

Evaluación del contenido y distribución de sales en las pinturas murales de Goya en la bóveda «Regina Martirum» del Pilar de Zaragoza

BELEN FRANCO

JOSEP GISBERT

IGNACIO MATEOS

PILAR NAVARRO

PEDRO LÓPEZ

Dpto. Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

Estudio de salinidad

El estudio de sales se llevó a cabo en dos etapas:

- a. Mayo-Octubre de 2002. Se identificó la distribución y composición de las sales en toda la bóveda y se documentó la estratigrafía de morteros.
- b. Noviembre 2005-Junio 2006. Estudio detallado de la zona de actuación, con un estudio de las sales en el interior del muro. Con el resultado de este estudio se tomaron importantes decisiones de actuación incluidos los protocolos de desalación; el trabajo incluyó un seguimiento de las actuaciones.

Presentamos en esta publicación los resultados de los estudios del año 2002 y dejamos los estudios posteriores para otra publicación. Los promotores de las actuaciones fueron la Dirección General de Patrimonio de la Diputación General de Aragón (DGA) y Caja Madrid. La dirección técnica de los mismos la compartieron el Instituto de Patrimonio Histórico

Español (IPHE) y la Dirección General de Patrimonio de la DGA.

Para este trabajo empleamos la denominación de los sectores definidos en la intervención de emergencia de Noviembre 2000-Enero 2001 por la empresa Ágora, S. L.

El problema de las sales se originó por una entrada de agua desde la cubierta localizada en el lado SW de la bóveda, donde las cubiertas de la nave inciden a mayor altura sobre el murete de la misma. El punto de entrada del agua en la buhardilla tiene su correspondencia en las pinturas en la parte baja y central del sector 6 (figs. 1 y 3).

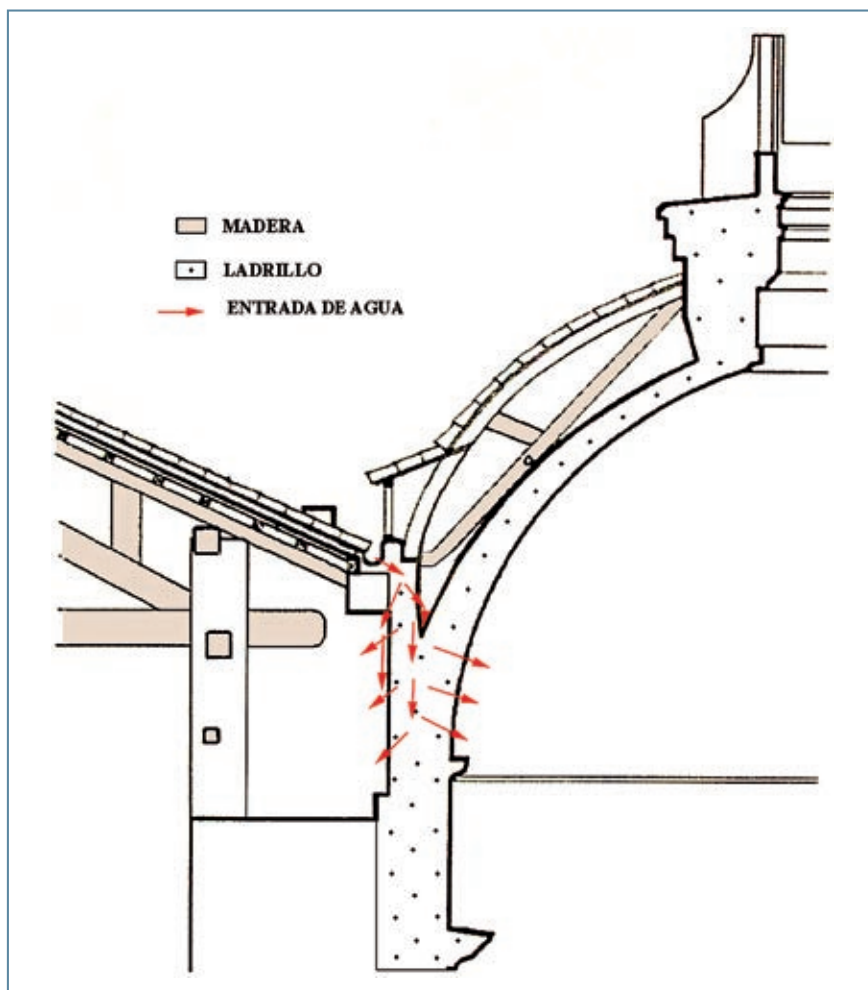
Composición de los muros y estratigrafía de la pintura

La bóveda esta construida en ladrillo y tiene una altura de 6 m desde el centro de la semiesfera, de 12 m de diámetro. Según los alzados del arquitecto del Pilar, Sr. Teodoro Ríos, el espesor del muro de la bóveda es de 50 cm, excepto en los dos metros inferiores en los que se inserta en un murete perimetral de 1 m de grosor y que se suman a los

0,4 m de la bóveda. Esta última está reforzada con ocho nervios que coinciden con los vértices del octógono que forma el murete perimetral.

Según los datos de nuestro informe (ARBOTANTE, 2002), el ladrillo de los muros (tanto la bóveda como el muro perimetral) es un ladrillo tradicional, de 45 x 22,5 x 5 cm, con mortero de yeso, sobre el que se dispone un enfoscado de yeso basto de 10 cm de grosor, una capa de 5 mm de mortero mixto de cal y yeso con árido de 0,1 mm de tamaño y dosificación 1:1 y, finalmente, una capa de 5 mm de mortero de cal con árido de 0,4 mm de tamaño y dosificación 1:1, sobre el que se dispone la capa pictórica (fig. 2).

Figura 1. Sección de la bóveda y punto de entrada de agua de cubiertas.



Cartografía de sales y humedades en la bóveda

Mineralogía de sales

En noviembre de 2000 técnicos del IPHE (IPHE, 2001) identificaron las sales presentes en la zona de pérdida pictórica a consecuencia de la gotera. Usaron dos metodologías:

Met. A) Difracción directa de RX de la eflorescencia mezclada con mortero.

