



FACULTAD DE QUÍMICA

**“DIAGNÓSTICO DE FACTORES AMBIENTALES QUE  
INCIDEN EN EL DETERIORO DE ESTELAS PREHISPÁNICAS  
DEL SITIO ARQUEOLÓGICO DE OXPÉMUL CAMPECHE,  
(RESERVA DE LA BIOSFERA DE CALAKMUL)”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA  
EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta

M en C. Yolanda Espinosa Morales

Directores de tesis

Dra. Verónica Martínez Miranda

Dr. Javier Reyes Trujeque

Dr. Juan Carlos Arteaga Arcos

Toluca, Estado de México Septiembre 2020

## Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Campeche, por el permiso otorgado, para realizar este proyecto Doctoral y al programa para el Desarrollo Profesional Docente, para el Tipo superior (PRODEP), por la beca otorgada.

Esta tesis fue registrada con el número: DCAA-0218, en el programa académico Doctorado en Ciencias Ambientales, de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

# Contenido

|                                                                            | Pag |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| RESUMEN                                                                    | 7   |
| ABSTRACT                                                                   | 8   |
| 1.- INTRODUCCIÓN                                                           | 9   |
| 1.1.- Generalidades                                                        | 9   |
| 2.- ANTECEDENTES                                                           | 12  |
| 2.1- El patrimonio Cultural                                                | 12  |
| 3.- MARCO TEÓRICO                                                          | 17  |
| 3.1- Deterioro de materiales pétreos                                       | 17  |
| 3.2.- Procesos de deterioro de materiales pétreos                          | 18  |
| 3.3.- Factores intrínsecos que determinan el deterioro del material pétreo | 19  |
| 3.4.- Factores extrínsecos que determinan el deterioro del material pétreo | 20  |
| 3.5.- El papel de la contaminación atmosférica                             | 21  |
| 3.6.- Meteorización de la roca caliza por interacción del agua             | 23  |
| 4.- JUSTIFICACIÓN                                                          | 25  |
| 5.- HIPÓTESIS                                                              | 26  |
| 6.- OBJETIVO GENERAL                                                       | 27  |
| 7.- OBJETIVOS PARTICULARES                                                 | 27  |
| 8.- DESARROLLO EXPERIMENTAL                                                | 28  |
| 8.1.- Ubicación del estudio                                                | 28  |
| 8.2.- Características ambientales de Oxpemul                               | 32  |
| 8.3.- Material de estudio                                                  | 32  |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.4.- Propuesta Experimental                                                                    | 34  |
| 8.5.- Inspección visual                                                                         | 34  |
| 8.6.- Retiro de muestra                                                                         | 36  |
| 8.7.- Caracterización mineralógica                                                              | 37  |
| 8.7.1 Fluorescencia de rayos X                                                                  | 37  |
| 8.7.2.- Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR)                       | 37  |
| 8.7.3.- Microscopía Electrónica de Barrido, acoplado a emisión de rayos X secundarios (MEB/EDS) | 38  |
| 8.7.4.- Análisis de fases minerales (DRX)                                                       | 39  |
| 8.7.5.- Análisis estratigráfico a la luz polarizada (MLP)                                       | 40  |
| 8.7.6.- Análisis de acidez, alcalinidad y Cromatografía IC                                      | 40  |
| 8.7.7.- Caracterización ambiental                                                               | 42  |
| 8.7.8.- Determinación de iones Cl <sup>-</sup>                                                  | 41  |
| 8.7.9.- Determinación del dióxido de azufre                                                     | 43  |
| 8.7.10.- Evaluación de cambios por alteración superficial de las estelas                        | 44  |
| 9.- RESULTADOS                                                                                  | 45  |
| 9.1.- Capítulo de libro publicado                                                               | 45  |
| 9.2.- Capítulo de libro aceptado                                                                | 79  |
| 9.3.- Artículo en correcciones                                                                  | 109 |
| 10.- DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS                                                            | 135 |
| 11.- CONCLUSIONES                                                                               | 138 |
| 12.- REFERENCIAS                                                                                | 140 |
| 13.- ANEXOS                                                                                     | 147 |

## Índice de figuras

|                                                                                                                                                                         | Pag |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1.- Ubicación del sitio arqueológico Oxpepul, dentro de la Reserva de la Biosfera de Calakmul, en el estado de Campeche, México.                                 | 28  |
| Figura 2.- Grupo Norte del sitio arqueológico de Oxpepul (Paredes et al., 2009).                                                                                        | 30  |
| Figura 3.- Grupo sur del sitio arqueológico de Oxpepul (Paredes et al., 2009).                                                                                          | 31  |
| Figura 4.- Estelas prehispánicas del grupo sur, sitio arqueológico de Oxpepul, Campeche.                                                                                | 33  |
| Figura 5.- Estelas prehispánicas del grupo norte del sitio arqueológico de Oxpepul, Campeche.                                                                           | 33  |
| Figura 6.- Diagrama de la fase experimental                                                                                                                             | 34  |
| Figura 7.- Registro fotográfico estela XVIII en el año 2011 y 2018 respectivamente y patrones de deterioro observados en las estelas del sitio arqueológico de Oxpepul. | 35  |
| Figura 8.- Muestreo de productos de degradación y biopatinas en las estelas XVIII y XIX del sitio arqueológico Oxpepul.                                                 | 36  |
| Figura 9.- Microscopio Electrónico de Barrido del LANCIC-CICORR.                                                                                                        | 39  |
| Figura 10. Equipo de Difracción de Rayos X D8 ADVANCE (BRUKER) del LANCIC-CICORR.                                                                                       | 40  |
| Figura 11.- Extracción de especies iónicas empleando papetas saturadas de agua desionizada, y análisis de acidez y alcalinidad in situ.                                 | 42  |

