



TRABAJO FIN DE MÁSTER
MASTER-AMAIERAKO LANA
FINAL MASTER'S DISSERTATION

Química Analítica en el Paisaje: Validación y optimización de un método de análisis de sales solubles en los estratos de Pompeya

David Cristobal

2018/2019

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



Autorización del director/a para la presentación del Trabajo fin de máster

La Dra. Nagore Prieto Taboada profesora del máster “Gestión del Paisaje. Patrimonio, territorio y ciudad” autoriza la presentación del Trabajo fin de máster titulado:

Química Analítica en el Paisaje: Validación y optimización de un método de análisis de sales solubles en los estratos de Pompeya, que ha sido realizado por David Cristóbal Gómez bajo su dirección.

En Leioa, a 20 de junio de 2019

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PROYECTOS TRANSDISCIPLINARES	3
1.2. ANÁLISIS QUÍMICOS APLICADOS AL PATRIMONIO	8
1.3. VALIDACIÓN DE INSTRUMENTAL Y MEJORA DE MÉTODOS ANALÍTICOS	12
1.3.1. Selectividad	12
1.3.2. Linealidad	12
1.3.3. Sensibilidad	13
1.3.4. Límites de detección y cuantificación.	14
1.3.5. Exactitud	15
1.3.6. Precisión	15
2. OBJETIVOS	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. MUESTREO Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS	19
3.2. REACTIVOS	23
3.3. INSTRUMENTACIÓN	23
3.4. TRABAJO DE LABORATORIO	26
3.4.1. Validación del 930 Compact IC Flex dual y 888 Titrand o	26
3.4.2. Mejora del método de extracción de sales solubles	27
3.4.3. Tratamiento de muestras	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1. VALIDACIÓN DE 930 Compact IC Flex dual	31
4.2. VALIDACIÓN DEL 888 TRITANDO	36
4.3. MEJORA DEL MÉTODO ANALÍTICO OPTIMIZADO	38
4.4. ANÁLISIS DE LOS ESTRATOS DE POMPEYA	40
5. CONCLUSIONES	47
6. BIBLIOGRAFÍA	49

1. INTRODUCCIÓN

Hasta mediados del siglo XX pocos paisajes estaban valorados por la visión holística que estos ofrecían de sí. El territorio se juzgaba en función del valor económico que éste podía aportar: minas, canteras, pesca, caza... y su valor paisajístico era muy bajo.¹ Pero a finales del siglo XX y principios del XXI, con los avances en movilidad, el turismo aumentó de forma considerable y, de esta forma, todas las zonas que ofrecían paisajes especiales o llamativos comenzaron a masificarse.² El fenómeno estalló a tal escala que los lugares que albergaban espacios atractivos, por muy pequeños que fuesen, eran explotados. Claro ejemplo de ello, actualmente son, San Juan de Gaztelugatxe (Vizcaya) (Figura 1) o los Lagos de Covadonga (Asturias) (Figura 2) y extrapolado a nivel internacional, el Everest (Nepal-China).³



Figura 1: A la izquierda, fotografía tomada de las escaleras del bien patrimonial de San Juan de Gaztelugatxe (Vizcaya) y a la derecha ejemplo de la masificación actual (Fuente: <https://turismovasco.com>).



Figura 2: A la izquierda fotografía de uno de Los Lagos de Covadonga (Asturias) y a la derecha detalle de la masificación turística por la que se restringió el acceso en automóvil en 2005 (Fuente: <https://guiadeasturias.com>).

Con el fin de salvaguardar y promover los ideales y principios del patrimonio común, los Estado Miembros de Europa se reunieron en el año 2000 en Florencia. Al final, como acuerdo de este congreso se definió el paisaje como: *“cualquier parte del territorio tal y como lo percibe la población, cuyo carácter sea el resultado de la acción y la interacción de factores naturales y/o antrópicos”*.⁴

Basándose en la definición de paisaje, todos los lugares del territorio empezaron a ganar valor. Tanto el paisaje natural como el cultural. Así, se comenzó a dotar de protección al patrimonio construido reciente, al cual, previamente, no se le había dado valor cultural o histórico. Entre estos lugares destacan los restos de la minería del norte de España situados en la zona minera de Vizcaya (Poblado Minero de La Arboleda) (Figura 3-izquierda), o las fábricas de la industrialización vasca (Altos Hornos de Vizcaya) (Figura 3-derecha).⁵ También adquirieron importancia los escenarios de la guerra civil española como es el caso de Belchite.⁶



Figura 3: A la izquierda fotografía de los restos aun en pie del poblado minero de La Arboleda (Vizcaya). A la derecha restos de Los Altos Hornos de Vizcaya, situados en la margen izquierda de la ría de Bilbao (Fuentes: <http://www.euskadi.eus> y <https://blogs.eitb.eus>).

Pero lo más destacable en torno a esta definición de paisaje es la variedad de disciplinas mediante las que se alcanzó, es decir, siendo el paisaje una idea tan amplia no se podía estudiar desde un único punto de vista, si no que era necesario una suma transversal de áreas del conocimiento para abordarlo correctamente.⁷ Es por ello que el trabajo transdisciplinar, previamente descartado o poco utilizado, empezó a convertirse en la manera lógica y necesaria de abordar problemas relacionados con el patrimonio y paisaje. Cambio que se pudo observar también a nivel académico, donde se empezó a gestionar el paisaje desde diferentes disciplinas. Por ejemplo, en la Universidad del País

Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) se crearon grupos de trabajo y proyectos específicos transdisciplinares e incluso un máster “Gestión de Paisaje. Patrimonio, Territorio y Ciudad” para fomentar el aprendizaje de futuros trabajadores con esta nueva visión.⁷

1.1. PROYECTOS TRANSDISCIPLINARES

Gracias a este cambio de paradigma, tanto arqueólogos, como geólogos, químicos, etc. se han unido consiguiendo mejores resultados en múltiples proyectos y dando pie a investigaciones más complejas y exhaustivas. Un ejemplo evidente de esta unión es el caso del proyecto para la puesta en valor de las Galerías de Punta Begoña de la UPV/EHU.⁸⁻¹⁰

Las Galerías de Punta Begoña conforman un paisaje cultural, que marcó una era en la construcción a escala nacional ya que fue el primer edificio privado en integrar el acero armado en sus cimientos.¹¹ Visto la importancia de este lugar para la historia contemporánea de España, este proyecto se ha abordado mediante una colaboración totalmente transversal entre múltiples disciplinas. Hidrogeólogos, arqueólogos, químicos, restauradores, arquitectos, periodistas, etc. trabajan de forma conjunta para lograr un solo objetivo: poner en valor este espacio patrimonial.

A nivel internacional, esta metodología también ha seguido la misma evolución por lo que a la hora de estudiar paisajes culturales como naturales se ha empezado a trabajar de forma transdisciplinar. El ejemplo más evidente y conocido a nivel mundial pueden ser los trabajos realizados en el Parque Arqueológico de Pompeya.

La ciudad antigua de Pompeya es uno de los paisajes históricos más relevantes de la historia (después del nacimiento de Cristo), ya que, debido a la erupción del Vesubio en el año 79 d.C, se ha conservado el mayor vestigio de la cultura romana que existe hasta la fecha (Figura 4).¹²

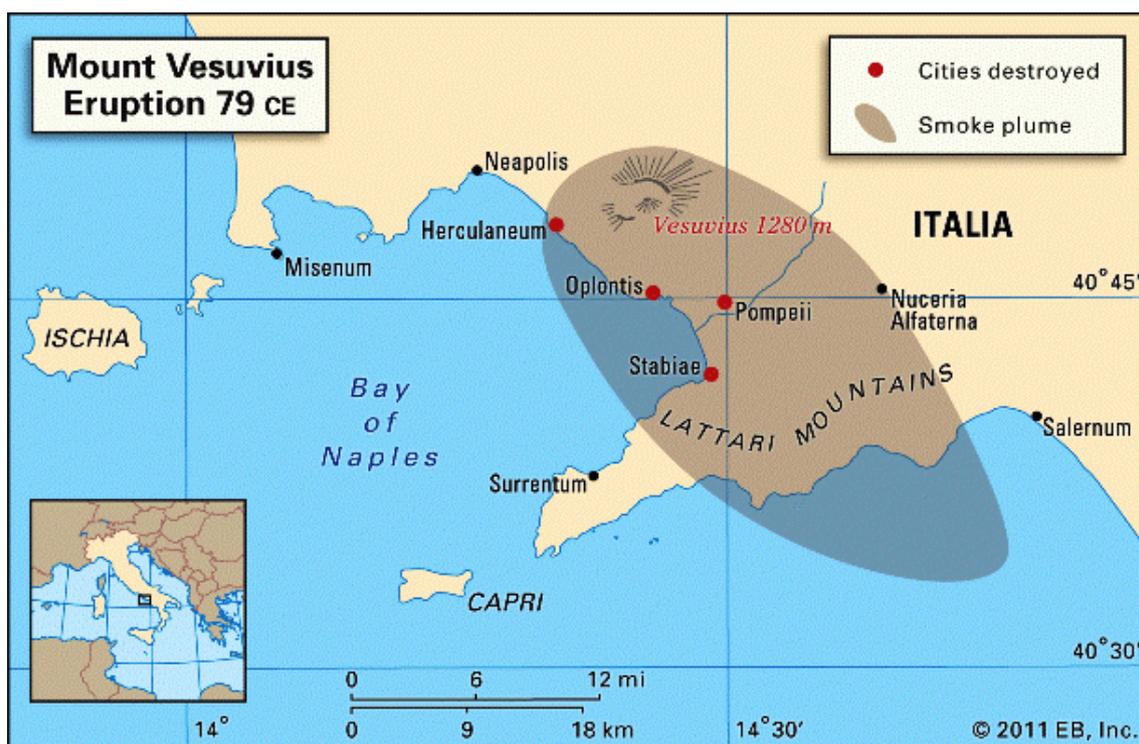


Figura 4: Situación geográfica del Parque Arqueológico de Pompeya, situada en la provincia de Nápoles (Italia) y representación de la afección de la erupción del monte Vesubio. (Fuente: <https://destinoinfinito.com>).

Se trataba de una ciudad que se encontraba al sur de Italia, al sur del monte Vesubio (Figura 5), situada encima de una placa tectónica y contigua a la ciudad actual.¹³ En el siglo IV a.C. este lugar fue conquistado por los romanos y fue utilizado como ciudad por su situación geográfica, ya que estaba en una posición estratégica desde la cual se podían controlar carreteras, el río y el tráfico marino. Aun así, poco duró en manos romanas, ya que tras un terremoto (62 d.C.) y la erupción del volcán Vesubio (79 d.C.), la ciudad quedó enterrada por completo quedando congelada en el tiempo, hasta que las labores de excavación (s. XVIII) la sacaron nuevamente a la luz en un estado de conservación excepcional.¹⁴

El valor del hallazgo está fuertemente ligado a la erupción sufrida, ya que fue lo que permitió su conservación. Esta erupción, inicialmente fechada el 24 de agosto del 79 d.C. (aunque hallazgos recientes datan la erupción en octubre de ese mismo año)¹⁵ fue causada por el monte Vesubio, el cual sufrió una de las erupciones más importantes de la historia. Se trató de una erupción inicialmente pliniana, donde el magma se descargó con mucha energía y esto provocó columnas inmensas de ceniza, que se expandieron cientos de kilómetros.¹⁶



Figura 5: Fotografía tomada desde Pompeya al monte Vesubio, el cual en el año 79 d.C. entró en erupción enterrando la ciudad por completo. (Fuente: <http://revistatarantula.com>).

La catástrofe se puede dividir en dos fases: una pliniana y otra fase de avalancha brillante.¹⁷ En la primera fase hubo una leve erupción freatomagmática, a causa de la interacción entre el magma del volcán y el agua, esta se evaporó y se expandió mientras el magma se enfriaba y fragmentaba provocando una fuerte explosión, lo que dio paso a una enorme nube de ceniza (Figura 6-arriba) sobrepasando los 30 km de altura.¹⁸ Seguido de esto y debido a las repetidas erupciones producidas, comenzó la lluvia de piedra pómez, que fue resultado de un enfriamiento muy rápido del magma con descompresión de los gases confinados en su interior, generando burbujas que se solidificaban dentro de la matriz y dando paso a la creación de piedras muy porosas (lapilli).¹⁹ Sin embargo, la expulsión de este material no fue siempre homogénea, variando la composición de la piedra pómez desprendida, pasando del blanco en un primer momento a una roca grisácea, lo que supuso un cambio en la química de estos compuestos. Esta fase supuso para la ciudad el derrumbe de algunos tejados, incendios, etc (Figura 6-abajo).²⁰



Figura 6: Arriba, representación donde se muestra la lluvia de ceniza cayendo en Pompeya. Abajo, representación de la destrucción que creó la erupción del volcán tras entrar en erupción (primera fase). (Fuente: <https://www.nationalgeographic.com.es/>).

Horas más tarde, comenzó la segunda fase, en la cual la nube de ceniza desprendida en un primer momento no pudo mantenerse más tiempo en el aire y comenzó a caer sobre los laterales del volcán provocando un flujo piroclástico (mezcla de gases del volcán, fragmentos de roca volcánica y aire) con una temperatura próxima a los 400°C, que al entrar en la ciudad la sepultó entera provocando la muerte instantánea de los pobladores (Figura 7).²¹



Figura 7: Restos encontrados en el Parque Arqueológico de Pompeya en forma de rellenos de yeso que muestran las posiciones de las personas en el momento de su muerte, encontradas después de 15 siglos de enterramiento. (Fuente: <https://www.publinews.gt/>).

A pesar de lo devastador de la erupción, gracias a las capas de ceniza y lapilli, se generaron los distintos estratos del suelo, que conservaron la ciudad durante más de mil años, hasta que en el siglo XVI dieron con ella. A pesar de esto, no se dio paso a excavaciones hasta el XVIII.²² Gracias a la excavación, se ha podido estudiar la pintura y arquitectura de la civilización romana, así como su tecnología. Aunque el desenterramiento también supuso un grave problema para el propio hallazgo, comenzando a desarrollarse procesos de degradación en los materiales de los edificios, obras pictóricas y demás descubrimientos hasta ese momento perfectamente conservados. Además del propio desenterramiento, la contaminación producida por las industrias de Nápoles, las cuales presentan una gran concentración de gases ácidos contaminantes como pueden ser CO_2 , SO_x y NO_x , entre otros, está acelerando la degradación de la ciudad arqueológica.^{23,24,25}

En este sentido, uno de los problemas más importantes a los que se enfrenta la excavación es el de las eflorescencias salinas (Figura 8). Las sales pueden ser introducidas y/o transportadas por la lluvia, por el agua proveniente de la tierra, por la contaminación atmosférica, etc. Estas se mueven por los distintos materiales por capilaridad, hasta que

se evapora el agua y se cristalizan las sales generando tensiones y pérdida de material por solubilización de este y/o ruptura. Además, este problema se ve agravado por el hecho de que una gran parte de las pinturas murales se encuentran al aire libre, sin protección frente a la lluvia y a los gases contaminantes presentes en la zona, promoviendo las eflorescencias de carbonatos, nitratos y sulfatos, que además, sirven como indicadores de la degradación.²⁶



Figura 8: Ejemplo de las eflorescencias salinas encontrada sobre frescos de las casas del Parque Arqueológico de Pompeya (Italia). (Fuente: <http://kepacaastro.blogspot.com/>).