Met. B) Lavado del mortero con agua destilada, evaporación del agua en el laboratorio y difracción de RX del residuo obtenido.

Los resultados fueron:

- *Sales en enfoscado* (sólo Met. B): **Yeso** ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca SO}_4$), **Halita** (ClNa), **Nitro** (NO_3K), **Silvina** (ClK) y quizás algo de **Carnalita** ($\text{Cl}_3\text{KMg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- *Sales en el límite enfoscado-enlucido* (sólo Met. A): **Silvina**, **Halita** y **Nitro**, con el matiz de un predominio de **Halita** en zonas altas y de **Silvina** y **Halita** en zonas bajas.
- *Sales en el enlucido*. (Met. A): **Nitro** (mayoritario) y algo de **Silvina** y **Yeso**. (Met. B): **Silvina**, **Halita** y **Basanita** y accesoriamente **Nitro** y **Carnalita**
- *Sales en la capa pictórica*. (Met. A): **Halita**, **Nitro**, **Silvina** y algo de **Yeso**.

En una muestra de posición indeterminada, a través de un estudio con microscopio de barrido sobre una preparación estratigráfica de la película pictórica, se identificó también **Singenita** ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)$) y **Yeso**

Cuatro años después (Noviembre de 2005), completamente seca la zona constituida por la pérdida pictórica más los arranques (aproximadamente unos 5m^2), se recogie-

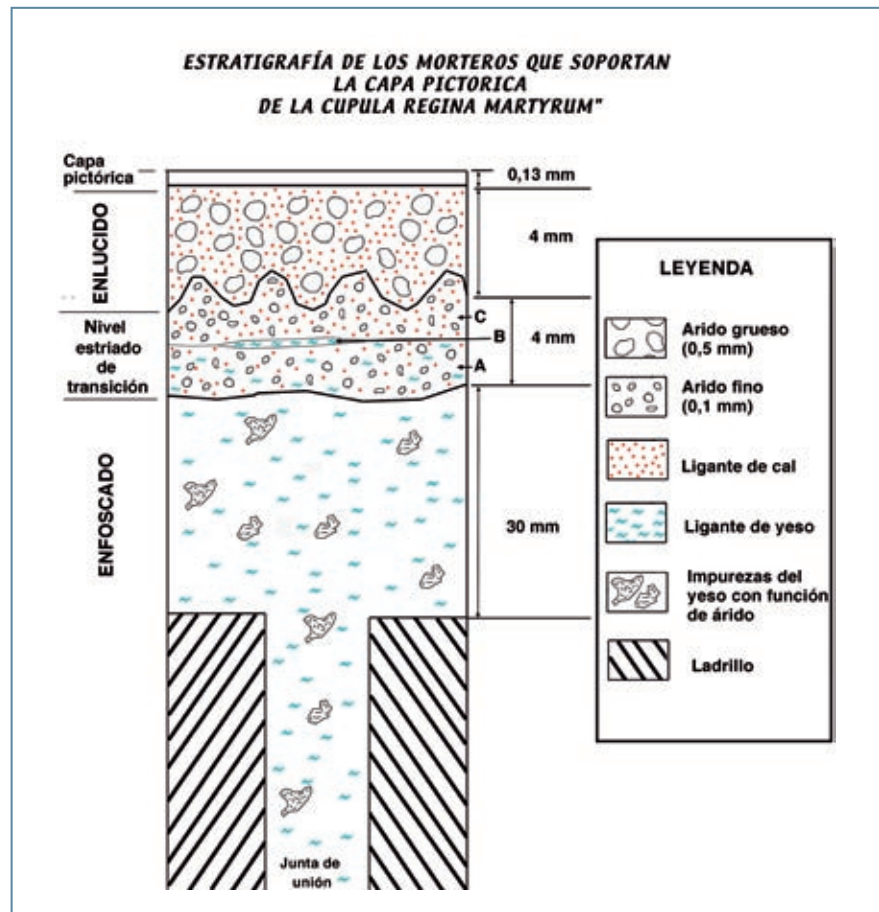
ron sobre el enfoscado con un cepillo suave 1100 gr de sales que, identificadas por difracción de rayos X, resultaron ser esencialmente tres: **Nitro, Silvina y Halita.**

Las discrepancias de resultados según se use la metodología A o B (véase sobre todo en las sales del enlucido en año 2000), es un problema de difícil solución pues la metodología A (más «real») sólo puede usarse cuando hay una eflorescencia bien desarrollada y esto sucede en pocas ocasiones. A esto hay que añadirle que trabajar con especies minerales salinas es muy problemático dado su carácter metaestable en función de la humedad y temperatura ambientes. Es por ello que para el presente estudio en que se requería un tratamiento cuantitativo que permitiera comparar entre sí todos los puntos muestreados de la bóveda, hemos utilizado una metodología geoquímica sin entrar en el problema de qué especies minerales concretas podrían encontrarse en cada punto.

Cartografía de Sales y Humedades

Fue BORELLI, en 1994, el primero en elaborar mapas de sales en pinturas murales. Hace diez años, nuestro equipo comenzó a trabajar en una simplificación del método de Borelli. Este trabajo se acompañó de una serie de experimentos sobre distintos tipos de obleas según el soporte, el reparto de sal entre la piedra y el sorbente (FRANCO et al., 2002), la conductividad base de los materiales (BLANCO et al., 2005) y los mecanismos de movimiento de la sal en distintos materiales (BLANCO et al., 2006a y 2006b), experimentos que han permitido establecer una metodología óptima en la cartografía de sales.

Los trabajos objeto de esta publicación se realizaron en Mayo de 2002. Los puntos de la red de medidas estaban separados entre



sí 50 cm (lateral y verticalmente), dispuestos en hileras concéntricas al tresbolillo. La salinidad de cada punto se estimó a través de los datos de conductividad medida por un conductímetro marca Crisón, al que se le añadió un sensor de construcción propia que permite medir directamente sobre la capa pictórica a través de una oblea.