## RESUMEN

Oxpemul es un sitio arqueológico ubicado en la Reserva de la Biosfera de Calakmul (Campeche, México). Este sitio tiene importantes vestigios prehispánicos formados a partir de piedra caliza y considerados patrimonio cultural. Las Estelas ubicadas en este sitio tienen importantes registros epigráficos sobre la historia del sitio y la cultura maya; por lo tanto, estos edificios mayas son considerados los vestigios más representativos de este sitio, debido a la información que se encuentra en su superficie. Sin embargo, las condiciones ambientales y climáticas han provocado que estas estructuras sufran un severo proceso de meteorización natural; en consecuencia, esta información se puede perder. En este trabajo se estudió el impacto de los factores ambientales y climáticos en la meteorización de cuatro Estelas ubicadas en Oxpemul, utilizando diferentes técnicas de caracterización, tales como Fotografía Digital (DP), Luminiscencia por Fotografía de UV-Visible, Cromatografía Iónica (IC), Microscopía Electrónica de Barrido / Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM / EDX), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Espectroscopía Infrarroja (IR) y Difracción de rayos X (DRX). Los resultados muestran que la disponibilidad de agua, el CO<sub>2</sub> ambiental y la solubilidad iónica de los componentes minerales son los factores clave involucrados tanto en el proceso de disolución de los carbonatos como en la hidrólisis de los silicatos en la piedra de las estelas. Además, estos factores han demostrado favorecer la biorreceptividad de la piedra provocando procesos de biodeterioro y permitiendo la formación de productos de neoformación que provocan la meteorización y pérdida de material con información histórica. Este es el primer estudio que se lleva a cabo para identificar y comprender los procesos de meteorización que ocurren en estas estelas; por tanto, esta información podría ser útil para establecer estrategias de preservación, conservación y / o restauración de estos vestigios.

## ABSTRACT

Oxpemul is an archaeological site located in the Calakmul Biosphere Reserve (Campeche, Mexico). This site has important pre-Hispanic vestiges formed from limestone and considered cultural heritage. The stelae located at this site have important epigraphic registers about the history of the site and Mayan culture; therefore, these Mayan buildings are considered the most representative vestiges of this site, due to the information found on their surface. However, environmental and climatic conditions have caused that these structures suffer a severe natural weathering process; consequently, this information can be lost. In this work, the impact of environmental and climatic factors on the weathering of four stelae located at Oxpemul was studied using different characterization techniques, such as Digital Photography (DP), luminescence by UV-Visible Photography, Ion Chromatography (IC), Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDX), X-Ray Fluorescence (XRF), Infrared Spectroscopy (IR), and X-Ray Diffraction (DRX). The results show that water availability, environmental CO<sub>2</sub>, and the ion solubility of mineral components are the key factors involved both in the dissolution process of carbonates and hydrolysis of silicates in the stone of the stelaes. In addition, these factors have demonstrated favor the bioreceptivity of the stone causing biodeterioration processes and allowing the formation of neoformation products that cause the weathering and loss of material with historical information. This is the first study carried out to identify and understand the weathering processes that occur in these stelae; therefore, this information could be useful to establish strategies for preserving, conserving, and/or restoring these vestiges.

# 1.- INTRODUCCIÓN

## *1.1 Generalidades*

Un aspecto de primera importancia como contribución de las naciones al desarrollo de la sociedad, es la conservación de los diversos vestigios culturales que constituyen el legado histórico de la humanidad. A lo largo de los años, se ha creado conciencia sobre la importancia de su conservación, y se han desarrollado diversas iniciativas científicas que mediante la aplicación de la ciencia y la tecnología crean una base de conocimiento sólido para evitar su pérdida (LluII, 2005).

De vital importancia también, es la estrecha relación que existe entre el medio ambiente que rodea un bien cultural y los cambios en las propiedades de los materiales ante las incidencias ambientales. Debido a lo anterior, prácticamente todos los materiales conocidos: piedra, madera, metales, polímeros naturales, pinturas entre otros, resultan susceptibles de sufrir procesos de degradación. En este tenor, la conservación de los bienes culturales también se relaciona con la conservación del patrimonio natural y la evolución de los sistemas ambientales. En un sentido práctico, la piedra y sus derivados son materiales empleados desde tiempos paleolíticos para la construcción de estructuras de usos ceremoniales, militares, religiosos y civiles. Debido a sus propiedades físicas y mecánicas, las construcciones elaboradas con materiales pétreos siempre se localizan expuestas al medio ambiente, donde factores naturales y antrópicos son causa de deterioro.

México es una de las primeras naciones del mundo en riqueza arquitectónica patrimonial, en este sentido, no es de extrañar la marcada regionalización, desde tiempos prehispánicos, en el uso de diversas fuentes minerales para la construcción. Así los diversos grupos culturales sistematizaron el uso de variados tipos de piedra, por ejemplo, en occidente y centro del país, se hizo uso de toba volcánica, en la región centro norte se emplearon ignimbritas, en el sureste y Península de Yucatán, la piedra caliza. Durante el periodo cuaternario, la Península de Yucatán se formó sobre una plataforma continental de roca sedimentaria caliza (Castro-Mora, 2002). Sobre ella se encuentra una región selvática tropical dentro de la cual se desarrolló una de las culturas prehispánicas más importantes de México: la cultura Maya. De ésta, se conserva un impresionante legado arquitectónico que incluye

una amplia variedad de monumentos arqueológicos situados en los estados mexicanos de Yucatán, Campeche, Quintana Roo, Tabasco y Chiapas. Estos monumentos fueron construidos con diferentes tipos de roca caliza y materiales derivados de ella, por lo que poseen variada resistencia a la degradación ambiental (Videla et al., 2003; Bravo, 2006; Reyes et al., 2009; Corvo et al., 2009; Torres, 2009).

Así pues, la roca caliza fue usada como un material de construcción por excelencia, como puede ser constatado en importantes zonas arqueológicas de la Península de Yucatán, tales como: Becán, Calakmul, Chichén Itzá, Edzná, Mayapán, Tulum o Uxmal por mencionar algunas (Carrasco, 2004; Rodríguez, 2005; Nalda y Balanzario, 2005; Vela, 2012).

