánico, como las andesitas y los basaltos (Cabezo de la Viuda, Cabezo

Beaza, Cabezo de la Fraila) o los afloramientos sedimentarios de margas y areniscas (Canteras) (Antolinos Marín *et al.*, 2018; Soler Huertas *et al.*, 2014). De todos ellos destaca el yacimiento de margas y areniscas de color amarillo, conocidas como Tabaire, ubicado a 4 km de la ciudad (fig. 4). Se trata de una roca sedimentaria de tipo detrítico que está constituida por sedimentos marinos litorales y pequeños fósiles. Concretamente, es una calcarenita, es decir, una arenisca compuesta mayoritariamente de carbonato cálcico. Puede clasificarse como un conglomerado poligénico de grano grueso que presenta un elevado grado de porosidad y escasa cementación (Arana Castillo *et al.*, 2003).

El Tabaire ha sido un pétreo utilizado como material constructivo en la ciudad de Cartagena a lo largo de sus más de

of the 2nd century, the theatre caught fire. In the mid-5th century, its walls were dismantled, and its materials were used to build a market that remained in operation until the beginning of the 6th century. The space was then occupied by dwellings, favouring its concealment and preservation (Ramallo Asensio *et al.*, 2013). In 1988 it was rediscovered, and its recovery was completed in 2008. Since then, it has been the object of a careful maintenance programme to ensure its preservation, especially that of sensitive elements and materials such as the *Tabaire* sandstone.

## 2.2. The roman quarry of Cartagena

The Cartagena area has a varied geological structure made up of clearly established lithologies, ideal for use in construction. Carbonate rocks such as limestone, dolomites and certain marbles (Cabezo

Gordo) have been used since ancient times. These lithological series are enriched with other, mainly volcanic rocks, such as andesites and basalts (Cabezo de la Viuda, Cabezo Beaza, Cabezo de la Fraila) and sedimentary outcrops of marls and sandstone (Canteras) (Antolinos Marín *et al.*, 2018; Soler Huertas *et al.*, 2014).

Among them, the site of yellow marl and sandstone known as Tabaire, located 4 km outside the city, stands out (fig. 4).

This is a detrital sedimentary rock comprised of coastal marine sediment and small fossils.

Specifically, it is a calcarenite, i.e. sandstone composed mainly of calcium carbonate. It can be classified as a coarse-grained polygenic conglomerate that is highly porous and provides little cementation (Arana Castillo *et al.*, 2003). Tabaire has been used as a construction material in Cartagena for over three thousand years.

It can be found in some of the city's most significant buildings, such as the Punic Wall or the Roman Theatre, Amphitheatre and Forum. It can also be found in the Marine Arsenal and buildings constructed in the 19th century, such as the Bullring (1853) and the Spottorno House (1870) (Soler Huertas & Antolinos Marín, 2007).

## 2.3. Deterioration patterns of Tabaire

The continuous use of *Tabaire* stone from ancient times to the present allows us to gain a deeper understanding of its deterioration patterns.

The ancient Roman quarry itself, whose excavation faces have remained exposed to the action of atmospheric agents for centuries, helps to establish a parallelism between the effects of time on the stone in the quarry and the façades of buildings.

The quarry faces show the alterations

tres mil años de historia, pudiendo encontrarlo en algunos de los edificios más significativos como la muralla púnica o el teatro, anfiteatro y foro romanos. También en el Arsenal de Marina y en edificios construidos en el s. XIX, como la Plaza de Toros (1853) y la Casa Spottorno (1870) (Soler Huertas & Antolinos Marín, 2007).

### 2.3. Formas de deterioro del Tabaire

La utilización continuada de esta piedra desde época remota hasta la actualidad, de la que se conservan numerosos ejemplos, permite profundizar en el conocimiento de sus formas de deterioro. En este sentido, la existencia de antiguas canteras romanas cuyos frentes de excavación han permanecido durante siglos expuestos a la acción de los agentes atmosféricos posibilita el

typical of sedimentary rocks. Alveolisation, blistering and scaling are some of the most frequent alterations. Chromatic variations, such as biological colonisation and patinas, are also present (ICOMOS-ISCS, 2011).

The *Tabaire* stone of the theatre shows the same deterioration patterns identified in the quarry (fig. 5).

## 3. MATERIALS AND METHODS

### 3.1. Materials

The laboratory tests were carried out on two cylindrical specimens 73 mm in diameter and 50 mm in height, extracted with a Hilti 00-160E from a piece of the quarry. Several ashlar from the theatre were also tested *in situ*. Regarding the consolidating treatments used, the calcium hydroxide nanoparticle suspension was synthesised in the laboratory following the methodology described by Madrid and

establecimiento de un paralelismo entre el efecto del paso del tiempo sobre la piedra en los frentes de cantera y en las fachadas de los edificios.

El frente de cantera manifiesta las alteraciones propias de las rocas sedimentarias. Alveolización, ampollas y descamación son algunas de las alteraciones más frecuentes. Aparecen también variaciones cromáticas como colonización biológica y pátinas (ICOMOS-ISCS, 2011). La piedra Tabaire del teatro reproduce los mismos patrones de deterioro identificados en la cantera (fig. 5).