Las medidas en cada punto se realizaron con obleas de gel celulósico (Hidroxipropil celulosa con agua destilada al 10%) colocado sobre una doble capa de papel Japón para evitar que quedaran restos sobre las pinturas (foto 1). La superficie de la oblea de gel era de 3,1 cm² y su volumen de 0,94 cm³. El tiempo de contacto con las pinturas fue de 6 minutos (tiempos según FRANCO et al., 2002).

Una vez conocida la conductividad en cada uno de los puntos de la red, se extra-

Figura 2. Estratigrafía de morteros en la bóveda.

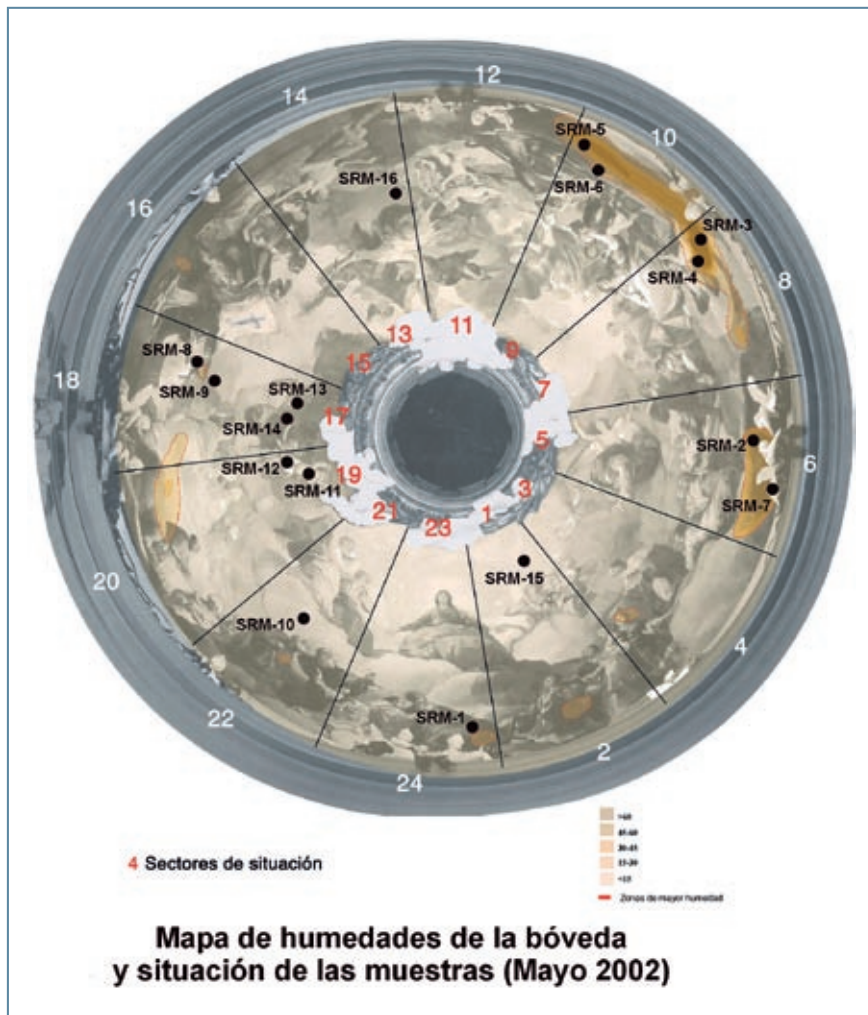


Figura 3. Mapa de humedades en octubre de 2002.

polaron los datos a toda la superficie de la bóveda. Los resultados se representaron gráficamente mediante la técnica de isolíneas.

También se analizó, en 16 puntos de alta concentración salina (ubicación en fig. 3), el tipo de sales presentes. El muestreo se realizó con apósitos de celulosa (Arbocell BC 1000 y agua destilada) de 9 x 9 cm de lado y 3 mm de espesor. Tras dejar el apósito diez minutos en contacto con las pinturas, fueron retirados.

No se pudieron colocar los apósitos en el mismo lugar que las obleas al desaconsejarlo el restaurador director de proyecto D. Leandro de la Vega; se evitó colocarlos sobre los pigmentos azules, verdes y rojos que eran los potencialmente hidrosolubles. Por ello, sólo 2 de los 16 apósitos coincidieron exactamente en situación con el lugar de medida de la oblea. La celulosa se lavó con 200 ml de agua destilada y fue analizada en el Centro de Análisis de Aguas S.A. de Murcia.

En todos los puntos de la malla se determinó también la humedad con un higrómetro marca Humitest. Finalmente, se dibujó un mapa de humedades mediante la técnica de isolíneas.



Foto 1. Interfaz de medida para la cartografía de sales.



Foto 2. Punto de entrada de agua en el murete perimetral visto desde las falsas de la iglesia. Las flechas rojas indican las líneas de escorrentía.

Cartografía de Humedades

Los resultados (fig. 3) obtenidos fueron los siguientes:

- Existía una acumulación de humedad junto a los desconchados de las goteras (sectores 6, 8 y 10); era una acumulación de forma aplanada en sentido horizontal que no superaba los 2 m de altura sobre la base de la bóveda (parte más baja de las pinturas). Llama la atención la falta de conexión entre la mancha del sector 6 y la de los sectores 8-10 (fig. 3).
- En el resto de la bóveda existen seis pequeñas manchas más de humedad (sectores 2, 4, 16, 18, 20, 22 y 24), de menor intensidad que las de la gotera pero con una disposición espacial parecida.
- En la parte más alta de la bóveda (los dos tercios superiores) la aparición de manchas de humedad es nula.

También se realizaron medidas de humedad y observaciones directas en la falsa del tejado donde puede observarse directamente una parte del dorso del murete perimetral y que resultó ser el punto de entrada de agua de cubiertas. Aquí se observaba la huella de las escorrentías de intrusión de agua desde el tejado (foto 2).

Discusión y conclusiones

El punto de entrada del agua en la buhardilla (fig. 1) corresponde a la parte baja y central del sector 6. En la falsa de la buhardilla la humedad se distribuye de arriba a abajo mientras que del lado de las pinturas lo hace en forma de fajas horizontales. Por otros estudios sincrónicos se pudo establecer que a pesar de la actuación de emergencia, en el momento de este estudio (mayo 2002) seguían produciéndose intrusiones de agua desde cubiertas.