Es por ello que para detectar estos problemas es de vital importancia, la realización de los análisis químicos que determinen estas afecciones para corregirlas cuanto antes y dar pie a la correcta restauración de los elementos patrimoniales.

1.2. ANÁLISIS QUÍMICOS APLICADOS AL PATRIMONIO

En aras de evitar y detectar las distintas afecciones producidas por los contaminantes se pueden usar distintas técnicas analíticas, pero a la hora de cuantificar las más habituales son las técnicas destructivas, es decir, las que requieren de la destrucción de la muestra para su posterior análisis.

Entre estas técnicas utilizadas en el análisis elemental del patrimonio cultural y paisaje, y en especial, para el análisis de metales destacan la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP/MS)²⁷, la Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)²⁸ y técnicas similares.²⁹ Aparte de los análisis elementales, en los últimos años, se han desarrollado mucho las técnicas moleculares para medir a nivel traza y ultratrazas. Por ello, se ha promovido el uso de técnicas moleculares como la cromatografía en la cual destacan dos tipos: líquida y de gases.

La Cromatografía de Gases Acoplada al Espectrómetro de Masas (GC/MS) es la más utilizada para analizar compuestos volátiles, como disolventes³⁰, aunque la preparativa de la muestra, a menudo resulta costosa. La Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)³¹ se usa en especial para análisis de compuestos orgánicos como aglutinantes y colorantes.³² Pero desde hace unos años, la empresa *Metrohm* ha desarrollado una adaptación a la cromatografía líquida específica para análisis de iones, la cromatografía iónica, por lo que se ha visto en ella la opción ideal para el análisis de las sales solubles (nitratos, sulfatos, sodio, calcio, etc.) en el ámbito patrimonial.

La cromatografía es esencialmente un método de separación en el que los analitos se distribuyen entre dos fases, una estacionaria y otra móvil, la cual atraviesa la primera. El proceso cromatográfico se da como resultado de repetidos procesos de competencia del analito entre la fase móvil y la fase estacionaria, produciéndose la separación (Figura 9). En las técnicas cromatográficas hay distintos mecanismos de separación: adsorción, separación, reparto, etc. pero la más usada para la separación de iones es la de intercambio iónico. Aun así, es importante mencionar que la cromatografía solo es un método de separación, por lo que al final de toda columna se encuentra un detector para poder determinar la señal de los analitos.³³

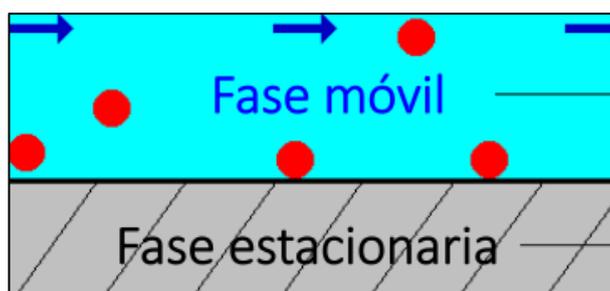


Figura 9: Representación que muestra la fase móvil atravesando la fase estacionaria y como los analitos (círculo rojo) se van reteniendo o movilizando según la afinidad. (Fuente: Metrohm AG).

La cromatografía de intercambio iónico es un método que permite la separación de moléculas basada en sus propiedades de carga eléctrica. La fase estacionaria lleva en la superficie cargas electrostáticas fijas, que retienen los analitos de naturaleza iónica como se ve en la Figura 10.^{34,35} Hay dos tipos de intercambiadores, aniónicos y catiónicos. Los intercambiadores aniónicos son grupos con carga positiva que interaccionan con aniones de modo reversible, entre los más corrientes están los grupos aminos alifáticos o aromáticos. En cambio, los intercambiadores catiónicos son portadores de grupos con carga negativa que interaccionan con cationes de modo reversible. Un grupo típico que se utiliza en los intercambiadores de cationes es el sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) o grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$). El grupo sulfonato es fuertemente ácido, y el carbonilo, débil.^{36,37}

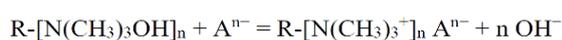
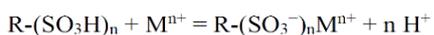
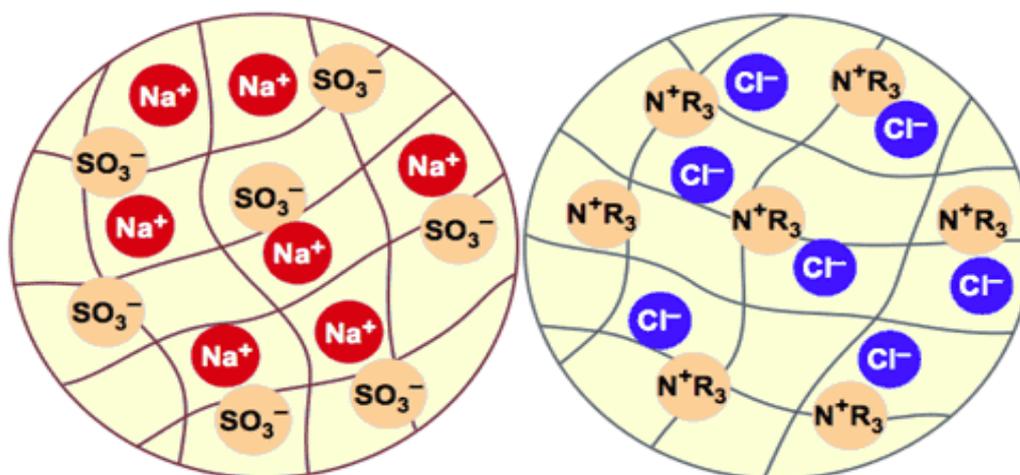


Figura 10: Representación donde se muestran intercambiadores catiónicos (izquierda) y aniónicos (derecha). (Fuente: <https://www.hidroagua.com.mx/intercambio-ionico.html>).

Una vez realizada la separación, el detector más usado es el conductímetro, debido a la capacidad de los iones para conducir la electricidad. Sin embargo, en ocasiones el eluyente puede ser un problema a la hora de obtener la señal de los analitos al presentar cierta conductividad por lo que para mejorar la línea base puede ser recomendable el uso del supresor químico, el cual genera especies de baja conductividad a partir de la fase móvil.

Sin embargo, un problema habitual en el análisis de aniones es la limitación para analizar carbonato/bicarbonato ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$)³⁸, ya que los eluyentes utilizados para las columnas aniónicas suelen ser carbonatadas y cuando no los son, los límites de detección son altos. Por ello, para la determinación de estos analitos, que en análisis de patrimonio suelen ser

mayoritarios, se suele recurrir al cálculo teórico o a métodos alternativos, siendo el más común la valoración volumétrica.

En dichas valoraciones, es importante entender la química de equilibrio de $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ -CO_3^{2-} . El carbonato está en equilibrio con el bicarbonato y ácido carbónico (H_2CO_3) como se observa en la Figura 11. El CO_3^{2-} es una base que puede determinarse fácilmente mediante una valoración con un ácido fuerte como el ácido clorhídrico (HCl) y para saber el punto de equivalencia se pueden utilizar diferentes indicadores químicos, como la fenolftaleína si se analiza el bicarbonato (pH~8.5) o el naranja de metilo si se quiere analizar hasta el ácido carbónico, es decir, el segundo punto de equivalencia (pH~4.5), o indicadores instrumentales como equipos electroanalíticos.

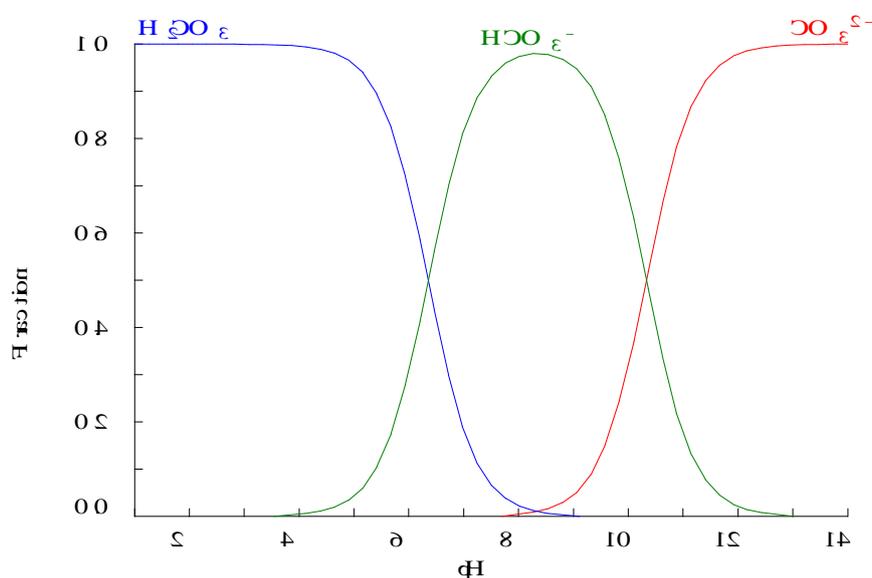


Figura 11: Diagrama que representa el tipo de especie del equilibrio $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ -CO_3^{2-} presente y su fracción en función del pH de la disolución.

Por todo esto, el desarrollo de una metodología analítica que permitiera el análisis de cationes, aniones y carbonatos de una manera sencilla, sensible, precisa y exacta es de vital importancia en el análisis de patrimonio cultural. Además, en el análisis de sales solubles, en análisis simultáneo de los analitos es crucial para luego garantizar un estudio de correlación adecuado que permita predecir las sales presentes. En este sentido, el análisis por separado de cada uno de los analitos puede llevar a cambios en la muestra por precipitaciones, evaporaciones, cambios de pH, crecimiento biológico, etc. entre los análisis. En cualquier caso, es importante mencionar que cualquier método analítico desarrollado para este, o cualquier otro fin, deben superar unas pruebas que aseguren su validez y calidad mediante una validación analítica.

1.3. VALIDACIÓN DE INSTRUMENTAL Y MEJORA DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La validación analítica es la prueba que se realiza para determinar, con fundamento estadístico, que el método que se va a llevar a cabo, como la instrumentación que se va utilizar, es adecuado para los fines previstos. Para realizar la validación se desarrollan distintas pruebas como la selectividad, linealidad, sensibilidad, límites, exactitud y precisión.^{39,40,41}

1.3.1. Selectividad

La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de interferentes (Figura 12). Estos interferentes frecuentemente se encuentran en la matriz de interés.⁴¹

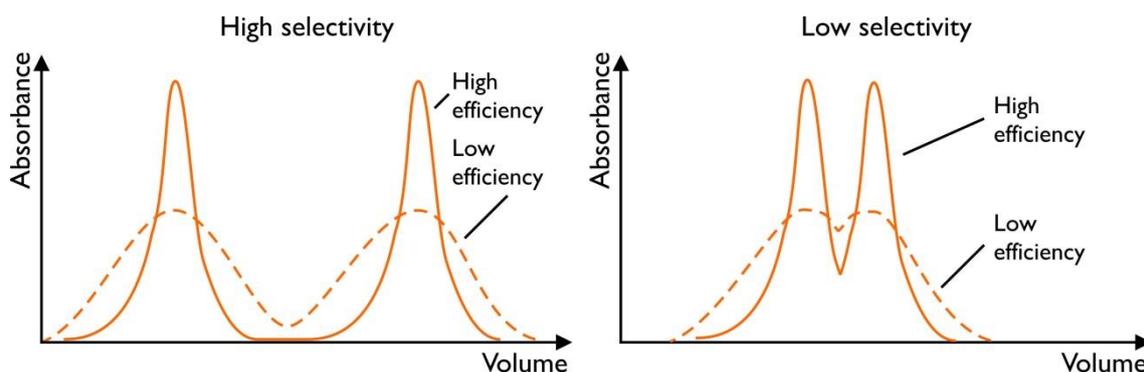


Figura 12: La selectividad en cromatografía es buena cuando los analitos se repiten una y otra vez en los mismos tiempos de retención y dichos analitos se pueden diferenciar de las especies que eluyen cerca de ellos. (Fuente: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/>).

1.3.2. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar una respuesta o resultado instrumental que sea proporcional a la cantidad de analito que se habrá de determinar en la muestra de laboratorio (Figura 13).

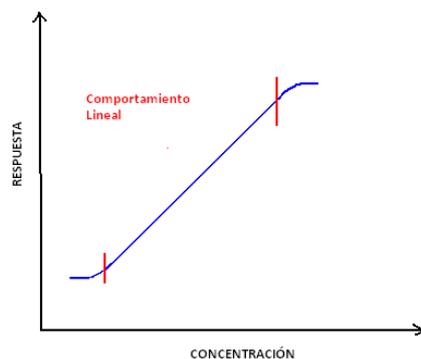


Figura 13: El rango lineal de un analito es el rango que marca en qué concentración comienza y termina la relación lineal entre la respuesta y la concentración del analito mediante la ecuación genérica: $y = a + b(x)$, donde x e y son las variables.

Además del rango lineal, es imprescindible el cálculo del coeficiente de correlación. El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la variable concentración (x) y la variable respuesta (y) de la curva de calibración. Los valores máximos que puede alcanzar son -1 y 1 . El valor máximo de 1 indica una correlación positiva perfecta (entre x e y) con una pendiente positiva. Cuando $r = 0$, no existe correlación alguna. En la práctica si r tiene un valor cercano a uno, esto significa que existe correlación con una probabilidad muy alta, por lo que para una curva de calibración es recomendable que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor a 0.999 (Figura 14).⁴²

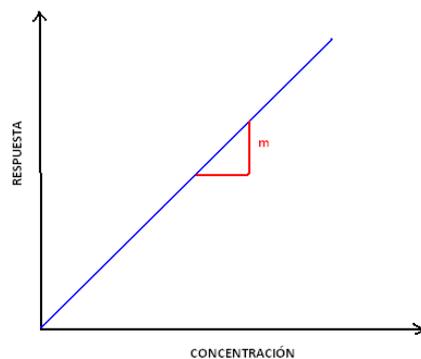


Figura 14: Cálculo de r y pendiente ($y = a + b(x)$), donde se puede determinar si la recta conseguida es óptima o no para el análisis.

1.3.3. Sensibilidad

La sensibilidad es la capacidad de un método analítico para discriminar entre concentraciones parecidas del analito en la muestra o capacidad para poder detectar pequeñas concentraciones del analito en la muestra. En una regresión lineal la sensibilidad

corresponde a la pendiente de la recta de calibración. Se dice que un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta (Figura 15).⁴²

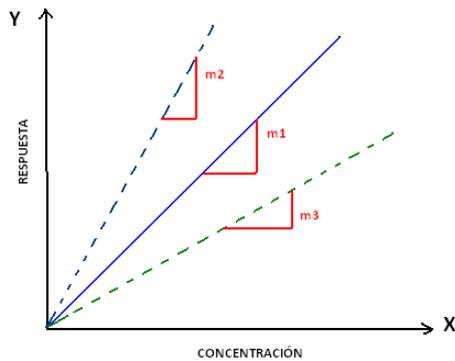


Figura 15: La sensibilidad de una recta del calibrado depende de la pendiente de dicha recta, a más pendiente más sensible es la recta, por eso m3 es menos sensible que m2.

