

## Comunicación Técnica

# Degradación del material pétreo de la zona arqueológica de El Tajín, Veracruz, México, por efecto de la lluvia ácida

Humberto Bravo,<sup>1\*</sup> Rogelio Soto,<sup>2</sup> Rodolfo Sosa,<sup>1</sup> Pablo Sánchez,<sup>1</sup> Ana Luisa Alarcón<sup>1</sup> y Jaime Ruiz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sección de Contaminación Ambiental, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D.F., Tel: 56224052, E-mail: bravo@servidor.unam.mx

<sup>2</sup> División de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D.F.

Recibido el 17 de noviembre del 2003; aceptado el 14 de enero del 2004

**Resumen.** Se estudió el efecto que la lluvia ácida causó sobre roca caliza proveniente de la zona arqueológica de El Tajín, en el estado de Veracruz. Se hizo incidir lluvia ácida, preparada en el laboratorio, cuya concentración iónica fue similar a las muestras de agua de lluvia procedentes de dicho lugar. Con el objeto de acelerar el deterioro de la roca caliza, el pH de la lluvia artificial se ajustó a 4.4, que representa uno de los valores más ácidos encontrados en las muestras de agua de lluvia de dicha región. El experimento se realizó en una cámara de intemperismo acelerado, y los resultados obtenidos permiten proponer un mecanismo para la disolución de la roca, así como cuantificar la cantidad de carbonato de calcio que se disolvió por efecto de la lluvia ácida.

**Palabras clave:** Lluvia ácida, roca caliza, El Tajín.

## Introducción

La lluvia ácida representa actualmente un problema potencial que incide en mayor o menor grado sobre todos los ecosistemas. El deterioro que sufre la roca caliza que forma parte de los monumentos, construidos con este material, no es la excepción.

La contaminación atmosférica, especialmente la que ocasiona el dióxido de azufre, es un factor preponderante en la formación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sobre la roca carbonatada. El yeso se puede formar por reacciones que comienzan con el depósito seco del  $\text{SO}_2$  en la superficie de la roca, o por la acción del ácido sulfúrico sobre ella [1,2].

Baer [3], manifiesta que además de los gases ácidos, la humedad de la atmósfera es otro de los factores que se debe tomar en consideración en este tipo de investigaciones. Indica, asimismo, que el proceso de deterioro se debe enfocar desde el punto de vista de la termodinámica.

En México, se han realizado investigaciones sobre el efecto que la lluvia ácida ha ocasionado sobre los monumentos de la zona arqueológica de Tulum, en Quintana Roo [4,5]. Los resultados obtenidos permiten concluir que, en efecto, la disolución del material se favorece cuando éste interacciona con la lluvia ácida.

Se ha mencionado [6] el uso de cámaras de intemperismo acelerado para estudiar los efectos de algunas mezclas de aire contaminado sobre material calcáreo. Esta técnica permite la determinación de cada contaminante por separado, pero pre-

**Abstract.** In this work we studied the effect of acid rain on limestone rock sample from El Tajin, Veracruz. Acidic water, with ionic concentration similar to acid rain samples from El Tajin, was applied to the rock sample in a laboratory setting.

The experiment was performed in a chamber designed to accelerate simulated environmental exposure. To further accelerate the deterioration of the limestone sample, simulated acid rain with a reduced pH (4.4) was also applied. Our results allow us to propose a mechanism for the dissolution of the rock, and to determine the calcium carbonate quantity was dissolved by acid rain.

**Key words:** Acid rain, Limestone rock, El Tajin.

senta el inconveniente de que es difícil simular los niveles de turbulencia de la atmósfera, así como los efectos de la precipitación natural.

Reddy [7], por otra parte, puntualiza que la disolución de la roca caliza aumenta la concentración de calcio en el efluente, lo cual repercute en una pérdida superficial de carbonato de calcio. Este fenómeno, conocido como recesión superficial, es directamente proporcional a la cantidad de lluvia incidente, así como a su concentración de ion hidrógeno.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran, para el efluente, los valores de pH, del número de moles netos del ion calcio (la diferencia entre la concentración total del calcio en el efluente y del calcio en el blanco), y del número de moles del ion bicarbonato, para cada una de las tres muestras de roca caliza que se analizaron, durante los 10 años de simulación del estudio. Debido al valor del pH del blanco (4.4), la concentración de bicarbonato es despreciable comparada con la obtenida después de la neutralización del carbonato de calcio por la lluvia ácida [8].