Foto 3. Punto de entrada de agua visto desde cubiertas. Las flechas rojas indican el lugar exacto de intrusión.

La morfología de las manchas de humedad sugiere que no hay impacto directo del agua sobre la bóveda sino que penetra a través del murete perimetral y accede a la bóveda en el punto donde los ladrillos de la cúpula se unen con los de los muretes exteriores (fig. 1). Esto explicaría la distribución de las humedades en el lado de la bóveda pues al llegar a la inserción entre los dos muretes, el agua dejaría de tener un recorrido vertical para desplazarse horizontalmente por el inglete de inserción empaquando tanto el murete perimetral como el muro de la bóveda con las pinturas (fig. 1). El recorrido del agua en la fábrica puede seguir vericuetos intrincados y esta es una de las explicaciones de porqué no hay conexión en la superficie de las pinturas entre la banda de humedades del sector 6 y las de los sectores 8 y 10. Idéntica explicación se puede dar al hecho de que hacia el Sur del sector 6 (sector 4) prácticamente no existen humedades.

Así pues, las humedades se distribuyen en una faja horizontal desarrollada hacia el

N del punto donde se localizó la gotera. La morfología de esta faja sugiere que la humedad penetra en la bóveda a través del murete perimetral, acumulándose en el inglete de inserción con el muro de la bóveda y moviéndose, preferentemente, en sentido de las agujas del reloj.

Las pequeñas manchas en los sectores 2, 4, 16, 18, 20, 22 y 24 es probable que se deban a acumulaciones higroscópicas de humedad, asociadas a sales que no tienen por qué manifestarse siempre en superficie y, probablemente, como testigos de pequeñas goteras históricas.

Cartografía de Sales

Resultados

Los resultados en el conjunto de la cúpula están representados en la figura 4; tal como se aprecia en la misma, la distribución de la salinidad, como tónica general, presenta formas concéntricas. A grandes rasgos, podemos definir tres zonas diferenciadas (al referirnos a su altura relativa usaremos como nivel de referencia la base de la bóveda).

1. Banda inferior, entre 0,2 y 2,5 m de altura (el tercio inferior de la bóveda): en ella se localizan los mínimos de conductividad. Esta faja de valores mínimos, sin embargo, está localmente rota por una banda más estrecha donde se hallan los máximos de salinidad, y que coincide con los desconchones y deterioros por sales de la gotera que ha provocado las actuales intervenciones. La banda de baja conductividad desaparece en el sector 24 y es mucho más reducida en los sectores 2, 4 y 22.

2. Banda superior, a más 2,5 m de altura (los dos tercios superiores de la bóveda): su salinidad es intermedia (excepto en los sectores 1, 5, 7, 9, y 15, donde es media-baja). Muchos de los sectores de esta área están cru-

zados por una banda estrecha (en la base de los sectores impares) de baja salinidad.

En las dos bandas existen máximos salinos de segundo orden con una distribución irregular. Se pueden distinguir dos tipos:

- Los relacionados con la banda inferior se sitúan en su límite más elevado (sectores 18, 22, 21, y 23).
- Los relacionados con las partes altas de la bóveda se localizan en los sectores 1, 17 y 19.

Finalmente, para completar los resultados obtenidos con estas muestras de salinidad global, se han realizado análisis químicos detallados en 16 puntos de la bóveda (Tablas 1 y 2), sus valores han permitido traducir a gramos de sal por unidad de superficie la leyenda de conductividades del mapa.