1.3.4. Límites de detección y cuantificación.

Entre otros límites, los más comunes a tener en consideración son el límite de detección (LOD: mínima concentración de analito que se puede detectar) y el límite de cuantificación (LOQ: mínima concentración de analito que se puede cuantificar). Además, de estos, se pueden calcular dos tipos de límites: instrumentales y procedimentales. Los primeros van enlazados a la sensibilidad del equipo y a la calidad de los instrumentos que lo conforman. Sin embargo, el segundo tiene que ver con el procedimiento del análisis, la matriz de la muestra, etc. Siendo esto así, se espera que los límites procedimentales sean más altos que los instrumentales ya que engloban más error que las medidas instrumentales.⁴³ Hay diferentes formas de calcular los límites mencionados, como ejemplo, las ecuaciones para calcular los límites a partir de una recta de calibrado se expresan en las Ecuaciones 1 y 2, donde S_y es el error típico de la recta del calibrado.

$$LOD = \frac{3 S_y}{Pendiente} \quad (1. \text{ Ecuación})$$

$$LOQ = \frac{10 S_y}{Pendiente} \quad (2. \text{ Ecuación})$$

Por otro lado, la manera más habitual de calcular los límites procedimentales es mediante las Ecuaciones 3 y 4, mediante el análisis repetitivo de un blanco procedimental.

$$LOD = 3 \cdot \text{desviación del blanco} + \text{promedio de la concentración del blanco} \quad (3. \text{ Ecuación})$$

$$LOQ = 10 \cdot \text{desviación del blanco} + \text{promedio de la concentración del blanco} \quad (4. \text{ Ecuación})$$

1.3.5. Exactitud

La exactitud es la cercanía del valor experimental obtenido, con el valor exacto de dicha medida. Para calcular esta medición se pueden llevar a cabo diferentes métodos, pero si no se dispone de un material de referencia o un método estandarizado, se suele realizar una prueba de recuperación.⁴⁴ De este modo, la manera más común de calcular la exactitud se expresa en la Ecuación 5.

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{Valor experimental}}{\text{Valor teórico}} \times 100 \quad (5. \text{ Ecuación})$$

1.3.6. Precisión

En el ámbito químico se denomina precisión a la dispersión de las medidas obtenidas. Para dar por válido este parámetro se pueden hacer distintas mediciones, midiendo la repetitividad del instrumento para medir la precisión diaria, así como la precisión intermedia, cuando se quiere conocer la precisión en distintos días o la reproducibilidad cuando se estudia la precisión ajena a los parámetros variables realizando repeticiones, incluso, en diferentes laboratorios. De manera general, la forma para evaluar la precisión de un método es mediante el uso de la desviación estándar relativa como se expresa en la Ecuación 6 (RSD%).⁴⁵

$$RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (6. \text{ Ecuación})$$

2. OBJETIVOS

El presente trabajo de fin de Máster está englobado dentro del convenio de colaboración entre la UPV/EHU y Gomensoro, S.A. y dentro del proyecto del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad titulado “Metodologías analíticas de diagnóstico y procesos de limpieza innovadores aplicados a superficies inorgánicas pertenecientes al Patrimonio Construido con afección antrópica (MADyLIN)”. Teniendo esto en cuenta, y que, para poder comprender la composición y comportamiento químico del patrimonio cultural y natural, es fundamental el desarrollo de técnicas analíticas que sean validadas y optimizadas, se ha establecido el siguiente objetivo principal:

Desarrollar una metodología innovadora para el diagnóstico de sales solubles en muestras sólidas de patrimonio cultural y natural, para realizar la caracterización del paisaje.

Es fundamental que todo desarrollo de metodologías analíticas pase distintas pruebas, desde validación en el laboratorio hasta la demostración con muestras reales. Por ello, para desarrollar el objetivo principal de este trabajo se llevarán a cabo diferentes objetivos específicos:

- Validación de la composición modular formada por el cromatógrafo iónico 930 Compact IC Flex dual y el valorador automático 888 Titrand, conformando un sistema analítico combinado Titr-IC, diseñada para el análisis simultáneo de aniones, cationes y carbonato/bicarbonato para dar solución a problemáticas previas del grupo de investigación en el análisis de sales solubles.
- Mejora de un método analítico basado en normativas europeas para el análisis de sales solubles.
- Demostración con muestras reales de la validez del método mejorado mediante el análisis de sales solubles en los estratos del suelo de Pompeya.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. MUESTREO Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Tras la erupción del Vesubio acontecida en Pompeya en el año 79 d.C. todo el material volcánico se fue acumulando en el suelo formando diferentes estratos, lo que se convirtió en una capa protectora. Pero con las excavaciones que empezaron en el año 1748 esta capa fue retirada dejando al descubierto la ciudad antigua, comenzando los procesos de degradación de los diferentes materiales expuestos como ya se ha explicado en la introducción. Las industrias de Nápoles cerca de remediar el problema, lo intensificaron con las constantes emisiones de gases contaminantes, estos junto con el agua de lluvia, dieron paso a un nivel alto de sales solubles materiales de construcción y en el suelo del Parque Arqueológico.⁴⁶

Siendo los diferentes estratos acumulados los que protegen las zonas sin excavar y viendo la problemática observada tras la excavación de las casas, se pensó estudiar las sales solubles presentes en los diferentes estratos que cubren la excavación con el fin de comprender mejor los procesos de degradación observados. Para ello, el grupo de investigación IBeA (Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa) muestreó las diferentes capas del suelo en el Parque Arqueológico de Pompeya (40.7473, 14.4996) (Figura 4), en la expedición APUV⁴⁷ del año 2015. Entre los estratos del suelo recogidos en esta expedición se analizaron los correspondientes a Porta Marina (1) y Porta Stabia (2) (Figura 16). Los puntos en las que se recogieron los estratos son zonas de la excavación donde la propia excavación dejó al descubierto los estratos, que a simple vista se podían diferenciar (Figura 17).



Figura 16: Parque arqueológico de Pompeya, mediante este mapa se marcan los lugares donde se muestrearon los estratos del suelo para este trabajo. En el número 1 se sitúa Porta Stabia y en el 2 Porta Marina (Fuente: http://www.pompeiiinpictures.eu/Plans/plan_streets_3.htm).

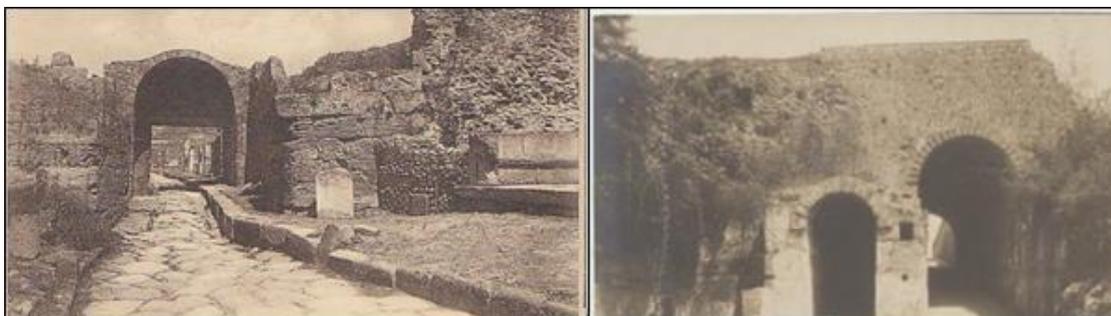


Figura 17: Fotografías antiguas donde se puede visualizar los distintos puntos de muestreo años atrás. Porta Stabia a la izquierda y Porta Marina a la derecha. (Fuentes: <https://pompeiiinpictures.com> y <http://www.oldstratforduponavon.com>).

En Porta Marina se recogieron 7 estratos (ES1PM-ESLAPPM, donde el número 7 se denominó ESLAPPM, la capa más profunda) (Figura 18), de los cuales solo se pudieron analizar seis, ya que el estrato número 6 (ES6PM) se había agotado debido a la realización de análisis destructivos realizados en otro trabajo. En las muestras que se recogieron en Porta Stabia se diferenciaban 8 estratos (ES1PS-ESLAPPS, donde el número 8 se denominó ESLAPPS, de nuevo, el más profundo). Las muestras fueron recogidas y almacenadas hasta su análisis en bolsas zip.



Figura 18: Los diferentes estratos del suelo que se muestrearon en Porta Marina (derecha) y Porta Stabia (izquierda) en el Parque Arqueológico de Pompeya.

Como se puede ver en la Figura 19 cada estrato se correspondía a cada material diferenciable, físicamente, del contiguo. La inspección visual de los estratos recogidos permitió realizar una pequeña caracterización de los diferentes estratos que se recogen en la Tabla 1.



Figura 19: Estratos de Porta Stabia, aún sin moler, donde se aprecia su morfología y color.

Tabla 1: Resumen de la información sobre las características físicas que se pudieron observar a simple vista de los distintos estratos recogidos en Pompeya, tanto en Porta Marina como en Porta Stabia.

Zona	Estrato	Anchura (cm)	Color	Granulometría	Morfología
Porta Marina	ES1PM	20	Marrón claro	Granos muy finos	Polvo homogéneo.
	ES2PM	10	Negro	Granos finos	Polvo de piedra homogénea.
	ES3PM	30	Negro	Granos finos y gruesos mezclados	Polvo de piedra no homogénea con piedras de pequeño diámetro.
	ES4PM	50	Marrón claro	Granos finos y gruesos mezclados	Piedras de pequeño diámetro mezcladas con polvo heterogéneo.
	ES5PM	70	Marrón claro	Granos finos	Piedras de pequeño diámetro, pero con partículas de polvo homogéneo.
	ES6PM*	70	Marrón-Grisáceo	Grano grueso, pero con múltiples agujeros	Mezcla entre polvo homogéneo y piedra.
	ESLAPPM	67	Blanco	Granos gruesos	Pequeñas piedras porosas que destacan por su poco peso.
Porta Stabia	ES1PS	-	Marrón claro	Granos finos mezclado con granos gruesos	Mezcla heterogénea entre piedras de distintos tamaños.
	ES2PS	-	Gris y blanco	Granos finos con algunos gruesos entre la materia	Piedras de tipo irregular y pulidas similares a cantos rodados

ES33PS	-	Marrón	Granos muy gruesos	Piedras de entre 1 y 2 cm rodeadas de partículas pequeñas y marrones.
ES4PS	-	Marrón, gris y blanco	Granos muy finos	Piedras de distintos tamaños, formas y colores, similar a la gravilla. No parece que hayan estado cementadas.
ES5PS	-	Marrón claro	Granos finos	Estrato mezclado entre polvo homogéneo y piedras de tamaño pequeño.
ES6PS	-	Marrón, gris y blanco	Granos muy finos	Similar al estrato 4, piedras de distintos tamaños formas y colores que no dan señal de cementación previa, mezcladas con polvo homogéneo.
ES7PS	-	Marrón claro	Granos finos	Polvo homogéneo mezclado con piedras pequeñas.
ESLAPPS	-	Marrón y blanco	Granos gruesos	Piedras aproximadamente de 1-2 cm y de material muy poroso, destaca por su poco peso.

-: Información no disponible; *Muestra no disponible.

3.2. REACTIVOS

Todos los reactivos usados en el proceso experimental fueron de calidad analítica. Para construir los calibrados se usaron patrones estándar de la marca Fluka tanto para aniones como para cationes. Entre los aniones se encontraban: fluoruro (F^-), bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) y oxalato ($C_2O_4^{2-}$) con una concentración de 1000 mg/L. Los patrones empleados de cationes fueron: litio (Li^+), sodio (Na^+), amonio (NH_4^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y estroncio (Sr^{2+}) con una concentración conocida de 1000 mg/L.

Para preparar el regenerador de protones utilizado en la supresión química en el análisis de aniones se usó ácido sulfúrico 500 mM (Merck, 96%) con calidad Tracepur.

Para la disolución de limpieza se usó etanol (EtOH) (PanReac, 99.5%) y agua tipo I en una mezcla EtOH:H₂O 1:1.

Para la valoración de carbonatos y bicarbonatos se usó ácido clorhídrico 0.1 M (PanReac, 95%), estandarizado mediante Tris(hidroximetil)aminometano (Sigma Aldrich, 99,9 %).

Además, toda el agua usada fue de tipo I, es decir, de calidad ultra pura (modelo Milli-Q, Millipore).

3.3. INSTRUMENTACIÓN

Las muestras sólidas de los estratos se secaron durante 24 h a 60°C en una estufa Heraeus con una potencia de 2,32 kW para eliminar la humedad residual. La pesada de las

muestras, así como de los reactivos sólidos se realizaron en una balanza analítica Mettler Ajsó con incertidumbre de $\pm 0,0001$ g.

La extracción de sales solubles de la muestra se hizo en el baño de ultrasonidos Ultrasons-H (P-Selecta, Barcelona, España), con una frecuencia para el trabajo de 40 kHz (1000 W).

Para realizar las medidas de las sales solubles se utilizó una composición modular compuesta por un cromatógrafo iónico 930 Compact IC Flex dual y un valorador automático 888 Titrando (Figura 19) de la casa Metrohm diseñada para lograr el análisis simultáneo de cationes, aniones y carbonatos/bicarbonatos.

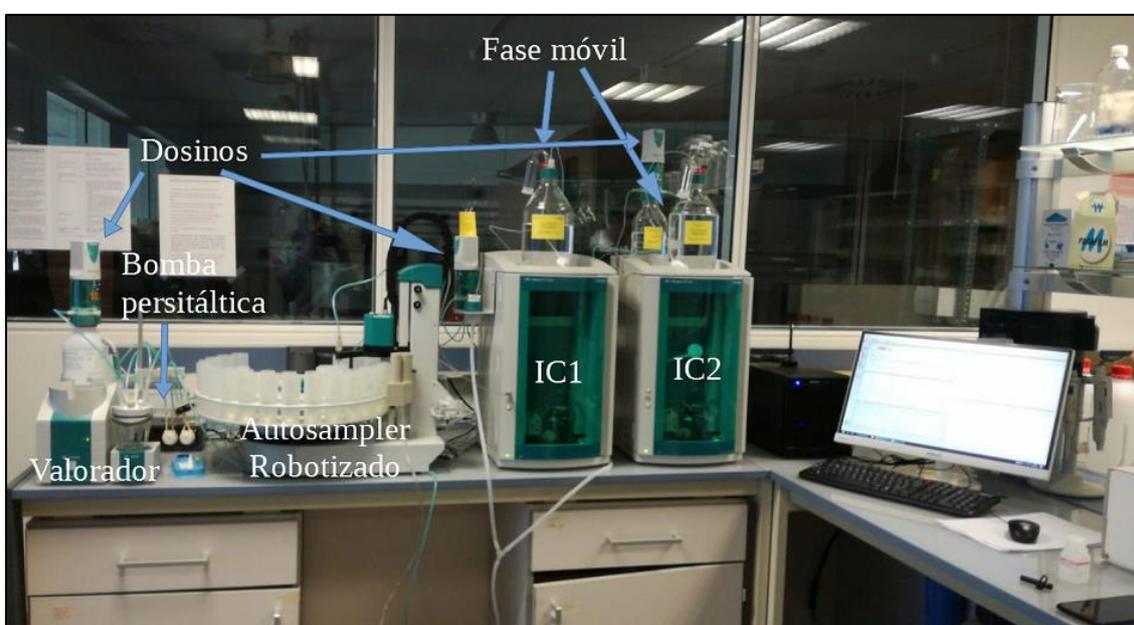


Figura 19: Equipo modular completo de Metrohm, donde se pueden observar los distintos componentes modulares seleccionados: a la derecha se ven los cromatógrafos IC1 (cationes) e IC2 (aniones). A su izquierda se encuentra el robot muestreador y a su lado, el valor

Para realizar la separación cromatográfica de aniones se usó la columna Metrosep A supp 7, siendo el eluyente utilizado Na_2CO_3 3.6 mM y 0.8 mL/min el flujo. Además, incluía el supresor químico, MSM Supresor (Módulo de Supresión Metrohm) para aplicaciones estándar, mediante el cual se logra una línea base de aproximadamente 12 μS (Figura 20). Sin embargo, gracias al módulo de supresión de CO_2 (MCS-Metrohm CO_2 Supresor), mediante una microcámara de vacío se elimina el dióxido de carbono, bajando la línea base por debajo de 2 μS , lo que aumenta la sensibilidad del análisis significativamente.