En la Tabla 2 se indican los valores acumulativos de los números de moles netos del ion calcio y del ion bicarbonato para cada año, y en la figura 1, se muestra la gráfica que relaciona el número de moles de cada una de estas especies para las tres muestras.

**Tabla 1.** pH y números de moles netos de ion calcio y de ion bicarbonato, en el efluente, para las tres muestras de roca caliza. Tiempo simulado de exposición: 10 años.

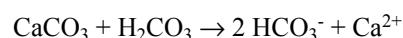
Año	pH	$n_{Ca^{2+}} \times 10^4$ , mol			$n_{HCO_3^-} \times 10^4$ , mol		
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
1	7.04	0.81	0.87	0.80	2.36	1.09	2.13
2	7.22	0.64	0.42	0.44	1.41	1.01	0.97
3	7.16	0.73	0.73	0.56	1.40	1.40	1.13
4	7.10	0.72	0.64	0.54	1.25	1.28	1.04
5	7.20	0.63	0.68	0.61	1.24	1.23	1.05
6	7.05	0.81	0.67	0.59	1.46	1.16	1.09
7	7.18	0.75	0.75	0.54	1.45	1.36	1.13
8	6.95	0.72	0.70	0.60	1.44	1.18	1.22
9	7.33	0.73	0.67	0.74	1.31	1.23	1.27
10	7.10	0.62	0.60	0.71	1.04	0.90	1.15

**Tabla 2.** Número de moles acumulativos netos de ion calcio y de ion bicarbonato.

Año	$n_{Ca^{2+}} \times 10^4$ , mol			$n_{HCO_3^-} \times 10^4$ , mol		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
1	0.81	0.87	0.80	2.36	1.09	2.13
2	1.45	1.29	1.24	3.77	2.10	3.10
3	2.18	2.02	1.80	5.17	3.50	4.23
4	2.90	2.66	2.34	6.42	4.78	5.27
5	3.53	3.34	2.95	7.66	6.01	6.32
6	4.34	4.01	3.54	9.12	7.17	7.41
7	5.09	4.76	4.08	10.57	8.53	8.54
8	5.81	5.46	4.68	12.01	9.71	9.76
9	6.54	6.13	5.42	13.32	10.94	11.03
10	7.16	6.73	6.13	14.36	11.84	12.18

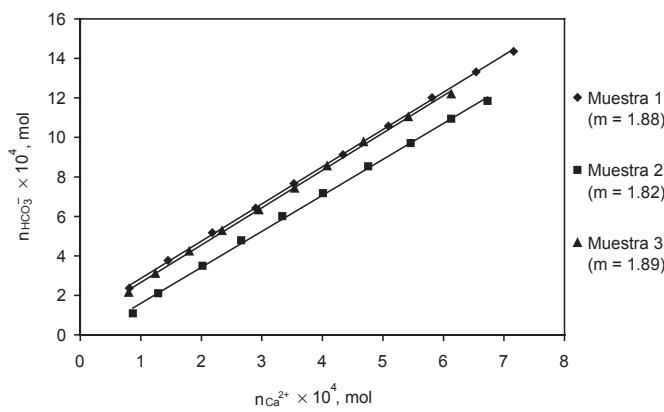
El valor de la pendiente ( $m$ ) de cada una de las rectas (cercano a 2), indica que en la estequiometría de la reacción, se obtienen 2 moles de bicarbonato por cada mol de calcio, de

tal manera, que la reacción de disolución que se propone es la siguiente:



Mecanismo que otros autores [9] han reportado como responsable en el proceso de disolución del material pétreo.

Por otra parte, en la Tabla 3, se indica la diferencia en masa que se obtuvo para cada una de las muestras antes y después del experimento. Este valor representa la cantidad de carbonato de calcio que se disolvió por efecto de la lluvia ácida. En la misma tabla, se indica la masa de carbonato de calcio obtenida a partir de la concentración total neta del ion calcio en el efluente, durante todo el periodo que duró el estudio, para cada una de las muestras.

**Fig. 1.** Relación entre el número de moles acumulativos netos del ion bicarbonato y el número de moles acumulativos netos del ion calcio, durante la disolución de tres muestras de roca caliza por efecto de la lluvia ácida.

## Parte experimental

En una cámara construida de acrílico y con las dimensiones siguientes: 104 cm (lado)  $\times$  78 cm (lado)  $\times$  120 cm (altura), se hizo incidir sobre tres muestras de roca caliza (área de 25 cm<sup>2</sup>,

**Tabla 3.** Masas de carbonato de calcio determinadas gravimétricamente (\*) y mediante la concentración total neta de calcio en el efluente(\*\*).