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1. Materiales

Los ensayos de laboratorio se realizaron sobre dos probetas cilíndricas de 73 mm de diámetro y 50 mm de altura extraídas con un sacatestigos Hilti 00-160E de una

Lanzón (Madrid, 2017). The  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration was 5 g/l. For the ethyl silicate-based treatment, the commercial product ESTEL 1000, an ester of orthosilic acid also known as TEOS (tetraethyl orthosilicate), was used. The main characteristics of both products are listed in Table 1. Both products were sprayed onto the test specimens with a nebuliser coupled to a laboratory compressor for uniform application (Lanzón *et al.*, 2017, 2020). They were applied in 5 coats with a 5-minute waiting time between coats. For the *in situ* study, the nanolime suspension was applied with a handheld sprayer, applying 8 coats at 5-minute intervals.

The ethyl silicate was applied by theatre maintenance technicians following the procedure described by the manufacturer, which consisted of spraying the product with a knapsack

pieza procedente de la cantera. También fueron ensayados *in situ* varios sillares del teatro. En cuanto a los tratamientos consolidantes utilizados, la suspensión de nanopartículas de hidróxido cálcico fue sintetizada en laboratorio siguiendo la metodología descrita por Madrid y Lanzón (Madrid, 2017). La concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fue de 5 g/l. Para el tratamiento a base de silicato de etilo se utilizó el producto comercial ESTEL 1000, un compuesto de ésteres etílicos del ácido silícico conocido como TEOS (tetraetil ortosilicato). Las principales características de ambos productos se encuentran recogidas en la Tabla 1. Ambos productos fueron pulverizados sobre sendas probetas con un nebulizador acoplado a un compresor de laboratorio para conseguir una deposición uniforme (Lanzón *et al.*, 2017, 2020), aplicándose en 5 manos con una espera de 5 minutos

sprayer until the material was saturated. The curing time of the applied treatments was 28 days, which was determined by the reaction time of both products. In the case of ESTEL 1000, this is the period indicated by the manufacturer in the technical data sheet. Since nanolime is not a commercial product, the carbonation time was previously studied based on the evolution of the pH. To do this, 1  $\mu\text{l}$  of the suspension was deposited with a micropipette on pH strips kept under laboratory conditions (65 %RH;  $21 \pm 1$  °C) and monitored daily. After 15 days, the pH dropped from 13 to 7.5, suggesting that the total consumption of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  through carbonation had occurred. In the case of the laboratory study, intermediate measurements were taken after 7 days to collect information about the development of the binding power of both treatments.





3



4



5

3. Muro de uno de los *aditus* ejecutado con sillares de piedra *Tabaire*. (2020)

3. Wall of one of the *aditus* built with *Tabaire* ashlar (2020).

4. Cantera de piedra *Tabaire*, Cartagena. (2020)

4. *Tabaire* stone quarry, Cartagena (2020).

5. Comparativa de formas de deterioro identificadas en la cantera (arriba) y en el teatro (abajo).

De izquierda a derecha: coloración, colonización biológica, descamación, ampollas y alveolización. (2020)

5. Comparison of deterioration identified in the quarry (top) and the theatre (bottom).

From left to right: colouration, biological colonisation, scaling, blistering and alveolisation (2020).

entre capa y capa. Para el estudio *in situ*, la suspensión de nanopartículas de cal fue aplicada con un pulverizador manual, dándose 8 manos a intervalos de 5 minutos, mientras que el silicato de etilo fue aplicado por los técnicos de mantenimiento del teatro siguiendo el procedimiento descrito por el fabricante, consistente en pulverizar el producto con mochila nebulizadora hasta saturar el material. El tiempo de curado de los tratamientos aplicados fue de 28 días. Su determinación se realizó en base al tiempo de reacción de ambos productos. En el caso del ESTEL 1000, este periodo corresponde con el indicado por el fabricante en la ficha técnica. Para las nanopartículas de cal, al no ser un producto comercial, el tiempo de carbonatación fue estudiado previamente a partir de la evolución del pH. Para ello, con la ayuda de una micropipeta

se depositó 1 µl de la suspensión sobre tiras de pH que fueron conservadas en condiciones de laboratorio (65 %HR;  $21 \pm 1$  °C) y controladas diariamente. Al cabo de 15 días, el pH descendió de 13 a 7.5, lo que sugiere que ya se había producido un consumo total de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por carbonatación. Además, en el caso del estudio en laboratorio, se realizaron mediciones intermedias a los 7 días con objeto de recopilar información acerca del desarrollo del poder consolidante de ambos tratamientos.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Microscopía óptica microscopía electrónica de barrido y tomografía de rayos X

Para analizar morfológicamente la superficie de la piedra en su estado original, así como después de aplicar los tratamientos, esta se estudió

mediante Microscopía Óptica (OM), con un microscopio digital Dino-Lite Edge equipado con LED reguladores, filtro polarizador y un objetivo de calibración para el ajuste preciso del aumento. Se obtuvieron imágenes con aumentos intermedios (65x). También se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) obteniendo imágenes de electrones retrodispersados (BSE) a mayor magnificación (500-10000x). Para ello, se utilizó un microscopio electrónico Hitachi S-3500N equipado con un analizador de rayos X de energía dispersiva XFlash 5010" de Bruker AXS Microanalysis. Asimismo, sobre una de las probetas se realizó una Tomografía de Rayos X para obtener imágenes volumétricas a través de secciones rectas ortogonales a la directriz de la pieza (Lanzón *et al.*, 2014), usando un tubo de rayos X a 120 kV

## 3.2. Methods

### 3.2.1. Optical microscopy scanning electron microscopy and X ray tomography

The surface of the stone in its original state, as well as after applying the treatments, was morphologically analysed using Optical Microscopy (OM) with a Dino-Lite Edge digital microscope equipped with LED regulators, a polarising filter and a calibrating lens to precisely adjust the magnification. Images were obtained at intermediate magnifications (65x). Scanning Electron Microscopy (SEM) was also used to obtain backscattered electron images (BSE) at higher magnification (500-10000x). For this purpose, a Hitachi S-3500N electron microscope equipped with a Bruker AXS Microanalysis XFlash 5010 energy dispersive X-ray analyser was used.