Un sitio, menos conocido debido a su ubicación en el núcleo de la Reserva de la Biosfera de Calakmul (reconocida como Patrimonio Mixto de la Humanidad en 2014), es Oxpemul. Este sitio, según datos arqueológicos, abarca del periodo preclásico medio (1200 a 400 a. C.) hasta el clásico terminal (750 a 1050 d.C.) (Domínguez et al., 2010).

En el predominan condiciones ambientales características del trópico húmedo que favorecen la degradación de materiales pétreos usados por sus antiguos habitantes como materiales de construcción. Destacan un conjunto de estelas y altares con registros epigráficos que indican cronologías, gobernantes y relaciones con otras urbes regionales como Calakmul y Tikal (Sprajc, et al., 2005).

Diversas temporadas de rescate arqueológico realizados desde 2004 por investigadores de la Universidad Autónoma de Campeche, han constatado cambios importantes en los relieves de las estelas (Domínguez et al., 2011).

Estos cambios conllevan la pérdida de información histórica, sin que hasta el momento se hayan realizado estudios científicos sistemáticos dedicados a elucidar los mecanismos de deterioro que actúan sobre dichas estructuras.

Precisamente, el proyecto que aquí se propone, se basó en el diagnóstico de factores ambientales que inciden en el deterioro de las estelas prehispánicas de este sitio arqueológico.

Para ello, se hizo uso de técnicas de análisis de imágenes, técnicas de caracterización de materiales y un monitoreo de indicadores ambientales relacionados con el deterioro. Con

esto se generó información inédita sobre el papel de parámetros ambientales del sitio arqueológico en los mecanismos de deterioro.

Lo que contribuirá en la toma de decisiones para el desarrollo de estrategias de conservación a largo plazo de este importante legado patrimonial de México.

## 2.- ANTECEDENTES

### *2.1 El patrimonio Cultural*

El concepto de patrimonio cultural, es un término con amplias implicaciones para la sociedad. En lo que concierne a su definición, autores como Olaia Fontal (2003), quien disertó sobre distintas acepciones este término, los considera: propiedad en herencia, selección histórica, sedimento de la parcela cultural y conformador de la identidad social, lo que en resumen consideró como aquel conjunto de manifestaciones u objetos nacidos de la producción humana, que una sociedad recibe como herencia histórica y que constituyen elementos significativos de su identidad como pueblo (Llull, 2005).

Lo anterior adquiere gran importancia ya que las diferentes culturas que han poblado la tierra y que han contribuido a enriquecer nuestro patrimonio histórico dejaron importantes vestigios históricos como construcciones y expresiones artísticas y culturales realizadas con piedra, tal es el caso de los edificios construidos por la cultura maya (Vierna, 2001; Reyes, 2004). En ese sentido el Patrimonio Cultural Maya abarca una amplia variedad de monumentos arqueológicos situados en los estados mexicanos de Yucatán, Campeche, Quintana Roo, Tabasco y Chiapas.

Estos monumentos fueron construidos con diferentes tipos de roca caliza y materiales derivados de ella, que poseen variada resistencia a la degradación originada por su interacción con el medio ambiente (Videla et al, 2003; Bravo, 2006; Reyes et al., 2009; Corvo et al., 2009). En este sentido, se debe entender que desde el punto de vista de la conservación, el entorno ambiental puede ser valorado desde dos perspectivas, como proveedor de materia prima constructiva y como agente principal de la prevención o destrucción del bien cultural (Zetina, 2007).

La alteración de los materiales pétreos, en edificios y monumentos es un tema extremadamente complejo debido al gran número de factores que intervienen. Existen dos teorías o modelos que pretenden explicar el fenómeno: las causas naturales de acción lenta (la acción del clima, la presencia en la piedra de sales solubles, biodeterioro), conocida como

intemperismo y la contaminación atmosférica, de acción rápida (acción de gases y partículas), que es consecuencia de factores antrópicos.

El empleo de los materiales pétreos en la construcción de edificaciones se debe a su facilidad de acceso y excelentes propiedades físico-mecánicas tales como, resistencia, trabajabilidad y estética, sin embargo su susceptibilidad al deterioro trajo también una genuina preocupación para su conservación a lo largo de la historia (Fort, 2009). En la antigua roma, ya Heródoto llamaba la atención sobre el deterioro que mostraban las pirámides de Egipto. Así mismo, los romanos observaron con preocupación una alteración visible en la superficie de los muros de piedra de sus edificios, debido al obscurecimiento provocado por el uso de lámparas de aceite (Reyes, 2004).

En épocas posteriores, los gobiernos de naciones en conflicto incluían como parte de sus botines de guerra elementos históricos de las naciones conquistadas, bien durante la anexión de territorios o mediante la creación de colecciones históricas sustraídas de sus enemigos, al mismo tiempo que, trataban de salvaguardar sus propios símbolos históricos. Lo anterior permitió conformar de una conciencia insipiente para la conservación, la cual se vio fortalecida durante el renacimiento, periodo durante el cual, los gobiernos de las naciones más poderosas crearon iniciativas para la conservación de sus obras de arte (Llull, 2005).

Hacia el siglo XIX, con el inicio de la revolución industrial resultó cada vez más patente el efecto que la contaminación ambiental tenía en el deterioro del patrimonio construido enfoque que durante el siglo XX adquirió gran importancia, y que también permitió el desarrollo de estrategias multinacionales para la conservación (Llull, 2005).

Sin que sea de extrañar que las naciones europeas resultaran pioneras en esas iniciativas sobre todo ante los estragos causados por las guerras mundiales que asolaron Europa durante la primera mitad del siglo XX. Saqueos, destrucción injustificada y sistematizada de edificios y monumentos, desaparición de obras de arte y descuido ante acontecimientos históricos que priorizaban la conquista de territorios y eliminación de grupos culturales, son ejemplo de diversas actitudes humanas que en ese entonces pusieron en riesgo gran parte del patrimonio histórico de la humanidad (Llull, 2005).