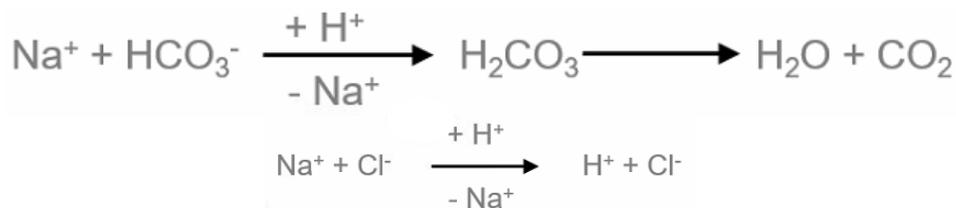


Figura 20: Funcionamiento de supresor químico de aniones con el cual la fase móvil carbonatada y con conductividad aprox. de 500 μS se convierte en CO_2 y H_2O con una conductividad muy inferior mediante unos cartuchos de intercambio catiónico (Fuente: Metrohm AG).

Para el análisis de cationes la columna utilizada fue la Metrosep C6, con fase móvil de HNO_3 1.7 mM/ácido dipicolínico 1.7 mM y siendo el flujo 1 mL/min. En este caso la ventaja que presenta Metrohm es la determinación óptima de cationes sin necesidad de realizar una supresión química, lo que aumenta considerablemente la sensibilidad y robustez del método analítico, ya que la conductividad del eluyente, principalmente la del protón (Figura 21), es mucho más alta que la del resto de cationes. De esta manera, los equipos Metrohm recogen el cromatograma con picos negativos que el software invierte para obtener picos positivos como habitualmente.

ANIONES		CATIONES	
OH^-	198	H^+	350
F^-	54	Li^+	39
Cl^-	76	Na^+	50
Br^-	78	K^+	74
I^-	77	NH_4^+	73
NO_2^-	72	$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53
NO_3^-	71	$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	60
HCO_3^-	45	Sr^{2+}	59
$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	72	$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	64
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	80	$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	53
$\frac{1}{2}\text{Ftalato}$	38	$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$	55

Figura 21: Conductividad molar de los distintos iones, donde se observa que la conductividad del protón triplica al siguiente catión con más conductividad. Cuando $[\text{c}] < 0,001 \text{ mol/L}$ (Fuente: Metrohm AG).

El equipo presenta un sistema de filtración tangencial de muestras que va provisto con un filtro genérico de celulosa regenerada suministrado por Metrohm. Dicho filtro tiene una membrana con un diámetro de poro de $0,2 \mu\text{m}$ para evitar partículas que puedan dañar las columnas y que se cambia cada día de trabajo. Además, el bucle de inyección de muestras utilizado es de $20 \mu\text{L}$.

Para el análisis de carbonatos/bicarbonatos se usó el 888 Titrand que incluía un agitador magnético 801 Stirrer, una unidad intercambiable de 20 mL, un electrodo de vidrio con sensor de temperatura de Pt y un electrodo de referencia de AgCl/Ag. Además, incluía un

elemento de dosificación inteligente (dosino) que añadía el valorante en pasos de hasta 10 µL.

Tanto el análisis de cationes, aniones y carbonato/bicarbonato se realizó de manera simultánea, realizando una única inyección de la muestra para la obtención de los tres resultados. La inyección de la muestra estaba robotizada mediante un automuestreador 815 Robotic USB Sample Processor XL con espacio para 59 muestras en el carrusel.

Finalmente, los filtros utilizados en el tratamiento de la muestra fueron filtros de disco de 0,45 µm de diámetro de poro (PVDF, OlimPeak).

3.4. TRABAJO DE LABORATORIO

3.4.1. Validación del 930 Compact IC Flex dual y 888 Titrand

Para llevar a cabo la validación del cromatógrafo iónico se realizaron distintas pruebas analíticas: linealidad, sensibilidad, selectividad, límites, exactitud y precisión (previamente explicadas en el apartado 1.3 de la introducción). Los analitos seleccionados en el caso de los aniones fueron: fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato, sulfato y oxalato, y en el caso de cationes: litio, sodio, potasio, amonio, calcio, magnesio y estroncio al ser los más relevantes en el estudio de muestras relacionadas con el patrimonio cultural y natural.^{24,48}

El primer paso fue crear un calibrado para cada ion seleccionado según los rangos lineales aportados por Metrohm que se adjuntan a continuación en la Tabla 2 y las concentraciones obtenidas habitualmente en este tipo de muestras.^{49,50}

Tabla 2: Rangos lineales para los diferentes iones recomendados por la empresa Metrohm para el análisis cromatográfico de iones.

Aniones	Rango lineal	Cationes	Rango lineal
Fluoruro	0-4,5 mg/L	Litio	0-5 mg/L
Cloruro	0-100 mg/L	Sodio	0-100 mg/L
Bromuro	0-5 mg/L	Amonio	0-5 mg/L
Nitrito	0-5 mg/L	Potasio	0-50 mg/L
Nitrato	0-100 mg/L	Magnesio	0-50 mg/L
Sulfato	0-100 mg/L	Calcio	0-100 mg/L

Una vez construidas las rectas de los calibrados, se estudió la sensibilidad, que como previamente se ha explicado está muy relacionada con la pendiente de la recta.

Además, para poder obtener los límites de detección y cuantificación instrumentales se usaron las Ecuaciones 1 y 2 con la estimación lineal de los calibrados.⁵¹

En el caso de la precisión y exactitud, se doparon 10 aguas destiladas con concentraciones conocidas de cada analito a dos niveles de concentración diferentes, cinco de las disoluciones se prepararon cerca del límite de cuantificación y las restantes cerca del punto más alto del calibrado.³⁷ Por último, se calculó la exactitud (Ecuación 5) y la precisión (Ecuación 6).

En el caso del valorador, al obtenerse la concentración mediante una valoración ácido-base, no se pudo crear un calibrado por lo que para la validación del instrumento se realizaron pruebas distintas a las del cromatógrafo iónico. Para comenzar se estandarizó el HCl usando 5 disoluciones de tris(hidroximetil)aminometano, así se pudo calcular la concentración exacta del ácido clorhídrico. A continuación, se realizaron 3 pruebas para evaluar los límites, exactitud y precisión. En la primera, se añadieron cinco disoluciones dopadas con carbonato 6 mg/L. En la segunda se prepararon cinco disoluciones de bicarbonato con una concentración de 25 mg/L. Y, por último, se hicieron 5 disoluciones con ambas especies, con concentraciones de 1450 mg/L (HCO_3^-) y 420 mg/L (CO_3^{2-}).

3.4.2. Mejora del método de extracción de sales solubles

El método de extracción de sales solubles utilizado fue una optimización hecha por el grupo de investigación IBeA como alternativa de las normas europeas UNI 11087/2003 (sucesora de la NORMAL 13/83) y EN 16455/2014.⁵² Gracias a este nuevo método mediante una extracción asistida por ultrasonidos de 2 h se mejoró el rendimiento de la extracción, pero sin aumentar el tiempo de extracción como sucedía en la NORMAL 13/83. Sin embargo, este método optimizado requería de una filtración mediante un filtro de disco de 0,45 μm . Este paso es el más complejo de la preparación de la muestra ya que debido a la naturaleza de las muestras los filtros se saturan rápidamente, requiriendo cambiar el filtro aumentando el error del análisis, el tiempo y el coste.⁵³

Por ello, en el presente trabajo se evaluó la posibilidad de mejorar el método existente eliminando el paso de filtración en disco, únicamente filtrando en línea mediante la ultrafiltración tangencial acoplada en el equipo de cromatografía iónica de la empresa

Metrohm. Este sistema de filtración es un sistema novedoso denominado ultrafiltración tangencial que requiere la utilización de un papel de filtro de tamaño de poro pequeño ($0,20\ \mu\text{m}$) genérico y que permite varios usos, ya que filtra de forma tangencial en vez del filtrado habitual evitando la saturación del filtro (Figura 22), y realiza lavados entre muestras mediante el sistema robotizado.

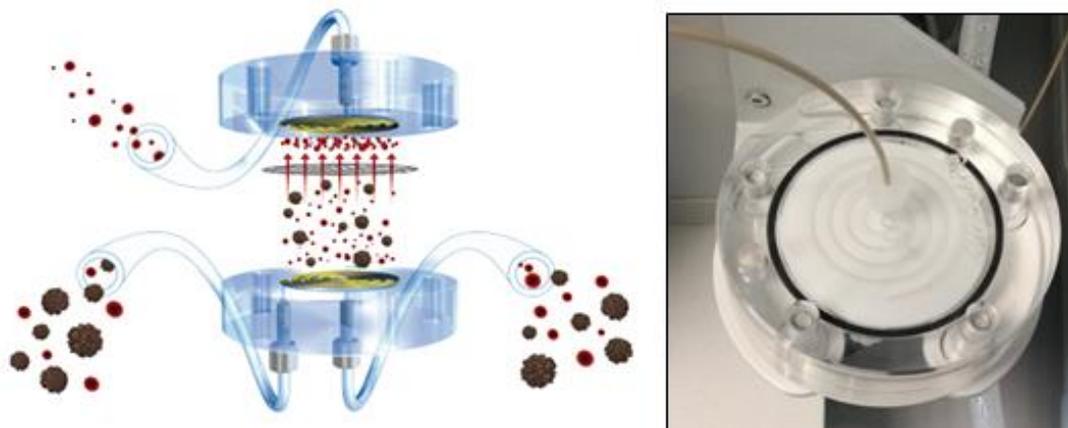


Figura 22: Sistema de ultrafiltración tangencial de Metrohm, el cual, en vez de filtrar a favor del flujo, filtra de forma tangencial, evitando así que los residuos bloqueen el papel de filtro (Fuente: Metrohm).

Para realizar dicha evaluación se prepararon 10 muestras usando el método optimizado por el grupo de investigación IBeA basado en las normativas europeas de sales solubles.⁵³ De éstas, cinco siguieron el método completo y las restantes siguieron todos los pasos menos el de filtración con filtro de disco, enrasándose sin filtrar, según lo descrito en el apartado siguiente. Dado la baja cantidad de muestra ($0.1\ \text{g}$) la variación de volumen por no eliminar el sólido en un matraz de $100\ \text{mL}$ es despreciable.

3.4.3. Tratamiento de muestras

Se realizó la extracción de dos tipos de muestras: la muestra conocida (M54-Zorrozaurre) utilizada en la optimización del método usado en la actualidad por el grupo IBeA y muestras reales desconocidas de los estratos de dos zonas del Parque Arqueológico de Pompeya. Ambas se extrajeron mediante el método basado en el protocolo recogido en el artículo de Prieto-Taboada et al.⁵³ que optimizaba las normas europeas pero con las modificaciones realizados según los resultados del apartado anterior. En el caso de la muestra M54, que se utilizó para la mejora del método, se usó el mismo procedimiento (Figura 23), con y sin filtrado con disco.

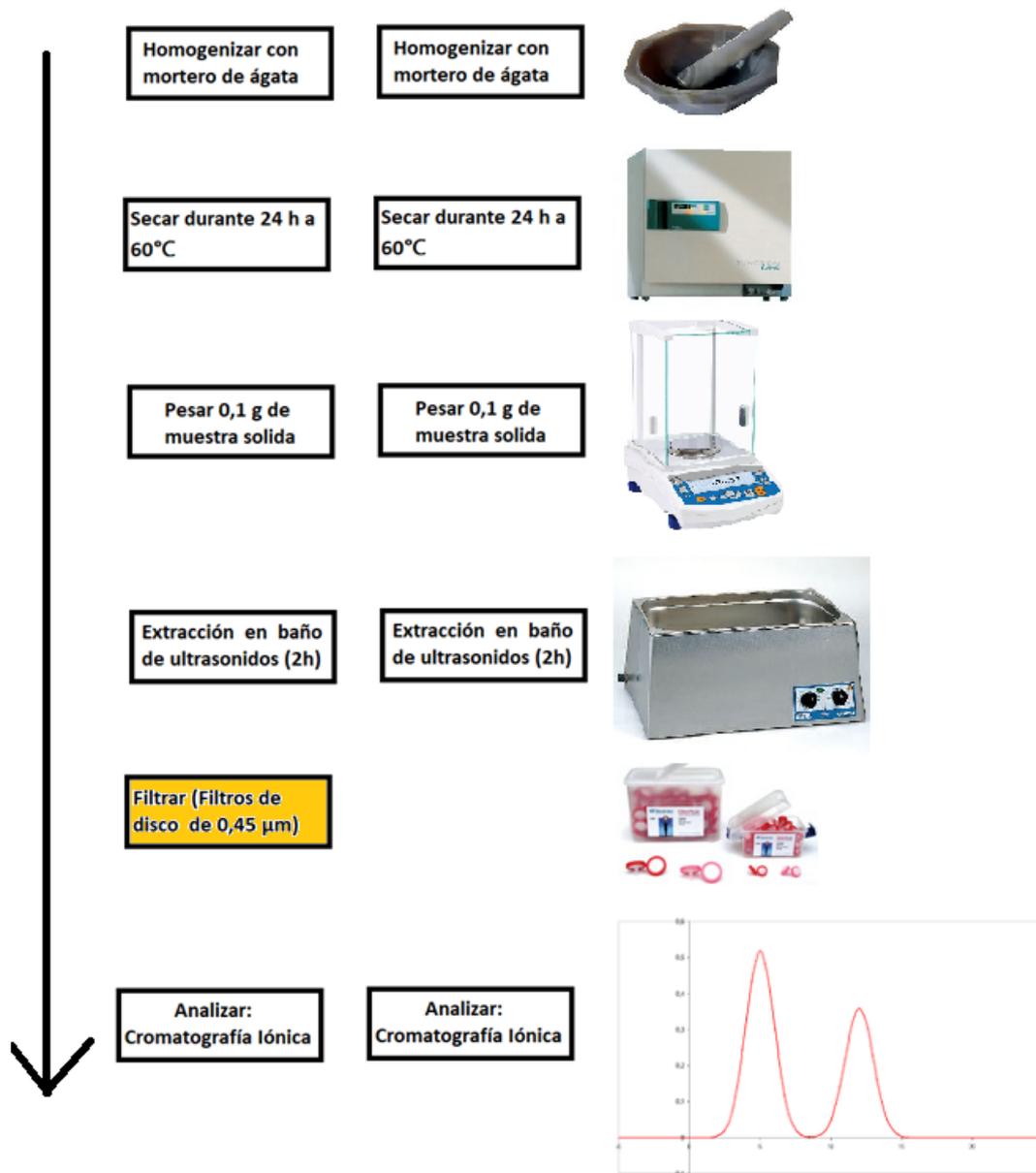


Figura 23: Métodos de análisis llevado a cabo en este trabajo, incluyendo el filtrado mediante filtros de disco (izquierda) y sin este paso (derecha).