Likewise, X-ray tomography was performed on one of the specimens to obtain volumetric images through straight sections orthogonal to the piece's directrix (Lanzón *et al.*, 2014), using an X-ray tube at 120 kV and 10 W with a 3 mm aluminium filter and rotating the sample on the platform 360° with 0.3° steps.

### 3.2.2. Colourimetry

Colour tests were also carried out to measure the chromatic coordinates of the stone before and after applying the treatments. A Konica Minolta CM-700d spectrophotometer equipped with a white calibration plate, 6 mm aperture setting and 10° angle observer was used. From each sample, 5 points on the surface were measured. The data were recorded in the CIE-L\*a\*b\* system.

### 3.2.3. Peeling test and Dhore D-hardness

Peeling tests were carried out to determine the efficacy of the consolidating treatments (Drdácký & Slížková, 2015). Adhesive tape measuring 5 x 2 cm was used on treated and untreated areas (n=8). The equipment consisted of a scale ruler and a Mettler-Toledo XP56 microbalance with an accuracy of 0.000001 g. Hardness tests were conducted with a Baxlo Shore-D hardness tester equipped with a calibration device (n=10).

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. Characterisation of *Tabaire*

Optical microscopy on the stone reveals a poorly consolidated calcareous matrix with micropores, whose average diameter is 35-40



y 10 W con filtro de aluminio de 3 mm y haciendo rotar la muestra en plataforma 360° con un paso de 0.3°.

### 3.2.2. Colorimetría

Asimismo, se realizaron pruebas colorimétricas para medir las coordenadas cromáticas de la piedra antes y después de aplicar los tratamientos. Se utilizó un espectrofotómetro Konica Minolta CM-700d equipado con placa de calibración blanca, ajuste de apertura de 6 mm y observador de ángulo de 10°. De cada muestra se midieron 5 puntos de la superficie. Los datos se registraron en el sistema CIE-L\*a\*b\*.

### 3.2.3. Peeling test y dureza Shore- D

Para conocer la eficacia de los tratamientos consolidantes se realizaron ensayos de *peeling* (Drdácký & Slížková, 2015), utilizándose cintas adhesivas de 5 x 2 cm

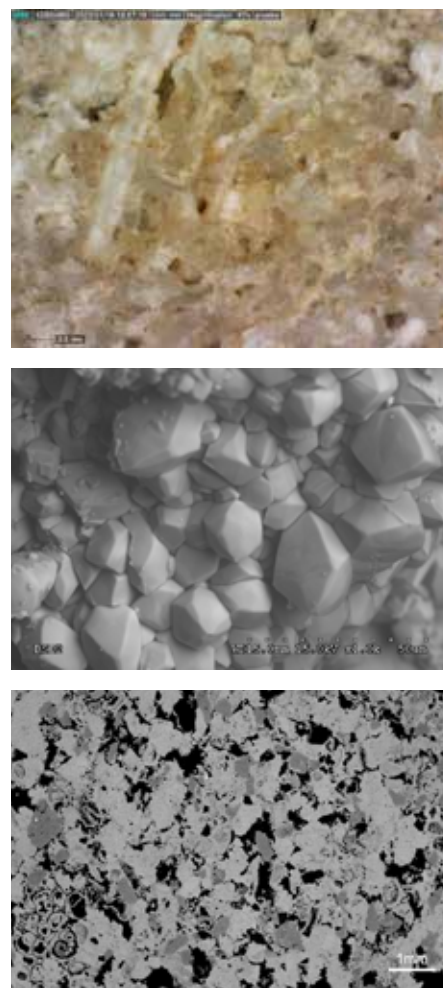
µm, sometimes exceeding 250 µm. Marine fossil remains are also present, some of which are large enough to be observed with the naked eye. Electron microscopy images provide more detailed information on the size and morphology of the grains that constitute *Tabaire*: in general, they do not exceed 40 µm, and rhomboidal shapes prevail. X-ray tomography corroborates that the same characteristics identified by microscopy on the material's surface are present in the interior. The difference between the grains of the minerals composing the stone and the marked porosity, which is around 16 % (Lanzón *et al.*, 2014) (fig. 6), can be observed. The main minerals found in *Tabaire* are calcite, quartz and dolomite, and to a lesser extent muscovite, chlorite and ankerite, as well as iron oxides, providing its

sobre zonas tratadas y sin tratar (n = 8). Los equipos utilizados consistieron en un escalímetro y una balanza Mettler-Toledo marca XP56 con una precisión de 0.000001 g. También se realizaron pruebas de dureza con un durómetro Baxlo Shore-D equipado con un dispositivo de calibración (n=10).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización del Tabaire

La observación de la piedra mediante microscopía óptica revela que presenta una matriz calcárea poco consolidada con microporos cuyo diámetro equivalente medio ronda las 35-40 µm, llegando en ocasiones a superar las 250 µm. También se detecta la presencia de restos fósiles de origen marino, algunos de los cuales son lo suficientemente grandes como para ser observados incluso a simple vista. Las imágenes de microscopía electrónica



6

6. Imágenes sobre la naturaleza y textura de la piedra *Tabaire*. Izquierda: microscopía óptica; centro: microscopía electrónica; derecha: tomografía de rayos X (en gris, granos de calcita; en negro, poros de aire; y fósiles).