La creación de la Organización de las Naciones Unidas Para la Ciencia, la Cultura y las Artes (UNESCO), fue una de las principales iniciativas multilaterales que trataron de hacer resaltar la importancia de proteger el patrimonio histórico de las naciones durante el siglo XX. La firma de acuerdos internacionales para la protección del patrimonio cultural, como sin duda lo fue la carta de Venecia, firmada en 1964 por naciones europeas, fue un momento icónico para la acción conjunta en pos del desarrollo de estrategias comunes en materia de conservación de bienes patrimoniales. Lo anterior permitió entre otras cosas poner al servicio del patrimonio, las aplicaciones sistemáticas de la ciencia y tecnología para el desarrollo de estrategias comunes de conservación. Destacan el importante papel de medios académicos en instituciones educativas de prestigio de prácticamente todas las naciones que actualmente se encuentran integradas en la Unión Europea, instituciones que desarrollan proyectos de investigación conjuntos en los cuales se desarrollan metodologías de estudio basadas en la caracterización de materiales, evaluación de los efectos ambientales sobre patrimonio histórico, procesos de restauración y conservación así como el diseño de nuevos materiales para la conservación (Criado-Boado, 2008).

Destaca en la literatura, la gran cantidad de estudios desarrollados en zonas urbanas (Hermosín, 1995; Reddy, et al., 1998; Grossiet al., 2003; Fort, 2009; Reyes et al., 2012). Entre los de mayor relevancia, se encuentran aquellos enfocados a la creación de los llamados modelos de dosis-respuesta que se caracteriza por integrar en modelos matemáticos niveles de contaminación atmosférica ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , lluvia acida, partículas atmosféricas) y parámetros atmosféricos para correlacionar las tasas de deterioro y poder prever el efecto de cambios ambientales basados en la evolución de la contaminación atmosférica en ambientes urbanos (Kucera, et al., 2007; Bravo et al., 2000; Deleloux., 2002). Al igual y cómo ocurre en Europa, en el resto del mundo las zonas urbanas sufren mayor deterioro en sus bienes culturales, en este sentido, es importante resaltar que la contaminación antrópica, es actualmente la principal causa del acelerado deterioro de los materiales pétreos en ambientes urbanos y que los efectos de los contaminantes también pueden presentarse en sitios alejados de su fuente de emisión, debido a su capacidad de transformarse como contaminantes secundarios, motivo por el cual han recibido mayor atención (Bravo et al, 2003).

Sin embargo, debido a la mayor distribución de ambientes rurales y prístinos, muchas veces el deterioro de los vestigios históricos, ocurre principalmente como consecuencia de la acción de parámetros climáticos o la acción biológica, tal y como ha sido observado en sitios históricos de ciudades como: China, Tailandia, India y las naciones norafricanas.

En el continente americano, los estudios para la conservación presentan especial atención en países, como Estados Unidos, México, Guatemala, Brasil, Perú y Bolivia entre otros. Sin embargo, existe gran disparidad en los recursos humanos y económicos dedicados a este tema, en el cual los estadounidenses destacan por la cantidad de recursos destinados por instituciones públicas y privadas para la conservación.

En 1992, surgió una importante iniciativa estadounidense para evaluar los efectos de la deposición acida en diversos materiales entre los que se incluían la piedra caliza. Estos estudios establecieron modelos estadísticos predictivos para determinar tasas de recesión de materiales pétreos. Nuevamente estos modelos incluyeron contaminantes atmosféricos como agentes de deterioro (Baedeker et al., 1992).

En México, existen pocos estudios sistemáticos para la evaluación de indicadores de deterioro ambiental en el patrimonio construido. Bravo et al (2000, 2003), desarrollaron investigaciones basadas en la determinación de la acción de lluvia acida en piedras calizas provenientes de sitios arqueológicos empleando ensayos de degradación acelerada. Torres (2009) y Che (2013a, b) estudiaron las tasas de recesión en morteros de cal y fragmentos de rocas calizas proveniente de sitios arqueológicos como Calakmul, Dzibilnocac y Oxpemul.

En estos estudios se observó la fuerte dependencia de las tasas de recesión superficial con agentes naturales tales como abundancia de lluvia, humedad relativa y procesos de recristalización de sales. Así mismo, se observó una fuerte dependencia entre la velocidad de disolución del material calizo y su porosidad.

Los estudios anteriores tienen como característica común, el haber sido realizado en laboratorios bajo condiciones de exposición acelerada. Otro enfoque importante en la determinación del grado de deterioro de edificios históricos es el realizado por el Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, que haciendo uso de técnicas de análisis como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido

acoplada a Emisión de Rayos X Secundarios (MEB/EDS), Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopia a la Luz Polarizada, han permitido la identificación de indicadores de degradación ambiental y el desarrollo de herramientas de diagnósticos basado en evaluación de deterioros, el análisis de imágenes y determinación de microorganismos asociados al biodeterioro (Escamilla et al., 2012; Jurado et al., 2014; Silva-León et al., 2015; Silva-León, 2016). Estos estudios, pioneros en México, realizados en edificios coloniales del entorno urbano de la ciudad de San Francisco de Campeche.

En los sitios arqueológicos de México, las acciones de restauración y conservación, se basan en criterios tradicionalmente aceptados, que carecen de un seguimiento sistemático para evaluar su eficiencia y adecuada compatibilidad con los materiales pétreos. Estas acciones se basan en la aplicación de materiales de sacrificio, reintegración de capas pictóricas, consolidación con materiales calizos y desarrollo de sistemas preventivos basados en construcción de techumbres protectoras.

Sin embargo se tienen poca información sobre monitoreo de parámetros microambientales (temperatura, humedad, precipitaciones pluviales) que inciden en el deterioro, pues en su mayor parte, en estos sitios existe carencia importante de infraestructura lo que en gran medida imposibilita la instalación de equipos de monitoreo ambiental y la actividad de técnicos especializados *in situ*.