De manera general, todas las muestras se molieron en un mortero de ágata con el fin de homogeneizarlas (Figura 24) y se secaron a 60°C durante 24 h para eliminar la humedad. Posteriormente se pesaron 0,1 g de muestra y se mezclaron con 90 mL de agua. Después de realizar la extracción en el baño de ultrasonidos durante 2 h, en caso de ser necesario, se filtraron con filtros de 0,45 μm y se enrasaron en 100 mL. Por último, las disoluciones obtenidas se guardaron en viales de 50 mL a 4°C hasta su análisis.



Figura 24: Viales con los estratos de Porta Marina, una vez molidos.

Se hicieron 4 réplicas de cada muestra y 8 blancos procedimentales para el análisis de muestras reales. En cambio, para la mejora del método con la muestra M54 se realizaron 5 réplicas de cada muestra y 4 blancos procedimentales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El primer paso fue la validación del equipo modular de la empresa Metrohm, el cual estaba compuesto por el cromatógrafo iónico 930 Compact IC Flex dual y el valorador automático 888 Titrando, y que fue diseñado específicamente para el análisis simultáneo de aniones, cationes y carbonatos/bicarbonatos según las necesidades del grupo de investigación IBeA. Para ello se realizaron pruebas de exactitud, precisión, selectividad y sensibilidad.

En el segundo paso se trató de mejorar el método optimizado por Prieto-Taboada et al⁵³, para la medición de sales solubles y, de esta manera, intentar eliminar la filtración con filtros de disco de 0,45µm.

Por último, habiéndose realizado la validación del equipo y la mejora del método con muestras conocidas, se realizó la demostración con muestras reales, más concretamente en los estratos del suelo recogidos en Pompeya en el año 2015 y que correspondían a las zonas de Porta Marina y Porta Stabia.

4.1. VALIDACIÓN DE 930 COMPACT IC FLEX DUAL

La validación del 930 Compact IC Flex dual fue realizada con vistas a objetivos de análisis de patrimonio cultural y natural, por lo que los calibrados se construyeron en base a las concentraciones que se suelen encontrar en muestras patrimoniales y del paisaje natural como edificios, esculturas, suelos, aguas...³¹ Para ello, se realizó la construcción de los calibrados, tanto para aniones como para cationes, partiendo de las concentraciones lineales aportadas por Metrohm pero tratando de orientar los calibrados hacia las medidas de patrimonio y paisaje. En el caso del fluoruro se esperaban concentraciones por debajo de 1 mg/L, ya que, aunque es un elemento común, su aportación de manera natural es muy baja. Por esto, el calibrado se diseñó en concentraciones bajas (0-4,5 mg/L), aunque manteniendo algo elevado el límite superior debido a que, por ejemplo, las muestras reales traídas de Pompeya, provenientes de zona volcánica, podían tener una concentración mayor.⁵⁴

Por otro lado, se tuvo en cuenta que tanto el nitrito, el amonio y el oxalato suelen ser marcadores de la existencia de biodegradación del material a estudiar. Tanto los líquenes como bacterias se alimentan de los minerales y expulsan ácido oxálico que se transforma

en oxalato, aun así, no se puede olvidar que el nitrito, también, están directamente relacionados con la contaminación atmosférica.⁵⁵ Por ello, aunque sea fundamental la determinación de estos compuestos no se esperaban en concentraciones altas.⁵⁶ Por lo que se decidió que lo óptimo era crear los calibrados hasta 5 mg/L.

Por último, entre los iones mayoritarios, en los análisis de patrimonio cultural y paisaje, es habitual encontrar sodio, calcio, cloruro, nitrato y sulfato. El calcio y el sodio, así como el magnesio en menor medida, son parte de la matriz de los morteros de cal o elementos naturales de suelos, por lo que abundan en las matrices mencionadas.⁵⁷ De manera general, el resto de iones son indicadores de contaminación y/o procesos de degradación. Entre estos destacan el cloruro, el nitrato y el sulfato ya que, en ambientes con alta contaminación atmosférica, los productos de degradación de los materiales calcáreos más comunes son los sulfatos como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y/o nitratos como la nitrocalcita ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).⁵⁸ Por otra parte, en zonas cercanas al mar es fácil encontrar cloruros que provienen de los aerosoles marinos.⁵⁹ En estos casos, visto que la aportación podría ser más alta se diseñaron calibrados por encima de los 50 mg/L, llegando incluso a los 250 mg/L en casos específicos como el nitrato, sulfato o calcio.

Para la realización de los calibrados se evaluó la posibilidad de relacionar área frente a concentración y altura frente a concentración. En ambos casos se obtenían buenas rectas, sin embargo, la representación de área frente a concentración fue ligeramente mejor. Una vez creados los calibrados, para su evaluación, se calcularon los coeficientes de correlación, siendo todos los casos mayores a 0,998 y la desviación típica de las rectas, siempre por debajo del 6% (Tabla 3). Además, se determinaron los límites de detección y cuantificación (Tabla 3).

Tabla 3: Calibrados construidos para el análisis de patrimonio cultural y paisaje con su respectivo rango lineal, así como los límites de detección y cuantificación logrados para cada analito.

	Analito	Rango lineal (mg/L)	R ²	RSD %	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Calibrado aniones	Fluoruro	0-4,5	0,999	5,2	0,02	0,05
	Cloruro	0-200	0,999	5,0	0,07	0,2
	Nitrito	0-5	0,998	5,6	0,01	0,03
	Bromuro	0-5	0,999	4,8	0,005	0,02
	Nitrato	0-250	0,999	4,9	0,07	0,2
	Fosfato	0-5	0,999	1,3	0,02	0,04
	Sulfato	0-250	0,999	5,4	0,02	0,04
	Oxalato	0-5	0,999	2,8	0,01	0,03
Calibrados cationes	Litio	0-2	0,999	0,63	0,05	0,2
	Sodio	0-100	0,998	5,6	0,05	0,2
	Amonio	0-5	0,999	0,25	0,005	0,01
	Potasio	0-100	0,998	4,3	0,07	0,2
	Calcio	0-250	0,999	1,6	0,06	0,4
	Magnesio	0-50	0,999	1,3	0,02	0,07

Los límites obtenidos de los calibrados fueron más bajos en el caso de los aniones, esto se debe al supresor químico, que mejora la línea base de manera categórica como se explica en el apartado 3.3 de instrumentación. Mediante esta supresión se disminuye la conductividad de línea base al sustituir el sodio de la fase móvil por un protón, pasando a tener una fase móvil de ácido carbónico, que entra en equilibrio con CO₂ y H₂O de conductividad notablemente más baja como se muestra en la Figura 25. Además, del mismo modo, la señal individual de cada analito se mejora al sustituir su contracción por un protón, el ion con mayor conductividad de todos.

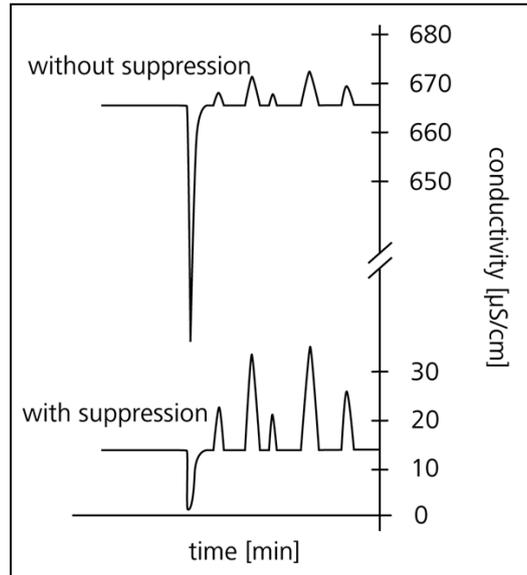


Figura 25: Explicación gráfica de la diferencia que supone el uso de supresor químico en la columna de aniones, donde se ve la señal que se consigue sin supresión (arriba) y con supresión (abajo). (Fuente: Metrohm).

Por el contrario, la desviación del calibrado es menor en el caso de cationes, por no usar la supresión y eliminar un elemento del sistema. Aun así, los límites de cuantificación por lo general estaban por debajo de 0,1 mg/L, salvo en el caso de las rectas de calibrado de los elementos con un rango de concentración más alto (menor resolución a bajas concentraciones), que, aun así, en ningún caso se superaron los 0,4 mg/L.

Estudiadas la regresión lineal y los límites, se realizaron los análisis de precisión y exactitud. Tal y como se explica en la parte experimental 3.4.1, se midieron 10 disoluciones dopadas con concentraciones conocidas, 5 en la parte baja del calibrado y 5 en la parte alta⁴³, consiguiendo en todos los casos una precisión por debajo del 10% (Tablas 4 y 5) salvo para el fluoruro y amonio a concentraciones bajas.

Tabla 4: Resultados tras la realización de 10 réplicas de una muestra dopada con aniones donde se aprecia la exactitud y la precisión del análisis con la columna Metrosep A supp 7.

Muestra de aniones dopada (mg/L)	Fluoruro	Cloruro	Nitrito	Bromuro	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Oxalato
Concentración baja	0,02	1	0,1	0,1	1	0,1	1	0,05
Precisión	20%	1%	5%	7%	1%	7%	1%	5%
Exactitud	91%	96%	102%	132%	107%	110%	94%	110%
Concentración alta	0,4	10	1	1	10	1	10	1
Precisión	1%	1%	1%	1%	2%	1%	1%	1%
Exactitud	98%	93%	104%	99%	95%	91%	95%	108%
Tiempo de retención	4,35	6,99	8,67	11,00	12,69	17,46	19,14	23,79

Tabla 5: Resultados tras la realización de 10 réplicas de una muestra dopada con cationes donde se aprecia la exactitud y la precisión del análisis con la columna Metrosep C6.

Muestra de cationes dopada (mg/L)	Litio	Sodio	Amonio	Potasio	Calcio	Magnesio
Concentración baja	0,02	0,5	0,02	0,1	0,5	0,1
Precisión	4%	1%	21%	5%	2%	5%
Exactitud	88%	116%	80%	109%	108%	80%
Concentración alta	0,4	10	1	5	10	5
Precisión	2%	1%	3%	3%	1%	2%
Exactitud	99%	110%	95%	93%	95%	92%
Tiempo de retención	4,43	6,88	7,90	11,92	16,64	22,74

Respecto a los resultados obtenidos, en cuanto a la exactitud, todos estaban en torno al 90-110%, tanto en la parte alta del calibrado como en la baja, a excepción del bromuro, litio, amonio y magnesio. El problema de estos analitos en la parte baja de la recta, tanto en la precisión, como con la exactitud, es que al encontrarse al borde o por debajo del límite de cuantificación, los resultados obtenidos no son cuantificables y su incertidumbre, evidentemente, es mayor, lo que genera esa desviación. Teniendo esto en cuenta, las desviaciones no son del todo malas.

Usando los análisis de las 10 aguas dopadas se determinó la selectividad del equipo para los analitos estudiados, como se observa en la Figura 26. Se puede observar que en todas las muestras se repetían los mismos tiempos de retención, ya fuese en concentraciones bajas o altas. Por otro lado, el análisis de los blancos para realizar el calibrado permitió observar que la selectividad de los elementos, aun habiendo posibles contaminantes, era óptima. Todos los tiempos de retención eran repetitivos; siendo el fluoruro, a bajas concentraciones, el único que presentó cierto problema a la hora de resolver los picos. Los compuestos orgánicos de cadena corta como acetatos y formiatos son compuestos muy habituales en la contaminación por material de plástico y celulosa (por ejemplo, filtros o viales que presentan compuestos extraíbles) y eluyen en tiempos de retención muy cercanos al fluoruro. Sin embargo, la resolución entre estos compuestos era suficiente para obtener unas buenas rectas de calibrado y límites. Por todo ello, la validación del cromatógrafo concluyó que los parámetros analíticos eran de buena calidad y adecuados para las aplicaciones a realizar.

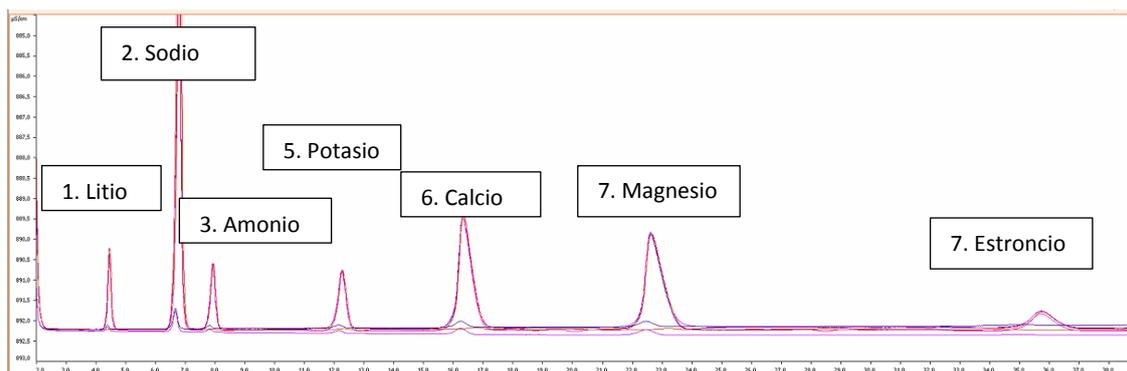


Figura 26: Cromatograma de cationes (Metrosep C6), donde se ven reflejados los análisis hechos en la Tabla 5.

4.2. VALIDACIÓN DEL 888 TITRANDO

Para hacer la validación del valorador automático 888 Titrande (Figura 27), dado que el análisis no conlleva una calibración lineal se hicieron tres pruebas: análisis de los límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud.



Figura 27: Equipo de valoración 888 Titrande para el análisis de carbonato/bicarbonato, el cual funciona de manera simultánea con el equipo 930 Ion Combustion. (Fuente: Metrohm).

Hoy día, las valoraciones volumétricas se han automatizado para facilitar y acelerar el análisis, y se realizan mediante métodos electroquímicos para la detección del punto de equivalencia, entre los cuales destaca la potenciometría. La potenciometría es una técnica electroanalítica con la que se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución, como en este caso. Para ello se emplea un electrodo de referencia (un electrodo con un potencial conocido y constante en el tiempo), un electrodo de trabajo (un electrodo sensible a la especie electroactiva) y un potenciómetro.³⁸

Una vez comprendido el fundamento teórico del 888 Titrande, se diseñó la validación del equipo. Para la medición de exactitud y precisión se midieron cinco muestras de agua tipo

I dopadas con carbonato, cinco con bicarbonato y otras cinco con ambas especies. Teniendo en cuenta la teoría explicada en la introducción, tanto en las muestras con carbonato como en las que presentaban ambas especies, la cantidad de bicarbonato debería ser superior a la dopada y dependiente de la cantidad de carbonato, debiéndose obtener en el primer caso la misma concentración para ambas especies al ser todo el carbonato convertido en bicarbonato. Únicamente en el caso de la muestra dopada con bicarbonato, se obtendrá una concentración, por solo presentarse un punto de equivalencia al realizar la valoración. Los resultados obtenidos, en la Tabla 6, estaban por encima del 95% de precisión y del 90% de exactitud. A pesar de que el propio equilibrio que presentaban estas especies hacía que los patrones preparados no fuesen de la concentración exacta calculada, los resultados se consideraron aceptables.⁶⁰ En gran parte, esto fue a causa de que el valorador cuenta con un dosino valorador, un instrumento similar a una bureta automatizada, de 20 mL y configurada para ofrecer una precisión de 20.000 pasos, es decir, es capaz de realizar una valoración con un error de dosificación de 10 µL, lo que mejora tanto la exactitud, como la precisión.