6. Images of the nature and texture of *Tabaire*. Left: optical microscopy; centre: scanning electron microscopy; right: X-ray tomography (in grey, calcite grains; in black, air pores; and fossils).

Característica <i>Characteristic</i>	Nanopartículas de cal <i>Nanolime</i>	Silicato de etilo <i>Ethyl silicate</i>
Principio activo <i>Active substance</i>	Hidróxido de calcio <i>Calcium hydroxide</i>	Tetraetil ortosilicato <i>Tetraethyl orthosilicate</i>
Contenido de principio activo (%) <i>Active substance content (%)</i>	0.50	75
Disolvente <i>Solvent</i>	2-propanol	White Spirit D40
Densidad (kg/l) <i>Density (kg/l)</i>	0.79	0.98
Color <i>Colour</i>	Blanco <i>White</i>	Incoloro <i>Colourless</i>

Tabla 1. Características de los tratamientos consolidantes.  
 Table 1. Characteristics of consolidating treatments.



permiten conocer con mayor detalle el tamaño y la morfología de los granos que conforman el Tabaire: en general, no se superan las 40  $\mu\text{m}$  y prevalecen las formas romboidales. La tomografía de rayos X corrobora que las mismas características identificadas mediante microscopía en la superficie del material se dan en su interior. Puede apreciarse la diferencia entre los granos de los diferentes minerales que componen la piedra y la acusada porosidad, que se sitúa en torno al 16 % (Lanzón *et al.*, 2014) (fig. 6). Los principales minerales presentes en el Tabaire son calcita, cuarzo y dolomita, y en menor proporción moscovita, clorita y ankerita, además de óxidos de hierro, responsables de su tonalidad amarillenta. Su composición química elemental se caracteriza por altos niveles de carbono, oxígeno, calcio y silicio (Lanzón *et al.*, 2014).

yellowish hue. Its elemental chemical composition is characterised by high levels of carbon, oxygen, calcium and silicon (Lanzón *et al.*, 2014).

## 4.2. Efficacy of consolidating treatments: nanolime and ethyl silicate.

### 4.2.1. Laboratory study

After consolidating a specimen with the nanolime suspension, its surface was observed using SEM and OM after 28 days. (fig. 7) shows the variations produced. The formation of nanoparticle deposits covering pores and joints on the surface can be identified. The nanoparticles vary in size, with well-defined edges but with no characteristic shape. The porosity of the stone has decreased, and there is a greater connection between the grains in the most exposed areas.

## 4.2. Eficacia de los tratamientos consolidantes nanopartículas de cal y silicato de etilo

### 4.2.1. Estudio en laboratorio

Tras consolidar una probeta con la suspensión de nanocal, a los 28 días se observó su superficie mediante SEM y OM. En la (fig. 7) pueden verse las variaciones producidas. Se identifica la formación de depósitos de nanopartículas cubriendo poros y juntas de la superficie. Las nanopartículas presentan variedad de tamaños, con los bordes bien definidos, pero sin una forma característica. Se aprecia una disminución de la porosidad del pétreo y una mayor conexión entre los granos de las zonas más expuestas. En cambio, el análisis de la dispersión del silicato de etilo no es claramente perceptible mediante estas técnicas, pues el  $\text{SiO}_2$  formado crea un recubrimiento transparente que puede intuirse con

However, the results of the ethyl silicate dispersion are not clearly perceptible using these techniques, as the  $\text{SiO}_2$  creates a transparent coating that can be observed with OM because of its brightness and the microstructure is hardly visible with SEM. The colour change produced by the treatments was measured after 28 days. Table 2 shows the mean values and standard deviation of the parameters  $L^*$  (lightness of tone),  $a^*$  (+a indicates red, -a indicates green),  $b^*$  (+b indicates yellow, -b indicates blue),  $C^*$  (saturation-brightness) and  $h$  (hue). The values of  $\Delta L$  and  $\Delta C$  confirm that after applying both treatments, surface brightness increases, and saturation decreases. Overall, the total colour variation ( $\Delta E$ ) is more significant in the case of the lime nanoparticles. Regarding the compatibility of the visual properties of the consolidating

OM al generar algo de brillo, pero cuya microestructura es difícilmente reconocible por SEM. También a los 28 días se midió la alteración cromática producida por los tratamientos. La Tabla 2 muestra los valores medios, así como la desviación estándar, de los parámetros  $L^*$  (luminosidad),  $a^*$  (+a indica rojo, -a indica verde),  $b^*$  (+b indica amarillo, -b indica azul),  $C^*$  (saturación-brillo) y  $h$  (tono) obtenidos. Los valores de  $\Delta L$  y  $\Delta C$  confirman que tras la aplicación de ambos tratamientos se produce un incremento de la luminosidad superficial con la correspondiente disminución de la saturación. En términos globales, la variación total de color ( $\Delta E$ ) es superior en el caso de las nanopartículas de cal. En lo que respecta a la compatibilidad de las propiedades visuales de los tratamientos consolidantes, según el criterio formulado por Rodrigues &

treatments, according to the criterion formulated by Rodrigues & Grossi (2007) ( $\Delta E < 3$ , not visible to the human eye;  $3 \leq \Delta E \leq 5$ , subtly visible to the human eye;  $\Delta E > 5$ , clearly visible to the human eye), the aesthetic alteration produced by the ethyl silicate treatment is practically invisible to the naked eye, whereas, in the case of the nanolime, there is a clear difference in colour before and after the treatment