Muestra	$m_{\text{CaCO}_3} (*)$ , mg	$m_{\text{CaCO}_3} (**)$ , mg
1	75.70	71.60
2	64.40	67.19
3	74.00	61.25
(media $\pm$ desviación estándar de la media), mg	$71.37 \pm 6.09$	$66.68 \pm 5.19$

aproximadamente), pesadas previamente, el agua ácida preparada en el laboratorio, con una concentración iónica similar a la composición del agua de lluvia procedente de El Tajín, durante los años 2002-2003. El pH del agua se ajustó con  $\text{HNO}_3$  a 4.4, y el flujo volumétrico del agua que incidió sobre las muestras fue 0.45 mL/min, aproximadamente. De acuerdo con este valor y con el dato de precipitación pluvial en El Tajín (1180 mm/año), la recolección de 750 mL de efluente, durante 28 horas de goteo, simuló un año de irrigación en condiciones naturales.

En una cámara de intemperismo acelerado (diseñada y construida en la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera), se模拟aron las condiciones de temperatura promedio existentes en El Tajín (aprox. 25 °C), así como la humedad relativa promedio en dicho lugar (aprox. 80%). Para satisfacer la primera condición se utilizó una lámpara de luz infrarroja, cuya intensidad se podía graduar a voluntad, y la alta humedad relativa requerida, se obtuvo al evaporar cierta cantidad de agua mediante un resistor eléctrico (graduado mediante un reóstato). El valor de ambos parámetros se verificaba frecuentemente mediante un barómetro-mohigrógrafo.

Al efluente recolectado de cada una de las muestras y de un blanco que se corrió simultáneamente, se le determinó el pH, la conductividad y las concentraciones de los iones siguientes, mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se determinó, asimismo, la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ , volumétricamente.

En vista de que estos mismos parámetros (excepto la concentración de bicarbonato) se le determinaron al agua inciden-

te, fue posible estimar la contribución iónica que aportó la roca caliza durante su disolución.

Después de la exposición de la roca caliza al agua ácida por un período equivalente a 10 años, las muestras de material pétreo se secaron y se pesaron nuevamente.

## Agradecimientos

Al Dr. Juergen Brueggemann, responsable del mantenimiento y conservación de los monumentos de la zona arqueológica de El Tajín, al Ing. Daniel Goeritz, delegado del INAH en Veracruz, y al Sr. Alejandro Santéz García, custodio de la zona arqueológica de El Tajín.

## Referencias

1. Cheng, J.R.; Castillo, R. *A Study of Marble Deterioration at City Hall, Schenectady, New York*, **1984**, 34, 1, 15-19.
2. McGee, S.M. The Formation of Chemical Alteration Products. Acidic Deposition State of Science and Technology. Vol. III: Terrestrial, Materials, Health and Visibility Effects. The U.S. National Acidic Precipitation Assessment Program. **1991**, 140-144.
3. Baer, S.N. Effects of Acidification of Materials and Cultural Property. *Studies in Environmental Science 30. Acidification and its Policy Implications*. Proceedings of an International Conference held in Amsterdam, **1986**, may 5-9, 189-213.
4. Bravo, A.H.; Soto, A.R.; Saavedra, R.M.I.; Torres, J.R.; Granada, M.L.M.; Sánchez, A.P. Acid Rain in Mexico Case: Maya Monuments. *Air Pollution VI*, eds. C.A. Brebbia, C.F. Ratto & H. Power, WIT Press: Boston, Southampton, **1998**, 661-674.
5. Bravo, A.H.; Soto, A.R.; Torres, J.R.; Sánchez, A.P. Effects of Wet Acidic Deposition on Carbonate Stone from Maya Monuments, Mexico (Paper # 939). *Air & Waste Management*. Annual Conference & Exhibition Proceedings (CD-ROM). Junio **2000**.
6. Lipfert, W.F. Effects of Acid Deposition on the Atmospheric Deterioration of Materials. *Materials Performance*, July **1987**.
7. Reddy, M.M. Acid Rain Damage to Carbonate Stone: A Quantitative Assessment Based on the Aqueous Geochemistry of Rainfall Runoff from Stone. *Earth Surface Processes and Landforms* **1988**, 13, 335-354.
8. Manahan, S.E. *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Fourth Edition. **1991**, Chapter 2, 9-35.
9. L. Don Leet, L., Judson, Sh. *Fundamentos de Geología Física*. Ed. Limusa, **1965**, capítulo 12, 181-196.