Por último, para realizar el análisis de los límites se midieron cinco aguas tipo I. En todos los casos los valores obtenidos eran muy bajos, lo que significa que el electrodo es muy sensible. Sin embargo, es importante mencionar que en el caso de carbonato no se pudieron calcular, ya que no se detectó esta especie en el agua tipo I.

Tabla 6: Resultados de la validación del 888 Titrande donde se recogen la exactitud, la precisión y los límites de detección y cuantificación obtenidos.

Muestras dopadas (mg/L)	Bicarbonato (mg/L)	Carbonato (mg/L)
Promedio	-	6
Concentración real	-	6
Precisión (%RSD)	-	0,7%
Exactitud	-	90%
Bicarbonato	Bicarbonato (mg/L)	Carbonato (mg/L)
Promedio	23	-
Concentración real	25	-
Precisión (%RSD)	0,6%	-
Exactitud	93%	-
Carbonato/Bicarbonato	Bicarbonato (mg/L)	Carbonato (mg/L)
Promedio	1375	410
Concentración real	1450	420
Precisión (%RSD)	2%	5%
Exactitud	95%	98%
LOD	0,13	-
LOQ	0,16	-

-: El valor no se ha podido determinar, porque no se ha detectado carbonato en el agua Tipo I.

4.3. MEJORA DEL MÉTODO ANALÍTICO OPTIMIZADO

Para la optimización del método analítico se analizaron 10 réplicas de la muestra denominada M54 que correspondía al mortero de un edificio muestreado en Zorrozaurre (Bilbao)⁵⁴ que se utilizó para la optimización de la norma europea UNI 11087/2003 descrito en el artículo de Prieto-Taboada et al⁵³. Sin embargo, como se ha descrito en la parte experimental 3.4.2, cinco de ellas se extrajeron siguiendo todos los pasos, y las otras cinco sin hacer la etapa de filtración con disco, siendo enrasadas con el sólido remanente tras la extracción. Los resultados para los analitos que se presentaban por encima del límite de detección y cuantificación se recogieron en las Tablas 7 y 8. Hay que mencionar que el valor faltante en el caso del nitrato (M54_2.5) correspondía a un valor anómalo (outlier) verificado con un test Q-Dixon al 95% e igualmente, en el caso del potasio las muestras eliminadas (M54_2.2 y M54_2.1) eran outliers eliminados al 90% de confianza. Estos valores anómalos suceden en ocasiones en estas muestras, debido al bajo peso que se toma (0.1 g) prefijado en la norma europea que hace que, a pesar de la molienda con el mortero de ágata, se pueda tomar algún grano que haga diferir la medida considerablemente, por ello, es recomendable hacer 4-5 réplicas y no 3 como suele ser costumbre para poder realizar test estadísticos a pesar de tener que eliminar algún punto. Dejando esto de lado, se puede observar que la precisión obtenida fue ligeramente superior en algunos analitos sin realizar el filtrado.

Tabla 7: Resultados de los aniones extraídos de la muestra M-54 mediante el método de Prieto-Taboada, filtradas (1.1-1.5) y sin filtrar (2.1-2.5), donde se ha quitado el punto M-54_2.5 del nitrato.

MUESTRA	CLORO	NITRITO	NITRATO	SULFATO
M-54_1.5	2274	364	1834	40026
M-54_1.4	2291	378	1852	38868
M-54_1.3	2215	347	1778	39096
M-54_1.2	2386	386	1987	40740
M-54_1.1	2211	352	1719	38846
PROMEDIO	2275	365	1834	39515
DESVIACIÓN	71	17	100	837
%RSD	3%	5%	5%	2%
M-54_2.5	2422	385	-	41156
M-54_2.4	2292	384	1853	40229
M-54_2.3	2106	352	1720	37285
M-54_2.2	2269	377	1823	41531

M-54_2.1	2250	360	1796	41131
PROMEDIO	2268	371	1798	40266
DESVIACIÓN	113	15	57	1734
%RSD	5%	4%	3%	4%

-: Valores anómalos al 95% de confianza.

Tabla 8: Concentración de cationes extraídos de la muestra M-54 mediante el método de Prieto-Taboada, filtradas (1.1-1.5) y sin filtrar (2.1-2.5), donde se han quitado los puntos M-54_2.1 y M-54_2.2 para el potasio.

MUESTRA	SODIO	POTASIO	CALCIO
M-54_1.5	715	652	24723
M-54_1.4	738	627	23675
M-54_1.3	690	618	23509
M-54_1.2	802	528	23995
M-54_1.1	701	603	23207
PROMEDIO	729	606	23822
DESVIACIÓN	45	47	16
%RSD	6%	8%	2%
M-54_2.5	803	672	25184
M-54_2.4	786	587	25520
M-54_2.3	651	620	23425
M-54_2.2	740	-	24933
M-54_2.1	748	-	24629
PROMEDIO	746	627	224
DESVIACIÓN	59	43	16
%RSD	8%	7%	7%

-: Valores anómalos al 90% de confianza

Para la comparación de los resultados se realizaron diferentes test estadísticos para determinar si la etapa de filtrado manual con disco era eliminable. En primer lugar, se realizó un test para comparar las varianzas (prueba F) donde se observaron que todas las varianzas eran comparables.

A continuación, se realizaron pruebas t para muestras con varianzas iguales comparando con los valores tabulados en las tablas de t-student al 95% de confianza y dos colas (H_0 =valores son iguales y H_1 =los valores son desiguales)⁶¹. Al realizar estos test, como los valores t-experimentales obtenidos fueron siempre menores que la t-crítica tabulada al 95% de confianza, se aceptó la hipótesis nula significando que los resultados obtenidos mediante los dos métodos eran comparables. De esta manera, se confirmó que si se usa

el cromatógrafo de iones 930 Compact IC Flex dual de la empresa Metrohm con la ultrafiltración tangencial integrada no es necesaria la etapa de filtrado manual con disco. La mejora en este método optimizado supone un gran paso para la realización de estos análisis por varios motivos. El hecho de eliminar el paso de filtrado con disco: (1) evita la pérdida de muestra en sólidos de filtración complejos como los silicatos al cambiar el disco, (2) disminuye la contaminación por compuestos relacionados con materiales con sustancias extraíbles que afectan a la selectividad del fluoruro, (3) disminuye los residuos, (4) reduce el coste del análisis en material fungible (cada filtro supone 1,10 €) y (5) acorta el tiempo de análisis. Por todo ello, evitar la realización de este paso es una mejora sustancial del método previamente optimizado como alternativa a las normas europeas para el análisis de sales solubles de muestras sólidas provenientes de patrimonio cultural.

4.4. ANÁLISIS DE LOS ESTRATOS DE POMPEYA

Como paso final del trabajo, se realizó la demostración del método mejorado para el análisis de sales solubles en muestras reales, usando como muestras los estratos de distintos lugares del Parque Arqueológico de Pompeya, exactamente las zonas de Porta Marina y Porta Stabia.

El análisis completo constaba de 15 muestras, 8 de Porta Stabia y 6 de Porta Marina. De cada muestra se hicieron 4 réplicas. Además, para realizar el cálculo de los límites de detección y cuantificación se usaron 8 blancos procedimentales de agua Tipo I (Tabla 9). En este caso se no se disponía de una matriz parecida al compuesto a analizar, sin el analito correspondiente por lo que se decidió llevar a cabo el análisis de los blancos usando aguas Tipo I.

Tabla 9: Límites de detección y cuantificación de los blancos procedimentales de sales solubles de los estratos de Porta Marina en mg/L.

Analito	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
LOD	0,2	-	0,009	0,1	0,005	0,02	0,05	0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2
LOQ	0,3	-	0,02	0,2	0,01	0,07	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3

-: No se detectó carbonato en el agua Tipo I.

Los límites procedimentales obtenidos fueron similares o, en algunos casos, ligeramente más altos que los límites instrumentales de la Tabla 2. Esto es algo normal ya que en los

límites procedimentales se realiza todo el procedimiento de extracción y no solo la medida instrumental de un blanco. En cualquier caso, los límites siempre están por debajo de 0,4 mg/L y solo es tan elevado para los iones mayoritarios, siendo los límites muy bajos e incluso sin posibilidad de ser calculados para los elementos minoritarios por no haberse detectado, como en el caso del amonio.

Una vez examinados los resultados del análisis se hizo un estudio estadístico de ellos. Lo primero fue realizar el test de Q-Dixon (al 95%) para apartar los puntos sospechosos. Acto seguido se estudió la precisión de las réplicas, calculando el error relativo, que en todos los casos estaba por debajo del 10%. Según la trompeta de Horwitz⁶⁰ el %RSD aceptable a los niveles medidos (mg/L medidos en disolución) oscila entre el 6-15% por lo que el análisis fue repetitivo a pesar de la heterogeneidad natural de las muestras. Los resultados que se lograron tras el análisis se recogieron en las Tablas 10 y 11. Como se puede ver en ambas tablas las concentraciones oscilan mucho entre estratos, aunque se pueden observar de manera general, altas cantidades de compuestos como cloruro, nitrato y bicarbonato, así como de sodio, potasio y calcio.

Tabla 10: Valores obtenidos en el análisis de sales solubles de los estratos de Porta Stabia en mg/kg.

	ESLAPPS	ES7PS	ES6PS	ES5PS	ES4PS	ES3PS	ES2PS	ES1PS
Fluoruro	52	110	117	89	188	192	55	162
Cloruro	<LOQ	5033	1597	241	531	5308	452	679
Nitrito	38	114	73	24	56	36	91	95
Nitrato	25	55	84	157	39	241	37	34
Sulfato	<LOD	1207	2603	<LOD	<LOD	1055	583	<LOQ
Oxalato	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bicarbonato	25032	29041	27612	32109	38767	36175	32016	30572
Carbonato	<LOD	3782	5638	5843	8597	8597	5270	5704
Sodio	<LOD	1469	480	558	496	3914	<LOD	2127
Potasio	633	2629	1151	2151	988	4155	891	2168
Calcio	6044	7057	6820	6083	7135	5251	6703	5417
Magnesio	<LOQ	398	303	<LOQ	339	<LOQ	<LOQ	<LOQ

*<LOD: Está por debajo del límite de detección.

Tabla 11: Valores obtenidos del análisis de sales solubles de los estratos de Porta Marina en mg/kg.

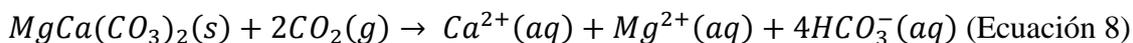
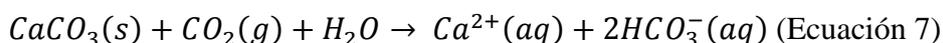
	ESLAPPM	ES5PM	ES4PM	ES3PM	ES2PM	ES1PM
Fluoruro	92	103	244	119	126	288
Cloruro	2624	478	<LOQ	243	954	1101
Nitrito	336	92	21	54	154	137
Nitrato	1006	682	10	541	831	1137
Sulfato	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1314
Oxalato	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bicarbonato	29957	28680	49337	9629	9629	91846
Carbonato	3359	4752	7932	<LOD	<LOD	15199
Sodio	530	<LOQ	567	<LOD	<LOQ	<LOD
Potasio	3187	2446	2648	419	361	712
Calcio	7369	6559	7125	4266	4760	10094
Magnesio	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ

*<LOD: Está por debajo del límite de detección; <LOQ: Está por debajo del límite de cuantificación.

En los resultados obtenidos en ambos puntos de muestreo destacó la aparición fluoruro, cloruro, nitrito, nitrato, potasio, y en especial la alta cantidad de carbonato/bicarbonato. La aparición de fluoruro, así como de cloruro estaba relacionada con la zona donde se recogieron las muestras, es decir, Pompeya se trata de un entorno volcánico, lo que supone que los compuestos ígneos ricos en fluoruros y cloruros abundan.⁶² Además esta región, se trata de un entorno marino (en la antigüedad el mar llegaba a las puertas de Pompeya)⁶³ por lo que podría estar ahí, también, la procedencia de la alta cantidad de cloruros. La gran cantidad de nitrito no era de esperar hallarlos en las capas más enterradas (ESLAPPM y ESLAPPS)⁶⁴, aunque sea un compuesto común en las capas altas del suelo, lo que indica una permeabilidad importante entre estratos. Por otro lado, la baja presencia de sulfatos sobre todo en Porta Marina es llamativo, teniendo en cuenta la alta concentración de sulfatos encontrados en los materiales desenterrados⁴⁸ lo que indica claramente que además del enriquecimiento en sales de los materiales al estar enterrados, la contaminación atmosférica tiene un rol crucial en el afloramiento de sales.

Por último, entre los aniones más destacados estaba el carbonato/bicarbonato que por las altas concentraciones detectadas en los estratos denotaba que estos suelos estaban altamente erosionados. Es decir, la aparición del bicarbonato y el carbonato en suelos volcánicos está directamente relacionado con la degradación de suelos, primero por la

formación de carbonatos y posteriormente, por la disolución de estos según la Ecuaciones 7 y 8.⁶⁵



Una vez estudiada la procedencia, se procedió a determinar la cantidad de sales totales como se indica en la Tabla 12.

Tabla 12: Tabla donde se describen las concentraciones de sales totales en g/L y su pH, en todos los estratos.

Estratos	ESLAPS	ES7PS	ES6PS	ES5PS	ES4PS	ES3PS	ES2PS	ES1PS	ES7PM	ES5PM	ES4PM	ES3PM	ES2PM	ES1PM
Sales totales	32,4	50,9	46,5	47,4	57,3	65,1	46,2	47,7	49,1	44,3	68,2	15,7	17,6	122,3
pH	8,0	8,3	8,5	8,6	9,0	9,0	8,5	8,6	8,2	8,2	8,9	6,6	6,7	9,0

De cara a los resultados obtenidos en la Tabla 12 todos los suelos tenían una cantidad de sales totales entre 15,7-122,3 g/L. Por otro lado, se observó una tendencia conjunta entre el pH y la concentración de sales totales, a mayor salinidad mayor era el pH de la muestra, claro ejemplo de ello se podía ver comparando las muestras ES1PM y ES3PM. En el caso de ES1PM de Porta Marina, el pH era 9 y el nivel de sales totales era de 122,3 g/L. En el estrato ES3PM, en cambio, con un pH de 6,6, el valor de sales era 15,7 g/L. Tras estudiar detenidamente cada caso mediante las concentraciones de las Tablas 10 y 11 se pudo determinar que el analito más influyente en estos valores era el bicarbonato, ya que en concentraciones altas basificaba considerablemente las muestras al aumentar también la concentración de carbonato. Por estas razones se puede decir que todos los estratos eran entre suelos salinos pasando de ligeramente ácidos a alcalinos según el estrato.⁶⁶ Esto aclara la idea de que los materiales mientras están enterrados se van enriqueciendo en sales, pero que no presentan una gran movilidad por el medio en el que se encuentran. Sin embargo, en el momento de ser desenterradas por acción del agua, las sales se movilizan dando paso a los procesos de degradación. Es cierto que ha quedado evidenciado que la atmósfera contaminada de Nápoles tiene una relevancia importante, ya que los sulfatos no parecen ser enriquecidos en los materiales por el enterramiento, sin embargo, un primer paso de desalinización tras el desenterramiento parece crucial para disminuir la concentración de sales en el material de manera controlada y antes de

comenzar los procesos de movilización. Además, es muy probable, que el ataque de la atmósfera contaminada sea menor en caso de que la movilización salina en los materiales sea también menor, al no verse favorecidas las reacciones entre sales existentes y gases atmosféricos.