To evaluate the consolidating power of the treatments, peeling and Shore-D hardness tests were conducted on the specimens (fig. 8). After analysing the peeling test data obtained at 7 and 28 days, progressive improvement of the surface consolidation with lime nanoparticles was observed. Over time, the development of calcium hydroxide carbonation improved surface grain cohesion, which explains why at 7 days,

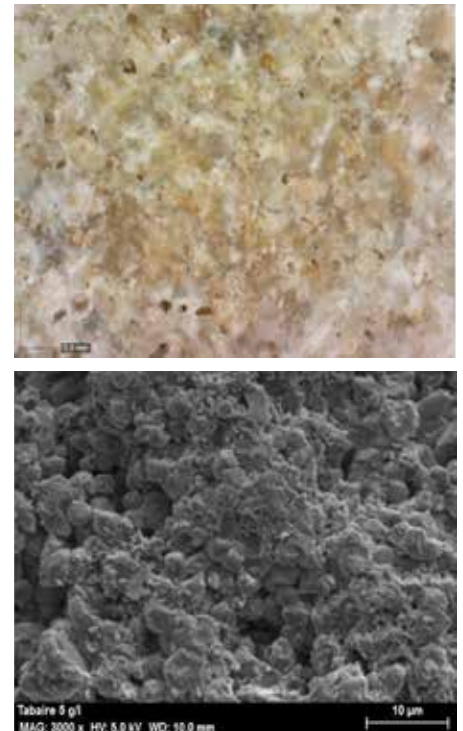
Grossi (2007) ( $\Delta E < 3$ , inapreciable por el ojo humano;  $3 \leq \Delta E \leq 5$ , apreciable por el ojo humano de forma sutil;  $\Delta E > 5$ , apreciable claramente por el ojo humano), la alteración estética producida por el silicato de etilo es prácticamente imperceptible a simple vista, mientras que en el caso de la nanocal se produce una diferencia clara entre el color previo y posterior al tratamiento.

Para evaluar el poder consolidante de los tratamientos se realizaron ensayos de *peeling* y dureza Shore-D en las probetas (fig. 8). Tras analizar los datos de *peeling test* obtenidos a los 7 y 28 días se aprecia una mejora progresiva de la consolidación superficial mediante NPs de cal. Con el paso del tiempo, el desarrollo de la carbonatación del hidróxido de calcio mejora la cohesión de los granos de la superficie, lo que explicaría que a los 7 días los ensayos presenten una dispersión

mayor que a los 28 días. Los resultados obtenidos con silicato de etilo también reflejan una mejora; además, a los 7 y 28 días tienen el mismo valor en sus intervalos de confianza y sus medias son muy similares. Esto indica que, a diferencia de la nanocal, en el silicato de etilo no hay un desarrollo progresivo de la consolidación, o que al menos este se completa antes de los 7 días. Según el fabricante, el tiempo aproximado de reacción del ESTEL 1000 es de 28 días en exposición a unos valores de temperatura ambiente de 20 °C y de humedad relativa del 40-50 %. La mayor velocidad de reacción detectada puede justificarse por el hecho de que el producto endurece por hidrólisis del silicato tras la evaporación del disolvente, pudiendo variar los tiempos de secado en función de las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa, viento) y la cantidad

the tests show a higher dispersion than at 28 days. The results obtained with ethyl silicate also show an improvement. Moreover, at 7 and 28 days, they have the same confidence interval values, and their means are very similar. This indicates that, in contrast to nanolime, there is no progressive development of consolidation with ethyl silicate, or the consolidation was completed during the first 7 days. According to the manufacturer, the approximate reaction time of ESTEL 1000 is 28 days when exposed to ambient temperatures of 20 °C and relative humidity of 40-50 %. The higher reaction rate detected can be explained by the fact that the product hardens through silicate hydrolysis after the solvent has evaporated, so drying times vary according to environmental conditions (temperature, relative humidity, wind) and the amount of

product applied. In comparative terms, the value of the consolidating efficiency of the lime nanoparticles is 69 %, similar to the 66 % reported by Lanzón *et al.* (2017) and slightly higher than the 61 % provided by ethyl silicate. The Shore-D hardness test also shows the consolidating action of the treatments, obtaining values of  $58.40 \pm 3.20$  ud for the lime nanoparticles, slightly higher than the  $55.70 \pm 3.33$  ud corresponding to the control and  $60.30 \pm 2.36$  ud for the ethyl silicate compared to  $55.20 \pm 3.82$  ud for the untreated substrate. From the comparative analysis of the Shore-D hardness, we detect that although both treatments work well, the improvement produced with ethyl silicate is almost double that achieved with lime nanoparticles. This is because, in the case of ethyl silicate, the deposition of cross-linked SiO<sub>2</sub>



7

7. Superficie de *Tabaire* consolidada con NPs de cal 5 g/l. Izquierda: imagen de microscopía óptica (OM) a 67 aumentos; derecha: imagen de microscopía electrónica (SEM) a 3000 aumentos.