Uno de los pocos trabajos reportados que han considerado estos criterios ambientales fue desarrollado por Espinosa et al., (2013a, 2014); durante un estudio realizado en la zona arqueológica de Edzná para evaluar el papel de las sales recristalizadas en el deterioro de cuatro mascarones de estuco policromado de la zona arqueológica de Edzná, Campeche. En este estudio se encontró una fuerte dependencia en la formación de eflorescencias y los niveles de humedad relativa y temperatura, en los mecanismos de deterioro de estos mascarones. Se emplearon métodos pasivos para la evaluación de contaminantes atmosféricos relacionados con procesos de degradación de materiales pétreos (Espinosa, 2013).

## 3.- MARCO TEORICO

### *3.1. Deterioro de materiales pétreos*

Las rocas son agregados minerales, formados por procesos naturales que se generan en la corteza terrestre a presión y temperatura, elevadas condiciones bajo las cuales cristalizan, recrystalizan, compactan o cementan (Torres, 2009). La roca sedimentaria se forma por acumulación de sedimentos, formados a partir de partículas de diversos tamaños transportadas por el agua, el hielo o el viento, y son sometidos a procesos físicos y químicos que dan lugar a los materiales consolidados tal es el caso de la roca caliza, esta roca, está compuesta principalmente de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) con algunas fases menores de dolomita, aragonita, yeso, arcillas y cuarzo (Rodríguez-Navarro et al. 1997; Farkas et al. 2018; Pinheiro et al. 2019).

En la superficie terrestre, a más baja presión y temperatura, en contacto con el aire y agua, o bajo la acción de los organismos, las rocas se desestabilizan y se transforman hasta encontrar un nuevo equilibrio termodinámico. El deterioro de materiales es un término que se aplica cuando un material pierde sus características y propiedades originales, es decir alcanzan su equilibrio termodinámico.

En el caso de las rocas, se tienen dos conceptos que se utilizan para señalar el deterioro: meteorización y alteración (Alonso, et al., 2006). En la naturaleza las rocas se meteorizan debido a la acción de los agentes atmosféricos que originan procesos físicos de disgregación o químicos de descomposición, lo que incluye la acción biológica. Normalmente, la meteorización tiene lugar a largo plazo, y siempre supone degradación de las rocas por pérdida de compacidad y coherencia.

Por alteración de un material, se entiende la modificación de sus características visuales, de su composición química o de sus propiedades físico-mecánicas, consecuencia de su exposición al ambiente en un lugar distinto al de su origen. Se considera que, su acción tiene lugar a corto plazo, y se refiere ciertamente a cambios recientes, muchas veces inducido por acción antrópica.

En teoría, la alteración de un material no implica su degradación; sin embargo, cuando se aplica a los materiales de construcción se utiliza normalmente con ese significado, degradación o deterioro, es decir, un cambio que es perjudicial para su conservación respecto al mantenimiento de sus características y propiedades originales a lo largo del tiempo. El resultado de la alteración de los materiales rocosos puede verse como el paso de una roca sana, más o menos compacta y coherente a una roca alterada, menos coherente o de peor aspecto (Martin, 1992).

La alteración de los materiales rocosos, es un proceso natural, cuyo origen es el desequilibrio existente entre sus condiciones de formación y en las que se encuentra cuando forma parte de un edificio. En el deterioro de materiales cabe distinguir entre los efectos, conocidos como daños, lesiones o formas de alteración, y las causas que los generan (Arnaiz y Martin, 1977).

Dentro de las causas de alteración se pueden encontrar diversos factores, agentes físicos, químicos o biológicos, que pueden intervenir en el deterioro y los procesos o mecanismos por ellos desarrollados.

Los factores presentes o las variables que pueden intervenir en la alteración de la piedra de edificios históricos, pueden incluirse distintas categorías (Silva-León, 2016). Algunos son factores internos al material, es decir propios de la roca de la que procede la piedra, son los que permiten establecer su calidad. Otro género de factores, considerados externos al material, son las características del ambiente donde se encuentra la piedra, se conocen como agentes de alteración y determinan la agresividad del entorno ambiental que lo rodea (Schaff, et al., 1932).

### *3.2. Procesos de deterioro de materiales pétreos*

Esencialmente todos los procesos se pueden incluir dentro de dos tipos: físicos y químicos. En los primeros, los cambios producidos en los materiales afectan solo a su estado de agregación y no hay cambio sustancial en su naturaleza, mientras que los segundos producen cambios en su composición. Son procesos físicos característicos la disgregación y la fragmentación, mientras que términos como descomposición y disolución corresponden a

procesos químicos, estos últimos se ven acelerados por la acción biológica, que a su vez también puede originar daños químicos.

Los procesos físicos son consecuencia de fuerzas externas (de presión) que generan esfuerzos internos (de tensión) en el seno del material. Dichas fuerzas pueden ser de origen natural (procesos físicos en un sentido estricto), como las presiones de cristalización o de hidratación, o pueden ocurrir debido a una mala distribución de cargas en el edificio (procesos físico-mecánicos) (Beck y Muzahim, 2008).

En ambos casos se generan expansiones y contracciones que producen cambios de volumen y, finalmente, la desintegración o rotura del material. Dependiendo de las características del material especialmente de su textura y del agente que genera las tensiones, los daños pueden ser de distinta clase: deformación, disgregación o fragmentación (Espinosa, 2013; Chabas, et al., 2001). Los procesos químicos se deben a distintas reacciones del material con el agua y gases ambientales: hidratación, hidrólisis, disolución, oxidación, carbonatación, sulfatación, intercambio iónico.

Dependiendo del tipo de material esencialmente de su composición se presenta un tipo de reacción u otro (Eric y Clifford, 2010). Sin embargo, todas estas reacciones tienen lugar en medio acuoso y en ellas influyen tanto la composición y temperatura del agua, como la superficie específica del material, sobre la cual actúan todos estos procesos (Camuffo, et al., 1982; Valdés, et al 2007).