En cualquier caso, una vez examinado las concentraciones obtenidas, su pH y su salinidad total, se realizó un estudio de análisis de componentes principales (PCA) mediante el programa “Unscrambler” (The Unscrambler® 9.7, Camo Software AS, Noruega) para intentar buscar correlaciones, por ejemplo, entre zonas, estratos o variables, así como su posible proveniencia común entre variables. Para ello, se realizó un PCA con todos los iones y todas las muestras (14 muestras x 11 variables), explicando un 84% de varianza con 3 PC. En la Figura 29 se puede ver que no se distinguían claramente los estratos de los dos puntos de muestreo. Sin embargo, hay cierta tendencia ya que los estratos de Porta Stabia (PS) se distribuyen de manera general a lo largo del PC2 y los estratos de Porta Marian (PM) a lo largo del PC1. Respecto a las relaciones entre estratos, parecen que los estratos ES4PM y ES5PM, incluso el ES2PM, se sitúan próximos entre sí en el modelo, lo que podría ser indicativo de una relación entre ellos.

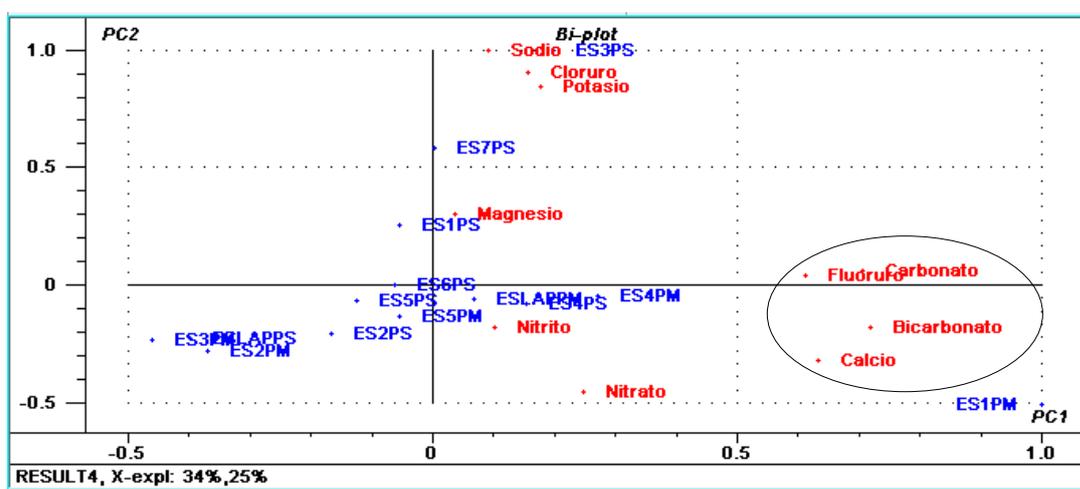


Figura 28: Bi-plot que representa los distintos iones en función de las muestras recogidas de Porta Marina y Porta Stabia.

A continuación, se estudió cada zona de muestreo de manera independiente. En primer lugar, Porta Marina y acto seguido Porta Stabia. El análisis de componentes principales creado para los estratos del suelo de Porta Marina (6 muestras x 11 variables) necesitó de 3 PC para explicar el 97% de la varianza. Por un lado, en la Figura 30 se pueden ver un grupo formado por las muestras ES5PM, ES2PM y ES3PM, y, por otro lado, muestras sueltas. Esto reafirma la idea de que cada estrato es diferente y por tanto bien seleccionado

en el muestreo, a excepción de ES2PM y ES3PM que comparando los datos con los de la Tabla 1, parece que podría tratarse del mismo estrato. Respecto a las variables, parece evidente que el carbonato y bicarbonato está relacionado con el calcio principalmente, debido al carbonato de calcio.

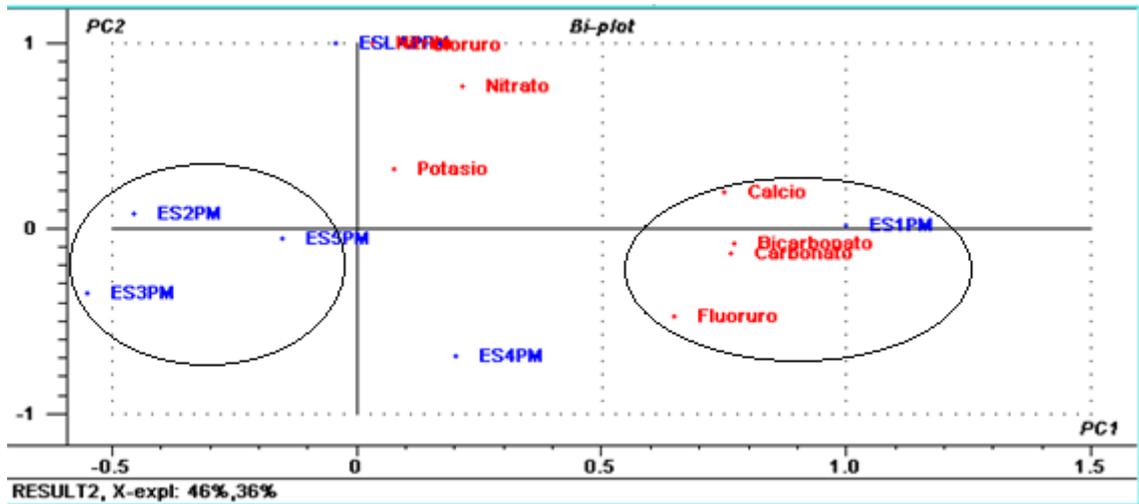


Figura 29: Bi-plot que muestra los iones analizados frente a las muestras de los estratos recogidos en el punto de muestreo de Porta Marina.

Por otro lado, el análisis de componentes principales de Porta Stabia (8 muestras x 11 variables) necesitó de 3 PC para explicar el 80% de la varianza. Como se observa en la Figura 31, aunque no se distinguían grupos claros, sí que se puede apreciar que la parte más profunda era bastante distinta a las demás, debido a que el lapilli (ESLAPPS) es claramente diferente alejándose en lado negativo del PC1. En Porta Marina, el lapilli también parece ser diferente del resto, aunque la separación no es tan evidente como en este caso. Además, en la Tabla 1, ya se menciona que este estrato era muy diferente en especial por su poco peso a igual volumen. Por tanto, la diferencia no es solo morfológica, sino química.

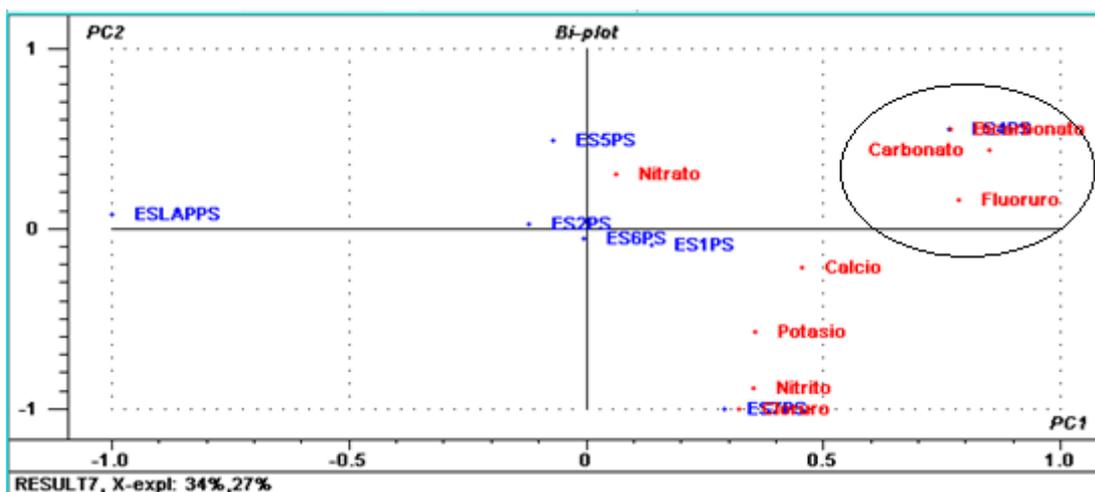


Figura 30: Bi-plot que muestra los iones analizados frente a las muestras de los estratos recogidos en el punto de muestreo de Porta Stabia.

Respecto a la correlación entre variables, al igual que en el caso anterior, se observa correlación entre el carbonato y bicarbonato, y nuevamente están agrupados con el fluoruro. Para evaluar mejor las correlaciones entre variables se creó la Tabla 13, donde se introdujeron la concentración de los iones de todas las muestras, de Porta Marina como los de Porta Stabia. Haciendo referencia a las correlaciones más elevadas ($r > 0.63$), se pudo observar una correlación entre el calcio y carbonato. También se observa una correlación entre el cloruro y el potasio, posiblemente debido a la presencia de cloruro de potasio, algo común en un ambiente marino. Sin embargo, es llamativo que la concentración de sodio, la sal más habitual en ambientes marinos, está presente en concentraciones muy bajas, por lo que el potasio puede provenir de la erosión de las rocas volcánicas.⁶² Además, también se observó una correlación muy cercana entre carbonato, bicarbonato, calcio y fluoruro, lo cual nuevamente parece estar relacionado con la erosión del material original, pasando de estar fijos el material como óxidos a ser compuestos iónicos.

Tabla 13: Tabla de correlaciones de Pearson, construida con los datos en Unscrambler, donde se puede observar las correlaciones entre los distintos iones.

	Fluoruro	Cloruro	Nitrito	Nitrato	Bicarbonato	Carbonato	Potasio	Calcio
Fluoruro	1,000							
Cloruro	0,071	1,000						
Nitrito	-0,124	0,241	1,000					
Nitrato	0,217	0,024	0,675	1,000				
Bicarbonato	0,742	0,010	0,014	0,250	1,000			
Carbonato	0,780	0,119	-0,102	0,109	0,915	1,000		
Potasio	0,122	0,638	0,132	0,092	0,074	0,217	1,000	
Calcio	0,463	0,024	0,276	0,286	0,870	0,738	0,170	1,000

5. CONCLUSIONES

El objetivo principal del trabajo se ha logrado al desarrollar una metodología para el análisis de sales solubles en muestras sólidas de patrimonio natural y cultural. Para ello, el nuevo sistema de análisis simultáneo de cationes, aniones y carbonato/bicarbonato mediante cromatografía iónica y valoración potenciométrica en línea ha sido validado con éxito y, además, se ha mejorado la metodología utilizada actualmente por el grupo basada en normas europeas al añadir una función en línea que evita la necesidad de filtrar con disco las muestras previamente a ser inyectadas mejorando los resultados, coste e impacto de los análisis.

Asimismo, se ha demostrado la validez de este nuevo método mediante el análisis de sales solubles en muestras reales, siendo estas los estratos de dos zonas del Parque Arqueológico de Pompeya (Porta Marina y Porta Stabia). Mediante estos análisis, se ha podido comprobar la correcta elección de los estratos, siendo dos de ellos probablemente un solo estrato (ES2PM y ES3PM). Además, se ha establecido que los estratos están altamente concentrados en sales, con pH muy básicos, lo cual hace enriquecer al material enterrado en sales, que en el momento de ser desenterrado se movilizan con el agua, comenzando el proceso de degradación de los materiales. Por ello, parece importante realizar un tratamiento específico de desalinización una vez desenterrados los materiales para controlar desde el inicio su movilización. Sin embargo, también parece que los análisis han evidenciado que la contaminación atmosférica de Nápoles es crucial en el proceso de degradación por sales solubles, ya que los sulfatos, una de las sales más comunes de las eflorescencias en Pompeya, no han sido encontrados en grandes cantidades en los estratos. Y finalmente, la habitual explicación de la concentración de cloruros en las sales, relacionado con la antigua naturaleza marina del suelo de Pompeya parece estar descartada, estando más relacionada la concentración salina encontrada con la erosión del suelo.

Por todo ello, se puede decir que tanto el equipo como la mejora del método desarrollada han permitido obtener conclusiones relevantes para el estudio del patrimonio y paisaje, particularmente del Parque Arqueológico de Pompeya, demostrando que el uso de la cromatografía iónica en el análisis de patrimonio cultural y natural es realmente relevante.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Vallejo Rafael. *Economía E Historia Del Turismo Español Del Siglo XX*, 2002, Vol. 1.
- (2) UNWTO. *International Tourism Results 2018 and Outlook 2019*. **2019**, No.
- (3) Crotti, R.; Misrahi, T. The Travel & Tourism Competitiveness Index 2015: T&T as a Resilient Contribution to National Development. *Travel Tour. Compet. Rep. 2015* **2015**, 3–46.
- (4) Consejo de Europa. El Convenio Europeo Del Paisaje Ratificado Por España. *Gob. España* **2000**, 11.
- (5) Falser, M.; Yang, M. *Industrial Heritage Analysis*. **2001**, 205.
- (6) Museography, H. *Heritage Museography*. **2017**.
- (7) Escobar, Y. C. Interdisciplinarietà Desafios Para La Educacion Superior y La Investigacion. **2010**, 31, 156–169. <https://doi.org/1909-2474>.
- (8) García-Florentino, C.; Maguregui, M.; Morillas, H.; Marcaida, I.; Madariaga, J. M. A Fast in Situ Non-Invasive Approach to Classify Mortars from a Construction of High Historical Value. *Microchem. J.* **2017**, 133, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.020>.
- (9) Morillas, H.; García-Florentino, C.; Marcaida, I.; Maguregui, M.; Arana, G.; Silva, L. F. O.; Madariaga, J. M. In-Situ Analytical Study of Bricks Exposed to Marine Environment Using Hand-Held X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Laboratory Techniques. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2018**, 146, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.04.020>.
- (10) García-Florentino, C.; Maguregui, M.; Marguá, E.; Torrent, L.; Queralt, I.; Madariaga, J. M. Development of Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry Quantitative Methodologies for Elemental Characterization of Building Materials and Their Degradation Products. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2018**, 143, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.008>.
- (11) Morillas, H.; Marcaida, I.; Maguregui, M.; Carrero, J. A.; Madariaga, J. M. The Influence of Rainwater Composition on the Conservation State of Cementitious Building Materials. *Sci. Total Environ.* **2016**, 542, 716–727.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.041>.