7. *Tabaire* surface consolidated with 5 g/l lime NPs. Left: optical microscopy (OM) image at 67x magnification; right: scanning electron microscopy (SEM) image at 3000x magnification.

de producto aplicada. En términos comparativos, el valor de la eficiencia de consolidación de las nanopartículas de cal es de un 69 %, similar al 66 % reportado por Lanzón *et al.* (2017), y algo superior al 61 % proporcionado por el silicato de etilo.

El ensayo de dureza Shore-D refleja igualmente la acción consolidante de los tratamientos, obteniéndose en las nanopartículas de cal valores de 58.40 ±3.20 ud, ligeramente superiores a los 55.70 ±3.33 ud correspondientes al control, y en el silicato de etilo de 60.30 ±2.36 ud con respecto a los 55.20 ±3.82 ud del sustrato sin tratar. Del análisis comparativo de la dureza Shore-D se detecta que, aunque ambos tratamientos funcionan bien, la mejora producida por el silicato de etilo casi duplica a la alcanzada con nanopartículas de cal. Esto se debe a que en el caso del silicato de

etilo la deposición de SiO<sub>2</sub> reticulada es más continua y el film es rígido, lo que tiene la ventaja de endurecer un poco más la superficie, pero la desventaja de ser más proclive a fisuración por dilatación y contracción. En el caso de las NPs de cal la deposición del consolidante es más discreta y desde luego el producto formado químicamente se parece mucho más al sustrato.

#### 4.2.2. Estudio *in situ*

Los estudios de laboratorio se complementaron con la aplicación en el propio teatro de ambos productos. Cada uno de ellos fue aplicado sobre dos zonas diferentes, realizándose posteriormente *peeling test* (fig. 9). En este caso, no se realizaron ensayos de dureza superficial Shore-D, para evitar actuar y presionar con el indentador del durómetro en piezas originales. Además,

is more continuous, and the film is rigid, which has the advantage of hardening the surface a little more, but the disadvantage of being more prone to cracking due to expansion and contraction. In the case of the calcium hydroxide nanoparticles, the deposition of the binder is more subtle, and the chemically formed product is much more similar to the substrate.

#### 4.2.2. *In situ* study

In addition to the laboratory studies, both products were applied in the theatre. Each was applied on two different areas, and peeling tests were subsequently carried out (fig. 9). In this case, Shore-D surface hardness tests were not conducted to avoid using the indenter of the hardness tester on original

pieces. In addition, practically no completely flat ashlars were found on which to rest the hardness tester, which increased the uncertainty of the test. We can see that the consolidating efficiency is positive in all cases. For lime nanoparticles, the values range between 60 and 88 %, while for ethyl silicate, they vary between 45 and 88 %. This variability is attributable to the heterogeneity of the substrate. Overall, the efficiency of lime nanoparticles is 74 %, while the efficiency of ethyl silicate is 66 %. Comparing the results obtained *in situ* with those obtained in the laboratory shows that in both cases, the consolidating efficiency of nanolime is slightly higher than that of ethyl silicate, with a difference of 8 %.

se comprobó que prácticamente no había sillares completamente planos sobre los que apoyar el durómetro, lo que aumenta la incertidumbre del ensayo. Puede observarse que la eficiencia de consolidación es positiva en todos los puntos analizados. En las nanopartículas de cal los valores oscilan en un rango de entre 60 y 88 %, mientras que en el silicato de etilo varían entre 45 y 88 %. Esta variabilidad es atribuible a la heterogeneidad del sustrato. En términos globales, la eficacia de las nanopartículas de cal es de un 74 %, siendo de un 66 % en el silicato de etilo. La confrontación de resultados obtenidos *in situ* con los obtenidos en laboratorio evidencia que en ambos casos la eficiencia de consolidación de la nanocal es ligeramente superior a la del silicato de etilo, con una diferencia al alza de un 8 %.

## 5. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the research:

- *Tabaire* is a very porous and poorly cemented calcarenitic sandstone, which makes it easily degradable. Consolidating treatments are therefore necessary.
- Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles are physicochemically compatible with *Tabaire* since when they combine with CO<sub>2</sub>, they generate CaCO<sub>3</sub>, which is the main component of the stone.
- The stone is mainly composed of carbonates and contains a minor fraction of quartz and silicoaluminates. The ethyl silicate treatment is effective but dissimilar to the substrate, as it deposits an amorphous SiO<sub>2</sub> material whose rate and form of alteration differ from that of the stone.
- The distribution of nanolime is not homogeneous but accumulated in weak




## 5. CONCLUSIONES

De la investigación realizada pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Tabaire es una arenisca calcarenítica muy porosa y poco cementada, factores que la hacen fácilmente degradable, obligando a aplicar tratamientos para su consolidación.
- Las nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presentan una alta compatibilidad físicoquímica con el Tabaire, pues al combinarse con el  $\text{CO}_2$  generan  $\text{CaCO}_3$ , que es el componente mayoritario de la piedra.
- La piedra se compone básicamente de carbonatos y contiene una fracción minoritaria de cuarzo y silicoaluminatos. El tratamiento de silicato de etilo es eficaz, pero no existe similitud entre sustrato y tratamiento, pues deposita una fase amorfa de  $\text{SiO}_2$  cuya velocidad y forma de

alteración es diferente a la de la piedra.