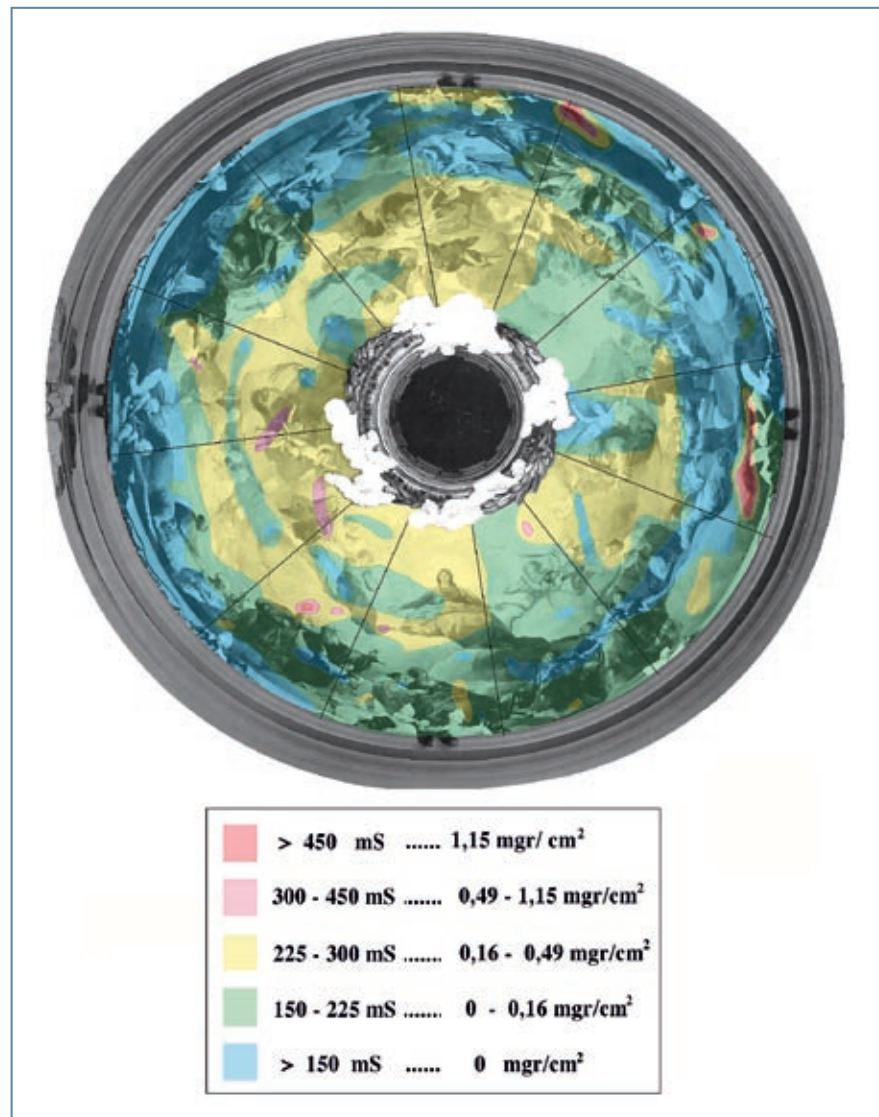
Discusión

En cualquier paramento la distribución de máximos salinos se dispone alrededor de los focos de humedad. En toda la banda inferior deberían existir muchas más sales en función de las humedades observadas. La única explicación razonable para que esto no ocurra es suponer que la banda de mínimo inferior coincide con zonas donde se aplicó algún recubrimiento (¿primal?), de modo que la superficie quedó impermeabilizada. Esta conclusión parece especialmente acertada en los lugares de máximos salinos, donde en escasos centímetros se pasa de los valores más altos a los más bajos.

Esto plantea una interesante pregunta: ¿se pueden distinguir las zonas tratadas con primal (u otro producto impermeabilizante) por poseer salinidades muy bajas? La respuesta es afirmativa, por los siguientes motivos:

1. Teóricamente es el comportamiento esperable de un paramento impermeabilizado, con un producto acrílico o plástico.
2. La petrografía y ensayos hídricos del enlucido y de la capa pictórica que se desprendieron a consecuencia de la gotera demuestran que estaban tratados superficialmente con un producto impermeabilizante (ARBOTANTE, 2002). Esta pérdida está enclavada dentro de un sector de muy baja conductividad y es probable que la intensidad del deterioro sea, en parte, consecuencia de la citada impermeabilización.
3. Hemos medido la conductividad en un mortero de cal reciente con capa pictórica superficial (de la Escuela de Oficios de León, fabricado en 1998), sin sales, y ha resultado ser de $90 \mu\text{S}/\text{cm}$. Esta medida está bastante por debajo del límite propuesto de $150 \mu\text{S}/\text{cm}$. No obstante, sospechamos que la conductividad «natural» del mortero de época de Goya ha de ser más elevada; en primer lugar porque se colocó sobre un paramento de yeso y en el secado algo de sulfato llegó a la superficie; en segundo lugar, porque los ciclos verano-invierno son la causa de una sutil evaporación que provoca un ligero incremento salino superficial y, obviamente, las pinturas de Goya son mucho más antiguas que el patrón utilizado. Y, en tercer lugar, porque en la mayoría del mortero de cal de la bóveda con pinturas originales y sin ninguna patología se encuentra entre 150 y $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ de conductividad

Sería interesante cotejar el mapa de salinidades con las zonas que se restauraron en las décadas de 1950 y 1960. Dicha información sería decisiva para despejar cualquier



duda. En cualquier caso, se puede afirmar que cuando la conductividad esté por debajo de $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ la superficie ha sido tratada, probablemente en algunas de las actuaciones del siglo xx.

Los máximos salinos secundarios relacionados con la banda inferior se podrían interpretar como testigos de pequeñas goteras históricas. No obstante, su contenido salino es bajo y no es en absoluto preocupante.

Los máximos salinos de la banda superior también poseen un contenido salino bajo. Podrían ser el resultado de goteras históricas o, por su situación, de humedades de con-

Figura 4. Mapa de sales en Octubre de 2002.

Tabla I: COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS (ANIONES).
LOS PATRONES SON LOS BLANCOS COLOCADOS SOBRE UN CRISTAL PARA IDENTIFICAR LOS IONES
PROVENIENTES DEL ARBOCELL.

MUESTRA	CONDUC- TIVIDAD	pH	BICAR- BONATOS	SULFATOS	CLORUROS	NITRATOS	NITRITOS
Patrón1	38	7,1	25,63	6,83	9,93	2,44	0,09
Patrón 2	24	6,75	15,86	6,06	7,09	3,24	0,07
Patrón 3	24	6,85	23,19	8,76	8,51	2,65	0,06
SRM-1	129	7,22	31,73	4,07	19,14	18,49	0,05
SRM-2	100	7,29	25,63	5,15	15,6	8,76	0,02
SRM-3	1005	6,92	46,37	21	189,3	270,8	0,05
SRM-4	922	7,04	35,39	19,42	168,74	248,1	0,07
SRM-5	204	7,31	37,83	9,58	26,23	31,34	0,04
SRM-6	112	7,45	30,51	5,2	12,05	20,25	0,05
SRM-7	352	7,12	19,53	10,3	87,21	34,57	0,02
SRM-8	49	7,16	17,09	4,69	12,05	4,69	0,03
SRM-9	165	6,93	47,59	5,4	19,85	16,52	0,04
SRM-10	117	7,06	35,39	11,67	17,02	6,79	0,04
SRM-11	203	6,92	73,22	15,75	21,98	17,66	0,04
SRM-12	93	7,12	31,73	6,62	17,73	10,09	0,06
SRM-13	193	6,94	78,1	4,84	19,85	18,87	0,06
SRM-14	128	7,12	76,88	3,11	12,76	9,09	0,02
SRM-15	217	7,04	75,66	8,1	20,56	14,44	0,03
SRM-16	131	7,1	40,27	10,09	14,89	10,8	0,06

densación. Nos decantamos por esta segunda opción por dos motivos:

- A. Se sitúan mayoritariamente en el lado Norte de la bóveda, que es el más frío y el menos protegido por las cubiertas de la nave central y el abuhardillado asociado.
- B. La composición química de las sales es distinta de la del resto y rica en bicarbonatos (ver apartado siguiente).

En cualquier caso serían también humedades de condensación históricas (quizás en un contexto de sistemas de calefacción antiguos), ya que medidas microclimáticas recientes (IPHE, 2006) descartan condensaciones en la situación actual.