- (12) Principe, C.; Gogichaishvili, A.; Arrighi, S.; Devidze, M.; La Felice, S.; Paolillo, A.; Giordano, D.; Morales, J. Archaeomagnetic Dating of Copper Age Furnaces at Croce Di Papa Village and Relations on Vesuvius and Phlegraean Fields Volcanic Activity. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2018**, *349*, 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.11.002>.
- (13) Rosaria Senatore, M. Pompeii on 79 AD: The Natural Landscape: A New Approach for Visiting an Archaeological Site. *Arts Humanit. Open Access J.* **2018**, *2* (2). <https://doi.org/10.15406/ahoaj.2018.02.00040>.
- (14) De Luca, R.; Miriello, D.; Pecci, A.; Domínguez-Bella, S.; Bernal-Casasola, D.; Cottica, D.; Bloise, A.; Crisci, G. M. Archaeometric Study of Mortars from the Garum Shop at Pompeii, Campania, Italy. *Geoarchaeology* **2015**, *30* (4), 330–351. <https://doi.org/10.1002/gea.21515>.
- (15) BBC News. Pompeii: Vesuvius eruption may have been later than thought <https://www.bbc.com/news/world-europe-45874858> (accessed Jun 20, 2019).
- (16) Carey, S.; Sigurdsson, H. The Intensity of Plinian Eruptions. *Bull. Volcanol.* **1989**, *51* (1), 28–40. <https://doi.org/10.1007/BF01086759>.
- (17) Sigurdsson, H.; Cashdollar, S.; Sparks, S. R. J. The Eruption of Vesuvius in A. D. 79: Reconstruction from Historical and Volcanological Evidence. *Am. J. Archaeol.* **2006**, *86* (1), 39. <https://doi.org/10.2307/504292>.
- (18) Starostin, A. B.; Barmin, A. A.; Melnik, O. E. A Transient Model for Explosive and Phreatomagmatic Eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2005**, *143* (1–3), 133–151. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.09.014>.
- (19) Lalla, E.; Caramazana Sansano, A.; Sanz-Arranz, A.; Alonso Alonso, P.; Medina García, J.; Martínez-frías, J.; Rull-Perez, F. Espectroscopía Raman de Basaltos Correspondientes Al Volcán de Las Arenas , Tenerife. *MACLA - Soc. Española Mineral.* **2010**, *13* (1), 129–130.
- (20) Civetta, L.; Galati, R.; Santacroce, R. Magma Mixing and Convective Compositional Layering within the Vesuvius Magma Chamber. **1991**, 287–300.
- (21) Sanchez, J.; Ortiz, K. La Ciudad Arqueológica de Pompeya Vista Desde La

Química Analítica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 2018.

- (22) Özgenel, L. A Tale of Two Cities: In Search for Ancient Pompeii and Herculaneum. **2008**, *1* (25), 1–25.
- (23) Maguregui, M.; Knuutinen, U.; Castro, K.; Madariaga, J. M. Raman Spectroscopy as a Tool to Diagnose the Impact and Conservation State of Pompeian Second and Fourth Style Wall Paintings Exposed to Diverse Environments (House of Marcus Lucretius). *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41* (11), 1400–1409. <https://doi.org/10.1002/jrs.2671>.
- (24) Prieto-Taboada, N.; Fdez-Ortiz De Vallejuelo, S.; Veneranda, M.; Marcaida, I.; Morillas, H.; Maguregui, M.; Castro, K.; De Carolis, E.; Osanna, M.; Madariaga, J. M. Study of the Soluble Salts Formation in a Recently Restored House of Pompeii by In-Situ Raman Spectroscopy. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19485-w>.
- (25) Marcaida, I.; Maguregui, M.; Morillas, H.; Prieto-Taboada, N.; Veneranda, M.; Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S.; Martellone, A.; De Nigris, B.; Osanna, M.; Madariaga, J. M. In Situ Non-Invasive Multianalytical Methodology to Characterize Mosaic Tesserae from the House of Gilded Cupids, Pompeii. *Herit. Sci.* **2019**, *7* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0246-1>.
- (26) Sarmiento, A.; Maguregui, M.; Martínez-Arkarazo, I.; Angulo, M.; Castro, K.; Madariaga, J. M. Recent Advances in Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy I. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38* (April), 1538–1553. <https://doi.org/10.1002/jrs>.
- (27) Fu, L.; Shi, S. Y.; Chen, X. Q. Accurate Quantification of Toxic Elements in Medicine Food Homologous Plants Using ICP-MS/MS. *Food Chem.* **2018**, *245* (October 2017), 692–697. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.136>.
- (28) Pereira, J. B.; Dantas, K. G. F. Evaluation of Inorganic Elements in Cat's Claw Teas Using ICP OES and GF AAS. *Food Chem.* **2016**, *196*, 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.057>.
- (29) Amorello, D.; Barreca, S.; Bruno, M.; Milia, A.; Orecchio, S.; Pettignano, A. Chemical Characterization of Ancient Liturgical Vestment (Chasuble) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP–OES). *Microchem. J.* **2016**, *129*, 305–309. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.07.011>.

- (30) Blanco-Zubiaguirre, L.; Ribechini, E.; Degano, I.; La Nasa, J.; Carrero, J. A.; Iñañez, J.; Olivares, M.; Castro, K. GC–MS and HPLC-ESI-QToF Characterization of Organic Lipid Residues from Ceramic Vessels Used by Basque Whalers from 16th to 17th Centuries. *Microchem. J.* **2018**, *137*, 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.10.017>.
- (31) Karapanagiotis, I.; Mantzouris, D.; Cooksey, C.; Mubarak, M. S.; Tsiamyrtzis, P. An Improved HPLC Method Coupled to PCA for the Identification of Tyrian Purple in Archaeological and Historical Samples. *Microchem. J.* **2013**, *110*, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.02.008>.
- (32) Ruiz-Recasens, C.; Campo-Francés, G.; Fernandez-Vidal, I.; Oriola, M. Identification of Cellulose Ethers in Cultural Heritage by Means of MALDI-TOF-MS. *J. Cult. Herit.* **2017**, *24*, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.11.008>.
- (33) CSIC. Conceptos Fundamentales de Cromatografía. In <Http://Www.Mncn.Csic.Es>; 2011; pp 1–12. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (34) Trujillo, E.; Fonseca, G.; García, M. A.; Martínez, V. Evaluación de La Cromatografía Iónica Para Fomentar Su Uso En La Investigación y Estudios de Posgrado En Ciencias Del Agua. *Form. Univ.* **2009**, *2* (1), 7–16. <https://doi.org/10.4067/S0718-50062009000100003>.
- (35) Antczak-Chrobot, A.; Bąk, P.; Wojtczak, M. The Use of Ionic Chromatography in Determining the Contamination of Sugar By-Products by Nitrite and Nitrate. *Food Chem.* **2018**, *240* (August 2017), 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.158>.
- (36) Castillo-Miranda, J. O.; Torres-Jardón, R.; García-Reynoso, J. A.; Mar-Morales, B. E.; Rodríguez-Gómez, F. J.; Ruiz-Suárez, L. G. Mapping Recession Risk for Cultural Heritage Stone in Mexico City Due to Dry and Wet Deposition of Urban Air Pollutants. *Atmosfera* **2017**, *30* (3), 189–207. <https://doi.org/10.20937/ATM.2017.30.03.01>.
- (37) Lemmon, J. P. Ion Chromatography. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; 2001; pp 1–4.
- (38) da Silva Figueiredo, E.; de Castro Vieira, E.; D’Elia, E. Comparing a Novel Voltammetric Method with a Standardized Method for Quality Control of

- Biodiesel. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.003>.
- (39) Pr, B.; Nacionales, L.; Farmac, C. Objetivos Introducir Los Conceptos de: Desarrollo Del Protocolo Calificación de Instrumento Procedimiento Analítico Extensión de La Validación Transferencia de Métodos Validación de Ensayos Químicos, Físicos, Biológicos y Microbiológicos. **2002**, 1–83.
- (40) Herbrink, M.; de Vries, N.; Rosing, H.; Huitema, A. D. R.; Nuijen, B.; Schellens, J. H. M.; Beijnen, J. H. Development and Validation of a Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Analytical Method for the Therapeutic Drug Monitoring of Eight Novel Anticancer Drugs. *Biomed. Chromatogr.* **2018**, *32* (4), 1–9. <https://doi.org/10.1002/bmc.4147>.
- (41) Duffao, Boris. Rojas, Fabiola. Guerrero, Isabel. Roa, L. Validación de Métodos y Determinación de La Incertidumbre de La Medición. **2010**, 5–70.
- (42) Miller, J. N. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part 2. *Analyst* **1991**, *116* (January), 3–14.
- (43) González, S. R. S. La Elección Del Método de Análisis: Importante e Impacto, 2018.
- (44) Tarrago-Trani, M. T.; Phillips, K. M.; Cotty, M. Matrix-Specific Method Validation for Quantitative Analysis of Vitamin C in Diverse Foods. *J. Food Compos. Anal.* **2012**, *26* (1–2), 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.03.004>.
- (45) González, A. G.; Herrador, M. Á.; Asuero, A. G. Intra-Laboratory Assessment of Method Accuracy (Trueness and Precision) by Using Validation Standards. *Talanta* **2010**, *82* (5), 1995–1998. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.07.071>.
- (46) Veneranda, M.; Prieto-Taboada, N.; Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S.; Maguregui, M.; Morillas, H.; Marcaida, I.; Castro, K.; Garcia-Diego, F. J.; Osanna, M.; Madariaga, J. M. In-Situ Multianalytical Approach to Analyze and Compare the Degradation Pathways Jeopardizing Two Murals Exposed to Different Environments (Ariadne House, Pompeii, Italy). *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *203*, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.115>.
- (47) Grupo IBeA. APUV-IBeA – Research in Pompeii. Chemical analysis and in situ characterization of mortars and pigments <http://apuv-ibea.com/es/> (accessed Jun

- 17, 2019).
- (48) Prieto-Taboada, N.; Ibarondo, I.; Gómez-Laserna, O.; Martínez-Arkarazo, I.; Olazabal, M. A.; Madariaga, J. M. Buildings as Repositories of Hazardous Pollutants of Anthropogenic Origin. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *248–249* (1), 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.008>.
- (49) Adriaens, A. Non-Destructive Analysis and Testing of Museum Objects: An Overview of 5 Years of Research. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2005**, *60* (12), 1503–1516. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.006>.
- (50) Martínez-Arkarazo, I.; Angulo, M.; Bartolomé, L.; Etxebarria, N.; Olazabal, M. A.; Madariaga, J. M. An Integrated Analytical Approach to Diagnose the Conservation State of Building Materials of a Palace House in the Metropolitan Bilbao (Basque Country, North of Spain). *Anal. Chim. Acta* **2007**, *584* (2), 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.11.046>.
- (51) Uhrovčík, J. Strategy for Determination of LOD and LOQ Values - Some Basic Aspects. *Talanta* **2014**, *119*, 178–180. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.061>.
- (52) Standardization, E. C. F. *EN 16455:2014*; 2016. <https://doi.org/9780580790164>.
- (53) Prieto-Taboada, N.; Gómez-Laserna, O.; Martínez-Arkarazo, I.; Olazabal, M. A.; Madariaga, J. M. Optimization of Two Methods Based on Ultrasound Energy as Alternative to European Standards for Soluble Salts Extraction from Building Materials. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19* (6), 1260–1265. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2012.03.002>.
- (54) Steinbauer, M. J.; Gohlke, A.; Mahler, C.; Schmiedinger, A.; Beierkuhnlein, C. Quantification of Wall Surface Heterogeneity and Its Influence on Species Diversity at Medieval Castles - Implications for the Environmentally Friendly Preservation of Cultural Heritage. *J. Cult. Herit.* **2013**, *14* (3), 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.06.003>.
- (55) Galán, D.; Fernandez, R. Implication of the nox in the atmospheric chemistry. *Rev. Electrónica Medioambiente UCM.* **2006**, 98.
- (56) Pinheiro, A. C.; Mesquita, N.; Trovão, J.; Soares, F.; Tiago, I.; Coelho, C.; de Carvalho, H. P.; Gil, F.; Catarino, L.; Piñar, G.; et al. Limestone Biodeterioration:

- A Review on the Portuguese Cultural Heritage Scenario. *J. Cult. Herit.* **2019**, *36*, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.07.008>.
- (57) Rincón, J. M.; Romero, M. Fundamentos y Clasificación de Las Eflorescencias En Ladrillos de Construcción. *Mater. Construcción* **2000**, *50* (260), 63–69. <https://doi.org/10.3989/mc.2000.v50.i260.391>.
- (58) Fronteau, G.; Schneider-Thomachot, C.; Chopin, E.; Barbin, V.; Mouze, D.; Pascal, A. Black-Crust Growth and Interaction with Underlying Limestone Microfacies. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **2010**, *333* (1), 25–34. <https://doi.org/10.1144/sp333.3>.
- (59) Barca, D.; Belfiore, C. M.; Crisci, G. M.; La Russa, M. F.; Pezzino, A.; Ruffolo, S. A. A New Methodological Approach for the Chemical Characterization of Black Crusts on Building Stones: A Case Study from the Catania City Centre (Sicily, Italy). *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26* (5), 1000–1011. <https://doi.org/10.1039/c0ja00226g>.
- (60) Rivera, C.; Rodríguez, M. Uso de La Ecuación de Horwitz En Laboratorios de Ensayos NMX-EC-17025-IMNC-2006. *Simposio de Metrología*; 2010; pp 1–8.
- (61) José Pedro García Sabater; “Fundamentals of Queueing Theory” por Donald Gross y Carl Harris. También *Factory Physics* (Hopps and Spearman); y *Manufacturing Systems Modelling and Analysis* (Curry y Feldman); *Rogle. Aplicando Teoría de Colas En Dirección de Operaciones*. **2015**, 1–86.
- (62) Huízar Álvarez, R.; Carrillo Rivera, J. J.; Juárez, F. Fluoride in Groundwater: Levels, Origin and Natural Control at the Tenextepango Region, Morelos, México. *Investig. Geográficas* **2016**, No. 90, 40–58. <https://doi.org/10.14350/rig.47374>.
- (63) Matless, D. Next the Sea: Eccles and the Anthropogenic. *J. Hist. Geogr.* **2018**, *62*, 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhg.2018.05.013>.
- (64) Zappia, G.; Sabbioni, C.; Riontino, C.; Gobbi, G.; Favoni, O. Exposure Tests of Building Materials in Urban Atmosphere. *Sci. Total Environ.* **1998**, *224* (1–3), 235–244. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00359-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00359-3).
- (65) Rezaei, M.; Sameni, A.; Abbaslou, H.; Baghernejad, M. Mineralogy and Geochemistry of Calcareous Pedons in Relation to Soil-Forming Factors. *Soc. española Mineral.* **2012**, 88–89.

- (66) Porta casanellas, J. Edafología Para La Agricultura y El Medio Ambiente. **2006**, 807.



Resumen

El patrimonio cultural y natural es de suma importancia para el Paisaje, por lo que conservarlo es de vital importancia. Para garantizar la conservación de estos lugares es fundamental conocerlo al detalle, así como las afecciones que lo alteran. El objetivo principal de este estudio ha sido desarrollar un método innovador para el análisis de sales solubles en patrimonio cultural y natural. Para ello, se ha realizado la validación del instrumento modular 930 Compact IC Flex dual y el valorador volumétrico 888 Titrando (Metrohm) para el análisis simultáneo de aniones, cationes y carbonato/bicarbonato. A continuación, se ha llevado a cabo la mejora del método utilizado previamente (basado en normas europeas) para la medición de sales solubles para realizarlo de manera más sostenible e innovadora, mejorando el análisis y reduciendo considerablemente la generación de residuos y el gasto económico. Una vez confirmado el correcto funcionamiento del instrumento y mejorado el método de análisis, para demostrar la validez del método con muestras reales se han analizado los estratos de dos zonas del suelo del Parque Arqueológico de Pompeya. Gracias al método desarrollado, se ha determinado que los estratos del suelo están altamente contaminados en cuanto a sales totales favoreciendo el enriquecimiento en sales de los materiales que continúan enterrados. Por ello, el desenterramiento favorece su movilización generando uno de los mayores problemas de conservación en el Parque, por lo tanto, un primer paso de desalinización de los materiales desenterrados parece fundamental teniendo en cuenta los resultados.

eman ta zabal zazu



Universidad Euskal Herriko
del País Vasco Unibertsitatea