### *3.3. Factores intrínsecos que determinan el deterioro del material pétreo*

Características petrográficas como composición química, textura y porosidad, permiten identificar el tipo de roca, y que también condicionan sus propiedades, son los parámetros que mayormente influyen en el comportamiento de las rocas frente a la alteración. Los espacios vacíos proporcionados por la porosidad constituyen sin duda alguna, el factor petrográfico más importante frente a la alteración, ya que pueden contener fluidos y en la interface sólido fluido ocurren las reacciones de alteración.

En las rocas porosas tales como la caliza influye en primer lugar el volumen de poros abiertos o accesibles al agua, siendo en general, las más alterables las de mayor porosidad y

por tanto, más grande superficie específica (Riganti, et al, 1991; Che, 2014). En las rocas carbonatas la forma de los espacios se caracteriza por ser muy irregular, teniendo en cuenta esto se clasifican en: poros (tendencia esférica), conductos (tendencia cilíndrica) y fisuras (tendencia planar), esta característica le permite ser un material de alta porosidad y con una dureza de 3 en la escala de Mosh (Alonso, F. 2006).

#### *3.4. Factores extrínsecos que determinan el deterioro del material pétreo*

Los factores ambientales que actúan sobre los materiales pueden agruparse según su origen en propios del clima y derivados de la contaminación. El clima conlleva variables importantes para el desarrollo de los procesos de deterioro: temperatura, precipitación y viento. La contaminación también agrupa otras variables como diversos tipos de gases y partículas emitidas a la atmósfera y sales provenientes del suelo. Todas estas variables interactúan entre si y determinan las características de la atmósfera que envuelve a la piedra en los edificios (Amorosso y Fassina, 1983). Atendiendo a su actuación, los agentes externos o de alteración, son: agua, contaminantes, sales solubles y actividad biológica.

El agua es el agente más importante de alteración, interviene en los procesos químicos, ya que las reacciones siempre ocurren en medio acuoso, y en los procesos físicos (acción del hielo y cristalización de sales solubles). La circulación de agua proveniente de la atmósfera sobre y en el interior de la roca es una de las principales causas de deterioro de edificios y monumentos históricos (Reyes et al., 2009).

La estructura porosa de la piedra caliza permite la penetración del agua al interior de la piedra facilitando la disolución de cementantes y la penetración de contaminantes disueltos en el medio líquido o en estado gaseoso y su acción química (Falcón, 2001; Espinosa, 2013). En zonas costeras las sales procedentes de los aerosoles marinos pueden llegar a erosionar el material causando un particular proceso de alveolización.

En áreas con terrenos muy salinos, al ascender por capilaridad, el agua con abundancia salina, penetra en los poros de la piedra y al evaporar se cristalizan, causando disgregación de la piedra. Las sales solubles con una fuerte variación en su grado de saturación son mucho más agresivas, así como los sistemas con fases hidratadas (sulfato de sodio, sulfato de

magnesio hidratado y carbonato sódico hidratado), que influyen las fluctuaciones ambientales pudiendo generar presión de cristalización e hidratación durante variaciones diarias y estacionales (Benavente, 2007; López-Arce, 2008).

Lo anterior da lugar a la aparición de procesos de disgregación preferencial, fracturas y agrietamientos de la piedra, que son mecanismos de degradación que en muchas ocasiones son consecuencia final de la acción del agua (El fing, 1995; Gobbi, et al., 1998).

La humedad en las rocas ocasiona el crecimiento de microorganismos y organismos superiores que pueden colonizar todo tipo de sustrato y ser notables agentes de alteración (Crispim y Gaylarde, 2004; Escamilla, 2010; Escamilla et al., 2012; Cámara et al., 2011; Alonso et al., 2006).

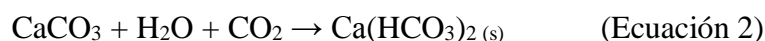
### *3.5. El papel de la contaminación atmosférica*

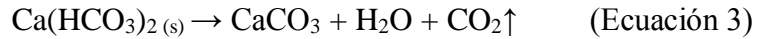
Los componentes de la atmósfera, gases y partículas juegan un papel importante en el deterioro de los materiales pétreos de origen calizo. Un aspecto primordial es que éstos pueden tener origen natural o antrópico, y cuando se encuentran a la atmósfera pueden actuar directamente sobre el material pétreo, generando contaminantes secundarios de mayor agresividad como la lluvia ácida, o actuar sinérgicamente, e incrementar su potencial destructor.

De manera natural, la atmósfera contiene agua en forma de vapor o líquido, y gases como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El CO<sub>2</sub> es un gas presente de manera natural en la atmósfera y en zonas boscosas es producido durante la respiración de plantas y animales superiores. Al contacto con el agua, da lugar a la formación de ácido carbónico, que en equilibrio origina un valor de pH de 5.6 (Ecuación 1).



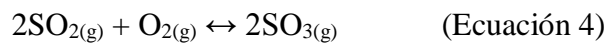
El ácido carbónico, puede originar la disolución del carbonato de calcio, para posteriormente, precipitar durante ciclos de humectación y secado, dando lugar a la formación de costras endurecidas (Ecuación 2 y 3).



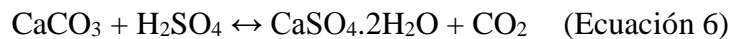


Cuando la disolución se presenta en el interior de los muros o existe una migración y depósito en el frente de evaporación, se forman veladuras y concreciones superficiales que son característicos en materiales calizos.