- La distribución de la nanocal no es homogénea, sino que se acumula en los puntos débiles como son los poros y grietas y afecta sobre todo a la luminosidad del material.
- La nanocal proporciona un efecto de consolidación similar al silicato de etilo. No obstante, el tratamiento presenta gran eficacia si se tiene en cuenta que la concentración de principio activo usado ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) es claramente inferior a la del silicato de etilo comercial.
- Tanto el tratamiento de silicato de etilo como el de nanocal producen cierta variación de color. Si bien, mientras que en el primero esta diferencia es sutil al ojo humano y por tanto tolerable, en el segundo es más acusada, lo que supone un factor limitante de cara a la compatibilidad estética. No obstante,


en el caso de la piedra Tabaire, debido a su heterogeneidad y a la presencia en su superficie de partículas de color blanco, la alteración estética provocada por la nanocal es poco perceptible a simple vista. 

points, such as pores and cracks, and may have remarkable tone-lightening effects.

- Nanolime provides a consolidating effect similar to ethyl silicate.

However, the treatment is highly effective considering that the concentration of its active substance ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) is lower than that of commercial ethyl silicate.

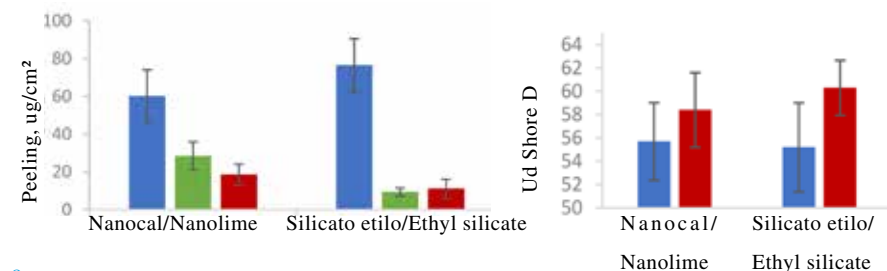
- Both the ethyl silicate treatment and the nanolime treatments produce some colour variation.

While in the former, this difference is barely visible to the naked eye and, therefore, tolerable, it is more pronounced in the latter, which is a limiting factor in terms of aesthetic compatibility. However, in the case of *Tabaire*, due to its heterogeneity and the white particles on its surface, the aesthetic alteration caused by nanolime is hardly noticeable. 

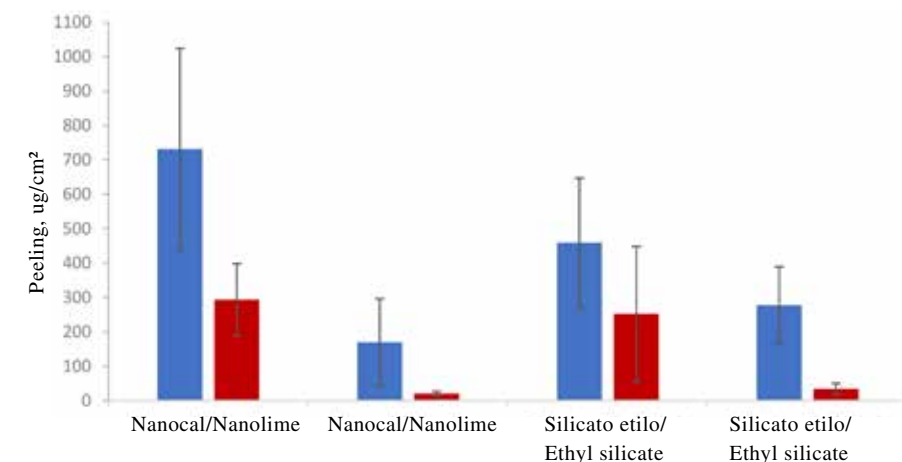
	L*	a*	b*	C*	h	$\Delta L$	$\Delta E$	$\Delta C$
NPs $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Control	72.63 $\pm$ 1.3	8.17 $\pm$ 0.26	26.02 $\pm$ 0.94	27.28 $\pm$ 0.96	72.56 $\pm$ 0.38	-	-	-
NPs $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 g/l 28 días Nanolime 5 g/l 28 days	76.14 $\pm$ 0.33	6.08 $\pm$ 0.11	19.79 $\pm$ 0.6	20.71 $\pm$ 0.61	72.93 $\pm$ 0.26	3.51	7.45	-6.57
Silicato etilo Control Ethyl silicate Control	72.8 $\pm$ 0.79	8.9 $\pm$ 0.5	25.83 $\pm$ 0.8	27.33 $\pm$ 0.83	70.99 $\pm$ 0.93	-	-	-
Silicato etilo 28 días Ethyl silicate 28 days	76.33 $\pm$ 0.77	6.86 $\pm$ 0.33	23.01 $\pm$ 0.95	24.01 $\pm$ 0.98	73.39 $\pm$ 0.45	3.53	4.96	-3.32

Tabla 2. Alteración cromática provocada por los tratamientos consolidantes.

Table 2. Chromatic alteration caused by consolidating treatments.



8



9

8. Izquierda: resultados de *peeling test* en laboratorio. Derecha: resultados dureza Shore-D. Azul: Control; verde: a los 7 días; rojo: a los 28 días.

8. Left: peeling test results in the laboratory. Right: Shore-D hardness results. Blue: Control, Green at 7 days, Red at 28 days.