Por su parte, los datos de salinidad total aportados por los análisis químicos (tabla 1

y 2), han servido para obtener una equivalencia de las conductividades del mapa en gramos de sal por unidad de superficie. Para ello se han representado en la figura 5 las cantidades totales de sal extraídas por unidad de superficie frente a los valores de conductividad medidos sobre el paramento. La correlación de la recta es de 0,74, valor más que aceptable sobre todo si se tiene en cuenta que 14 de las 16 papetas no pudieron colocarse exactamente sobre el sitio en el que se midió la conductividad.

Composición y Geoquímica de sales

«Reflexiones» metodológicas

Tras extraer el contenido salino de una zona con *Arbocell*, se puede realizar una caracterización de tipo químico, es de-

TABLA 2: COMPOSICIÓN QUÍMICA (CATIONES).

LOS PATRONES SON LOS BLANCOS COLOCADOS SOBRE UN CRISTAL PARA IDENTIFICAR
LOS IONES PROVENIENTES DEL ARBOCELL

MUESTRA	CONDUC- TIVIDAD	pH	CALCIO	MAGNE- SIO	SODIO	POTASIO	HIERRO	MANGA- NESO	AMONIO	BORO
Patrón1	38	7,1	2	3,65	4,44	0,4	0,04	0	0	0,17
Patrón 2	24	6,75	2,81	2,43	4,31	0,24	0,02	0	0	0,1
Patrón 3	24	6,85	2,81	3,89	4,25	0,16	0,05	0	0	0,13
SRM-1	129	7,22	11,62	1,46	12,87	6,76	0	0	0	0,08
SRM-2	100	7,29	15,63	2,19	7,08	2,07	0	0	0,01	0,05
SRM-3	1005	6,92	70,94	55,45	43,77	44,44	0	0	0,04	0,05
SRM-4	922	7,04	65,73	45,72	36,05	35,7	0,1	0	0,01	0,06
SRM-5	204	7,31	21,24	3,16	7,72	17,41	0	0	0,01	0,04
SRM-6	112	7,45	15,23	5,35	5,21	1,35	0	0	0,02	0,06
SRM-7	352	7,12	22,85	15,32	21,24	23,77	0	0	0,07	0,03
SRM-8	49	7,16	8,02	4,38	5,99	1,59	0	0	0	0,04
SRM-9	165	6,93	15,23	8,27	6,37	10,26	0	0	0	0,05
SRM-10	117	7,06	12,02	7,78	6,18	4,53	0	0	0,03	0,04
SRM-11	203	6,92	26,85	6,57	9,66	12,64	0	0	0,01	0,04
SRM-12	93	7,12	11,62	4,62	5,15	4,13	0	0	0	0,07
SRM-13	193	6,94	24,85	9,24	5,92	9,46	0,01	0	0	0,14
SRM-14	128	7,12	12,83	8,51	5,66	3,18	0	0	0	0,07
SRM-15	217	7,04	38,08	2,43	5,34	1,99	0,07	0	0	0,08
SRM-16	131	7,1	4,01	7,78	5,6	11,85	0	0	0	0,08

cir, proceder a un análisis elemental tras el lavado del apósito aplicado, o bien a una caracterización de tipo mineralógico si la solución de lavado del apósito se somete a evaporación en laboratorio y posteriormente se analizan por difracción de rayos X las sales así obtenidas. Esta segunda metodología tiene un inconveniente importante: la elección de las condiciones ambientales bajo las que se lleva a cabo la evaporación en laboratorio (temperatura, humedad, retirada o no de las sales precipitadas en las diferentes fases del experimento...) puede condicionar hasta tal punto la mineralogía de las sales precipitadas que éstas sean totalmente distintas, mineralógicamente hablando, a las presentes en el monumento. Es por ello que el análisis global lo hemos realizado evaluando tan sólo información geoquímica.

Resultados

El total de los resultados de los análisis aparece reflejado en las tablas 1 y 2. En este apartado se van a listar en detalle las conclusiones más relevantes. En todos los casos se hará referencia a la concentración (expresada en mg/l) de la dilución obtenida al filtrar la muestra. En lo referente a níquel, vanadio, hierro, manganeso, boro, amonio (NH_4^+), anhídrido silícico y anhídrido fosfórico, los valores obtenidos en todos los casos se encuentran por debajo del nivel de detección.

La caracterización química se ha hecho además valorando las proporciones relativas entre los iones mayoritarios, representadas en este caso en diagramas triangulares (fig. 6).

Los valores máximos de concentración salina corresponden a las muestras recogidas en el sector 8 (SRM-3 y SRM-4) y, a