A valores de pH de 5.6 o menores, el agua se considera ácida, y sus efectos sobre los materiales pétreos son graves. Esta condición se alcanza cuando el  $\text{SO}_2$  y los  $\text{NO}_x$  reaccionan en la atmósfera para formar ácidos, sulfúrico y nítrico, de acuerdo a las ecuaciones 4 y 5:

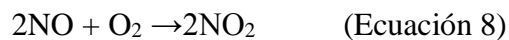


Al reaccionar con sustratos calizos, el ácido sulfúrico produce sulfato de calcio dihidratado (Ecuación 6)



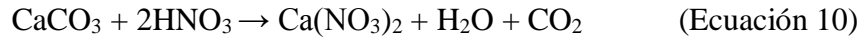
Lo anterior da lugar a la formación de las llamadas costras negras, estructura mineral de neoformación que incorpora partículas carbonáceas ricas en azufre, compuestos orgánicos y especies metálicas como vanadio y hierro provenientes de las emisiones de vehículos automotores. Estos metales resultan excelentes catalizadores de los procesos de deterioro en zonas urbanas contaminadas.

Por su parte los óxidos de nitrógeno forman a través de una serie de reacciones ácido nítrico, tal y como se puede apreciar en las ecuaciones 7-9.



Por su parte, la reacción química del sustrato pétreo de origen calizo con derivados de óxidos de nitrógeno (como el ácido nítrico), da lugar a la formación de nitrato de calcio.

El nitrato de calcio es un producto altamente soluble que suele observarse en los productos de cristalización formados sobre la superficie pétreo (Ecuación 10), aunque también es fácilmente lavable por acción de la lluvia.



En zonas costeras, o bajo la influencia de masas de aire de origen marino diversos aerosoles como cloruros de sodio, potasio, magnesio, así como sales de sulfatos y nitratos, pueden ser incorporados en parcelas de aire que se desplazan desde el mar hacia áreas continentales, donde ejercen acción en el deterioro de materiales pétreos. Estos aerosoles altamente higroscópicos y de pequeño radio iónico, pueden penetrar fácilmente dentro de la estructura porosa de la piedra, donde a partir de ciclos de humectación y secado cristaliza en el interior de los poros, donde originan fuerzas disruptivas que dan lugar a la formación de microgrietas y modifican propiedades físico-mecánicas de la piedra, o se depositan en la superficie pétreo donde se incorporan a las costras endurecidas características de materiales pétreos alterados.

### *3.6. Meteorización de la roca caliza por interacción del agua*

El agua actúa como principal agente de meteorización en la roca, modificando su naturaleza física o química. En el primer caso, ingresa en la matriz de la roca en forma de vapor a través de procesos capilares favoreciendo la presencia de humedad a través de un efecto conocido como higroscopicidad, esto es, agua ingresando en forma líquida que se retendrá dentro de la matriz calcárea de la piedra (Zanardini et al., 2000) bien sea por acción de sales disueltas (Cataldo et al., 2005; Maurício et al., 2005) o por la presencia de organismos en forma de biofilms (Flores, Lorenzo y Gómez-Alarcón, 1997).

En el segundo paso, el agua actúa como solvente de gases derivados de actividades antrópicas en caso de estar en una zona urbanizada (Tittarell et al., 2008) además de sales, las cuales son principales agentes de meteorización del material pétreo, pues son fuente principal de nutrientes de microorganismo causantes de biodeterioro. Sin embargo, debe aclararse que el tamaño de poro del material pétreo es un factor clave que determina si el flujo capilar del agua en su interior será significativo o no (Borgia et al., 2000; Papida et al., 2000), pudiéndose decir con ello que la estructura de la roca calcárea y sus poros permiten, entre otras

propiedades, su meteorización ya que es precisamente por ellos que tal proceso tiene lugar, puesto que además de agua, los poros también acumulan sales disueltas. En gran medida, la capacidad de una piedra de ser resistente o no a la meteorización depende entonces de qué tan porosa sea, ya que la estructura de los poros permite obtener información acerca del grado de degradación con valorada precisión. Una de las mayores amenazas que afrontan los materiales calcáreos, son los cambios cíclicos de su contenido de humedad, lo que produce sobrepresiones dadas por la cristalización/hidratación y recristalización de sales que pueden estar disueltas en el agua.

La cristalización de sales solubles en los materiales pétreos está considerada como uno de los mecanismos de meteorización más generalizados y efectivos (Amoroso y Fassina 1983). La presencia de sales solubles no solamente altera el aspecto de la obra cuando se hacen visibles como eflorescencias (en su superficie), sino que pueden originar daños considerables cuando cristalizan en el interior de poros y capilares (Alonso et al, 1987; Fritsch et al, 1988; etc.). Las sales solubles más frecuentes en monumentos son los sulfatos y los cloruros seguidos de los carbonates, nitratos y, más raramente, nitritos. Los cationes más frecuentes son, por lo general, calcio, sodio, magnesio y potasio (en orden decreciente de frecuencia) (Lazzarini y LaurenziTabasso, 1986). Pueden ser también frecuentes entre los aniones los oxalatos y, entre los cationes, el amonio (Arnold y Zehnder, 1989). Las sales solubles en el material pétreo, se generan principalmente: a) a partir de iones lixiviados de la alteración de rocas; b) procedentes del suelo; c) por depósito de productos atmosféricos y d) generadas por el metabolismo de organismos. Además pueden ser generadas por otras fuentes, tales como, cloruros principalmente, que pueden ser transportados a la estructura por el agua o por el viento (Arnold y Zehnder, 1989). El agua ocasiona incluso estrés mecánico (Pérez-Bernal y Bello-López, 2000); la expansión hídrica ocurre cuando las rocas de interés histórico, al tener una porosidad aumentada por efecto de la meteorización se saturan de agua por capilaridad, lo que las hace interactuar químicamente con sus componentes aumentando su volumen y disminuyendo su resistencia mecánica (Sebastián et al., 2008).