9. Resultados de *peeling test* en Teatro romano. Azul: Control; rojo: a los 28 días. (Autores)

9. Results of the peeling test in the Roman Theatre. Blue: Control, Red: at 28 days.

#### NOTA / NOTE

Salvo indicación contraria, todas las fotos del artículo pertenecen a sus autores / Unless otherwise indicated, all images in this article belong to their authors

#### BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

Antolinos Marín, J. A., Noguera Celdrán, J. M., & Soler Huertas, B. (2018). La actividad extractiva en las canteras del entorno de Carthago Nova. In A. Gutiérrez García-Moreno & P. Rouillard (eds.), *Lapidum natura restat. Carrières antiques de la péninsule Ibérique dans leur contexte (chronologie, techniques et organisation de l'exploitation)* (pp. 37–48). Institut Català d'Arqueologia Clàssica, Casa de Velázquez.

Arana Castillo, R., Mancheño Jiménez, M. Á., Manteca Martínez, J. I., Rodríguez Estrella, T., Rodríguez Martínez-Conde, J. Á., & Serrano, F. (2003). Las canteras de Roca Tabaire de Canteras (Cartagena, Murcia). Contexto geológico e importancia como patrimonio geológico y minero. En *Patrimonio Geológico y Minero y Desarrollo Regional* (pp. 75–85). Instituto Geológico y Minero de España.

Daniele, V., Taglieri, G., & Quaresima, R. (2008). The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process. *Journal of Cultural Heritage*, 9 (3), 294–301. <https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2007.10.007>

Doehne, E. Ferguson, & Price, Clifford A. (2010). *Stone conservation: an overview of current research*. Getty Conservation Institute.

Drdáccký, M., & Slížková, Z. (2015). In situ peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic plaster and render surfaces. *Studies in Conservation*, 60 (2), 121–130. <https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000116>

- Hammecker, C., Esbert Alemany, R. M., & Jeannette, D. (1992). Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment. In J. Rodrigues Delgado, F. Henriques, & F. Jeremias Telmo (eds.), *Proceedings of the Seventh International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (pp. 1053–1062). Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E. S., Price, C., de Tagle, A., Teutonico, J. M., & Weiss, N. (2003). A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Studies in Conservation*, 48 (sup. 1), 13–25. <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.Supplement-1.13>
- ICOMOS-ISCS (2011). *Illustrated glossary on stone deterioration patterns - Glosario ilustrado de formas de deterioro de la piedra*. ICOMOS International Scientific Committee for Stone (ISCS).
- Lanzón, M., Cnudde, V., de Kock, T., Dewanckele, J., & Piñero, A. (2014). X-ray tomography and chemical-physical study of a calcarenite extracted from a Roman quarry in Cartagena (Spain). *Engineering Geology*, 171, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.12.007>
- Lanzón, M., Madrid, J. A., Martínez-Arredondo, A., & Mónaco, S. (2017). Use of diluted Ca(OH)<sub>2</sub> suspensions and their transformation into nanostructured CaCO<sub>3</sub> coatings: A case study in strengthening heritage materials (stucco, adobe and stone). *Applied Surface Science*, 424, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.248>
- Lanzón, M., Stefano, V. de, Gaitán, J. C. M., Cardiel, I. B., & Gutiérrez-Carrillo, M. L. (2020). Characterisation of earthen walls in the Generalife (Alhambra): Microstructural and physical changes induced by deposition of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles in original and reconstructed samples. *Construction and Building Materials*, 232, 117202. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117202>
- Madrid, J. A. (2017). *Synthesis and morphological examination of high-purity Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles suitable to consolidate porous surfaces* [Universidad Politécnica de Cartagena]. <https://doi.org/https://doi.org/10.31428/10317/6035>
- Ramallo Asensio, S. F. (1992). Inscripciones honoríficas del teatro de Carthago Nova. *Archivo Español de Arqueología*, 65, 165–166. <http://aespa.revistas.csic.es/index.php/aespa>
- Ramallo Asensio, S. F., & Moneo Vallés, J. R. (2009). *Teatro Romano de Cartagena*. Fundación Cajamurcia.
- Ramallo Asensio, S. F., Ruiz Valderas, E., Murcia Muñoz, A. J., & Guillermo Martínez, M. (2013). Aproximación a las fases de ocupación de Cartagena a partir del registro arqueológico obtenido en las intervenciones del teatro romano: breve síntesis de su evolución urbana. *Anales de Prehistoria y Arqueología*, 29, 23–56.
- Ramallo Asensio, S. F., San Martín Moro, P. A., & Ruiz Valderas, E. (1993). Teatro romano de Cartagena. Una aproximación preliminar. *Cuadernos de Arquitectura Romana*, 2, 51–92.
- Rodrigues, J. D., & Grossi, A. (2007). Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage*, 8 (1), 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.007>
- Schnabel, L. (1992). Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation method. In J. Delgado Rodrigues, F. Henriques, & F. T. Jeremias (eds.), *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (pp. 1063–1072).
- Soler Huertas, B., & Antolinos Marín, J. A. (2007). La arenisca en la arquitectura romana de Carthago Nova. Aspectos jurídicos y económicos. *Verdolay*, 10, 109–146.
- Soler Huertas, B., Antolinos Marín, J. A., Noguera Celdrán, J. M., & Alías Linares, A. (2014). Producción, aprovisionamiento y empleo de materiales constructivos en Carthago Nova. In J. C. Bonetto & A. Stefano y Pizzo (eds.), *Arqueología de la construcción IV: las canteras en el mundo antiguo: sistemas de explotación y procesos productivos (Padova, 22-24 noviembre 2012)* (pp. 285–310). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Tarasov, V. I. (2001). New colloid silicate solutions for restoration and conservation of stone facades. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74 (12), 1985–1989.