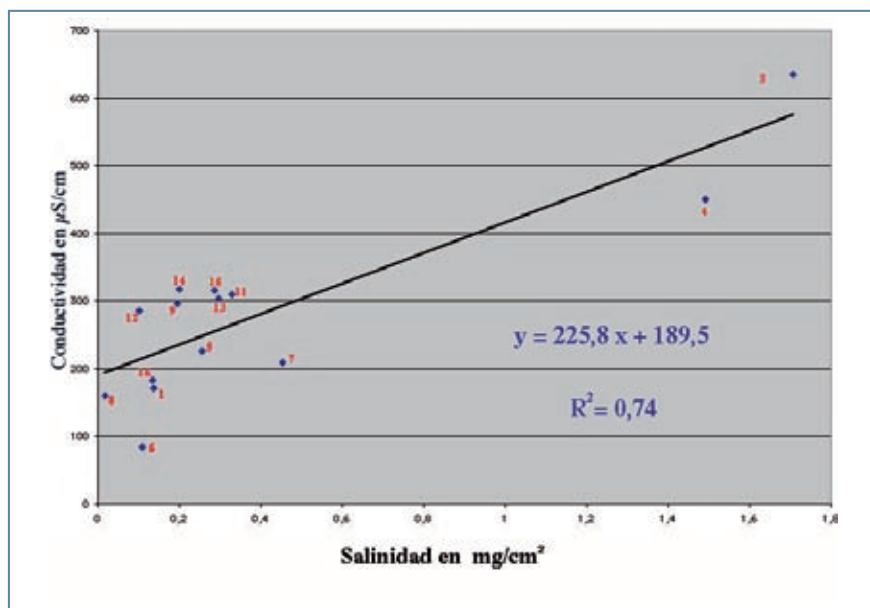
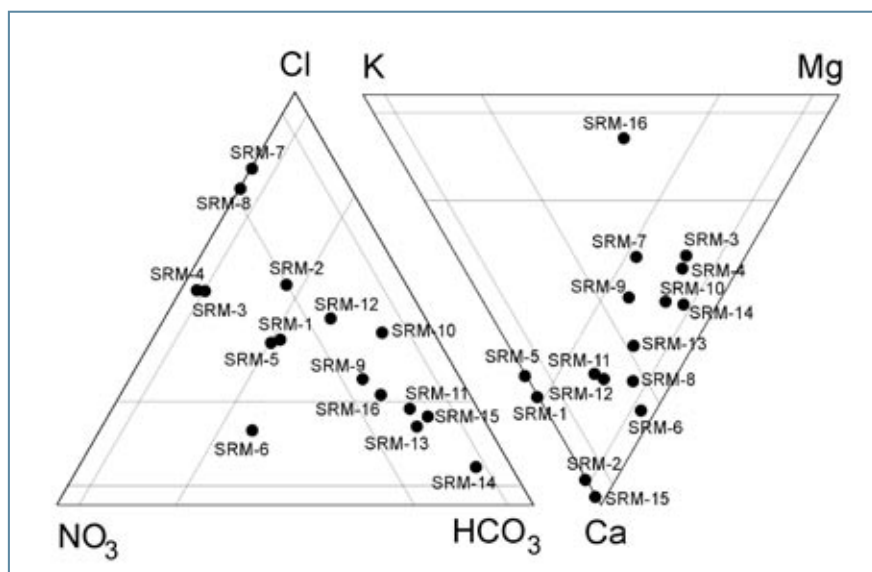


Figura 5. Correlación entre medidas de conductividad y gramos de sal por unidad de superficie.

continuación, a la muestra SRM-7 (sector 6), caracterizándose todas ellas por presentar una muy baja proporción relativa de bicarbonato y calcio frente al resto de iones analizados. Es decir, estas muestras presentan el mayor contenido total en sales, con una composición dominada por cloruro, nitrato, potasio y sodio. Estos resultados se ajustan por completo a los obtenidos a partir del análisis mineralógico de las muestras de sales recogidas tanto por este

Figura 6. Representación gráfica de la geoquímica de sales.



equipo como por el IPHE en los citados sectores, y que indicaban que los precipitados salinos involucrados en este deterioro eran nitrato potásico, cloruro potásico y cloruro sódico.

Aniones (Tabla 1)

- Bicarbonatos (HCO_3^-): La máxima concentración se alcanza para las muestras SRM-13 y SRM-14, con 78,1 y 76,88 mg/l respectivamente. El mínimo se halla en la muestra SRM-8, con 17,09 mg/l, un valor similar al arrojado tras analizar la celulosa empleada en la extracción (patrones «blancos»).
- Sulfatos (SO_4^{2-}): Presentan valores que varían entre los 21-19,42 mg/l para las muestras SRM-3 y SRM-4 y los 3,11 mg/l de la muestra SRM-14 (valor del orden de los blancos, por lo tanto el contenido en sulfatos es nulo). La mayoría de los datos se distribuyen en el intervalo 4-10 mg/l, excepto la muestra SRM-11, que presenta un valor superior, igual a 15,75 mg/l.
- Nitratos (NO_3^-): Las muestras SRM-3 y SRM-4 vuelven a arrojar los máximos de concentración con 270,8 y 248,1 mg/l. El mínimo corresponde a 4,69 mg/l de la muestra SRM-8. Los mayoría de los valores de concentración se encuentran presentes en el intervalo 5-20 mg/l excepto, aparte de los valores máximos, las muestras SRM-5 y SRM-7 con 31,34 y 34,57 mg/l.
- Cloruros (Cl^-): Los máximos de concentración corresponden a las muestras SRM-3 y SRM-4 con 189,3-168,74 mg/l, respectivamente. El mínimo coincide en la misma cantidad (12,05 mg/l) para las muestras SRM-6 y SRM-8. Se puede establecer una media para todos los

valores en el intervalo 12-21. Sobre estos valores medios generalizados destaca el de la muestra SRM-7 (87,21 mg/l).

Cationes (Tabla 2)

- Calcio (Ca): Los valores máximos, muy destacados frente al resto, se alcanzan en las muestras SRM-3 y SRM-4, 70,95 y 65,73 mg/l. Por el contrario, SRM-16 presenta el valor más bajo (4,01 mg/l). En esta serie la mayoría de valores se concentra entre 11 y 22 mg/l.
- Magnesio (Mg): Los valores máximos corresponden a las muestras SRM-3 y SRM-4, con concentraciones que alcanzan 55,45 y 45,72 mg/l, respectivamente. SRM-1 presenta la menor concentración de este ión con 1,46 mg/l. Para este punto su contenido en magnesio se considera cero, por tener un valor semejante a las muestras en blanco. La mayoría de las muestras se sitúan en el intervalo 1-9 mg/l, destacando sobre todas la SRM-7, con un valor superior (15,32 mg/l).
- Sodio (Na): Al igual que el caso anterior, los valores máximos aparecen con las muestras SRM-3 y SRM-4 (43,77-36,05 mg/l). El valor mínimo es de 5,15 mg/l, para la SRM-12. En este caso el valor es del mismo orden al analizado en los patrones de muestras sin sales. Existen dos valores superiores a la media (que se sitúa entre 5 y 7), los de las muestras SRM-1 y SRM-7 (12,87 y 21,24 mg/l).
- Potasio (K): También en este caso las muestras SRM-3 y SRM-4 presentan la mayor concentración, con 44,44 y 35,7 mg/l. El valor mínimo corresponde a SRM-6, con 1,35 mg/l. Los datos aparecen con una mayor dispersión que en los iones analizados anteriormente.

Discusión

Sobre la distribución de sales:

- Los máximos de concentración de sales encontrados en el muestreo corresponden a las zonas que presentan un alto grado de deterioro relacionadas con la gotera que dio lugar a la actuación. En estas muestras se observa una elevada concentración de nitratos y cloruros (SRM-3 y SRM-4) o de cloruros (SRM-7) frente al resto de los puntos analizados. Conviene destacar el bajo porcentaje de sales en otras muestras situadas en esta misma zona (SRM-2, SRM-5 y SRM-6), debido a la presencia de un tratamiento de consolidación que ha impedido el correcto funcionamiento de las papetas de extracción de sales. A pesar de ello, es posible comprobar que la problemática inducida por su presencia subsiste.
- En el resto de las muestras analizadas los aniones dominantes son los bicarbonatos, mientras que los otros aniones se encuentran en bajas concentraciones. Se puede descartar una problemática alta inducida por sales a corto-medio plazo.

Sobre la fuente de sales:

- Las muestras con nitratos y cloruros dominantes, se asocian a los problemas de las cubiertas y a su carga de iones resultante que, probablemente, proceda de la disolución de la palomina existente en cubiertas.
- Las muestras ricas en Na y K son probablemente aquellas que han atravesado cantidades importantes de palomina.
- Las muestras con grandes cantidades de potasio son sin duda las que han atrave-

sado proporciones importantes de muro de ladrillo que es una fuente importante de este catión.

- Las muestra enriquecidas en magnesio es probable que provengan de aguas cuyo vericuetto de circulación ha a travasado morteros Portland (frecuentes en cubiertas, por reparaciones del siglo xx) ya que es la única fuente de este catión detectada en los materiales.
- En la zona más elevada de la bóveda (por encima de los 3 m de la base) los bicarbonatos y el calcio son los iones dominantes. En esta ocasión, la fuente es el propio mortero, diluido en humedad de condensación.

Sobre la evolución geoquímica:

- Existen procesos de enriquecimiento en cloruros, pérdida de nitratos, ganancias de potasio y pérdidas de magnesio pero no conocemos el detalle del proceso ni poseemos modelo interpretativo.

Conclusiones generales

Se ha confeccionado un mapa de salinidades en el que se muestran cuatro niveles de salinidad en la superficie de las pinturas:

- Muy alta (> 1,15 mgr/cm²): se presentan sólo en tres máximos asociados a las humedades que han provocado la actual intervención. Se encuentran en una estrecha faja concéntrica situada entre 0,5 y 1,8 m (sobre la base de la bóveda), en los sectores 6,8 y 10. Asociadas a estos máximos salinos, en mayo de 2002, existía una importante acumulación de humedad por intrusión de agua de cubiertas,

- Medias (0,49 a 1,15 mgr/cm²): Con dos variantes, B1) Asociadas a goteras históricas, con una composición que incluye cloruros y nitratos pero con concentraciones más bajas que las que han provocado el actual problema. Asociados a estos máximos y sin una coincidencia exacta de la posición, hay (mayo 2002) pequeñas acumulaciones higroscópicas de humedad. B2) Un segundo subtipo, asociadas humedades de condensación, compuestas exclusivamente por bicarbonato cálcico, y derivadas también de un problema histórico, inexistente hoy en día.
- Bajas (0,01 a 0,49 mgr/cm²): corresponden a las zonas en buen estado de conservación.
- Muy bajas (0 mgr/cm²): corresponden a las zonas tratadas con primal u otros productos impermeabilizantes.

Agradecimientos: Agradecemos al Sr. D. José Vicente Navarro (IPHE) sus sugerencias, consejos y aportaciones técnicas. A D. Leandro de la Vega (IPHE) sus aportaciones técnicas y las facilidades para la realización del trabajo y a D. José Félix Méndez y a la Dirección General de Patrimonio del Gobierno de Aragón, su apoyo y facilidades para la realización del estudio.

Bibliografía

- ARBOTANTE (2002): Estudio de Morteros y humedades en la cúpula Regina Martyrum de la Basílica del Pilar (Zaragoza), Informe Técnico solicitado por el IPHE.
- BORELLI, E. (1994): «Standarization of removal salts method from porous support and its use as diagnostic tool», en III International Sym-

- poium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Ed. FASSINA V. OTT H., ZEZZA F., Venecia, pp. 163-167, P-2 n.º 4.
- FRANCO, B.; GISBERT, J.; MATEOS, I. y NAVARRO, P. (2002): «Deterioro de los materiales pétreos por sales: Cinética del proceso, cartografía y métodos de extracción». I Congreso GEIIC. Valencia Noviembre 2002. Libro de Actas, pp, 287-294.
- IPHE 2001: «Informe Preliminar sobre los materiales y alteraciones de las pinturas murales de la bóveda «Regina Martyrum» (Basílica del Pilar, Zaragoza). Informe interno 24pp y anexo de analítica
- IPHE 2006: «Proyecto de intervención en la cúpula «Regina Martyrum» de la Basílica del Pilar de Zaragoza –Estudio Microclimático–. Informe interno 73 pp.
- BLANCO, M.; COLUCCI, M.F., GISBERT, J. y LÓPEZ, P.: Protocolo para establecer la conductividad base de un material. Actas del II Congreso de Investigación en Conservación- Restauración del Patrimonio Cultural, Barcelona (2005).
- BLANCO, M., COLUCCI, M.F., GISBERT J. (2006): Modelo de movilización de sales en materiales pétreos porosos: Un caso de desalación. Libro de Actas del X Simposio sobre Centros Históricos y Patrimonio Cultural de Canarias –CICOP Mayo 2006, pp, 135-139,
- BLANCO, M.; COLUCCI, M.F.; FRANCO, B.; GISBERT, J.; LOPEZ, P. y SANCHEZ, A. (2006): I Sali Negli Interventi di Restauro: Cartografia e Diagnostica. in «Le Risorse Lapidee dall'antichità ad oggi in Area Mediterranea». Canosa di Puglia (Bari) 25-27 Septiembre 2006. Vanni Badino y Giuseppe Balasarre Ed. Atti del convegno 430, pp. 123-128.