## 4.- JUSTIFICACIÓN

Es importante resaltar que debido a la carencia de infraestructura, los sitios arqueológicos de México que se encuentran cerrados al público, reciben poca atención por parte de los responsables de su conservación, limitándose acciones de consolidación de estructuras y preservación del contexto ambiental dentro del cual se encuentran para que en cierta medida se evite un desequilibrio ambiental que acelere su deterioro. A pesar de ello, los agentes del clima y el entorno geo-ambiental inciden sobre los materiales pétreos, como ocurre en el caso de las estelas del sitio arqueológico de Oxpemul, Campeche, originándose graves daños, por lo que resulta evidente la necesidad de emplear herramientas de evaluación y diagnóstico que permitan determinar los factores que de manera preponderante actúan sobre los materiales pétreos de las estelas originando su deterioro, incluyendo la probable acción de contaminantes ambiental en el área circundante. Con el fin de minimizar su impacto en los procesos de deterioro.

## 5.- HIPÓTESIS

Los bienes patrimoniales prehispánicos en su mayoría se encuentran sujetos a diversas incidencias ambientales que originan un desequilibrio termodinámico que los sensibiliza a la acción de agentes ambientales. En zonas tropicales, como el sitio arqueológico de Oxpemul, los materiales pétreos sufren deterioro. El empleo de técnicas de diagnóstico, así como la evaluación ambiental, permitirán identificar factores ambientales que inciden en los mecanismos de deterioro prevaecientes en las estelas prehispánicas del sitio arqueológico de Oxpemul, incluyendo la probable acción de contaminantes atmosféricos.

## 6.- OBJETIVO GENERAL

Conocer la acción de parámetros ambientales que inciden en la degradación de estelas prehispánicas del sitio arqueológico de Oxpeñul, Campeche, con la finalidad de determinar el impacto ambiental que ocasionan el intemperismo natural y la probable acción de especies contaminantes de carácter acidas, con miras a desarrollar medidas de prevención que permitan el cuidado y conservación de estas estelas.

## 7.- OBJETIVOS PARTICULARES:

Caracterizar la composición mineralógica de cuatro estelas prehispánicas del sitio arqueológico de Oxpeñul y de sus productos de degradación ambiental, empleando técnicas microscópicas, espectroscópicas y de rayos X.

Estimar la presencia de iones solubles sobre la superficie de las estelas del sitio arqueológico de Oxpeñul como consecuencia de su interacción con el medio ambiente.

Realizar un registro de variables atmosféricas que influyen en el deterioro de materiales pétreos (métodos pasivos para evaluación de contaminantes atmosféricos como dióxido de azufre y cloruros y sensores de humedad relativa y temperatura), en la degradación de las estelas del sitio arqueológico de Oxpeñul, Campeche.

Diagnosticar el estado de degradación ambiental en cuatro estelas del sitio arqueológico de Oxpeñul, mediante un registro fotográfico trimestral empleando luz UV, y cámara termográfica.

Identificar la probable presencia de precursores de especies acidas y su impacto en el deterioro de las estelas del sitio arqueológico de Oxpeñul.

Generar información relevante que facilite la toma de decisiones adecuadas para la preservación y conservación estelas del sitio arqueológico de Oxpeñul.

## 8.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 8.1 Ubicación del estudio

El presente proyecto se centra en el diagnóstico de diversos indicadores de degradación ambiental que se presentan en un conjunto de estelas prehispánicas de la cultura maya que se encuentran expuestas a la acción ambiental en el sitio arqueológico de Oxpemul, localizado en el núcleo de la reserva de la biosfera de Calakmul, reconocido como patrimonio mixto de la humanidad por la UNESCO en el año 2014. Esta reserva se encuentra al sur del estado de Campeche, México; en plena selva tropical de las tierras bajas mayas (Figura 1).



Figura 1.- Ubicación del sitio arqueológico Oxpemul, dentro de la Reserva de la Biosferade Calakmul, en el estado de Campeche, México.

El sitio arqueológico de Oxpemul fue redescubierto en el 2004 por Raymundo González Heredia e Iván Sprajc (Folan, 2004; Sprajc et al., 2005; Folan et al., 2007;). Se localiza aproximadamente a 30 Km al noreste de Calakmul. Cerca de los límites de dos estados regionales del Periodo Clásico, el de Río Bec al norte y el de Calakmul al sur. Está compuesta por un grupo norte (5 ha y 300 m.s.n.m) y un grupo sur (3 ha y 250 m.s.n.m.).

El sitio está organizado alrededor de dos núcleos cívicos/ceremoniales. El núcleo más grande, Grupo Norte (Figura 2), formó parte de lo que parece ser el asiento de una corte real y se extiende por cerca de 5 ha, conteniendo aproximadamente 38 estructuras organizadas sobre una meseta de al menos 45.50 m sobre el nivel del bajo alrededor de su base.

Sus principales estructuras consisten en un palacio, el Grupo E parecido en tamaño al mismo tipo de edificios en Calakmul, además de un juego de pelota identificado por Robichaux entre el palacio y el Grupo E (Folan y May Hau, 1984; Folan et al., 2001).

En los extremos norte y sur de la plaza, están limitados por un templo asentado sobre un basamento piramidal. Este grupo contiene 19 altares y 19 estelas. Tres altares más se encuentran en la plaza oeste.



Figura 2.- Grupo Norte del sitio arqueológico de Oxpemul (Paredes et al., 2009).



Figura 3.- Grupo sur del sitio arqueológico de Oxpemul (Paredes et al., 2009).

El segundo núcleo de edificios (Figura 3) se encuentra a 1.2 km al sur-sureste del grupo principal asentado sobre un cerrito de apenas 26 o 30 m por arriba del nivel del bajo. En este grupo hay unos 15 edificios, además de otras dos estelas y dos altares.

De acuerdo con el modelo de organización territorial de las Tierras Bajas Mayas del sur, establecido por Flannery (1975), Marcus (1973) y Adams (1986), Oxpemul se distingue como una ciudad tributaria de Calakmul durante el Clásico Tardío. De acuerdo con estudios realizados en elementos cerámicos, se reporta una ocupación para el sitio desde el Preclásico Medio (1200-400 a.C) hasta el Clásico Terminal (750-1050 d.C) (Domínguez-Carrasco, 1994; 1995). Oxpemul tiene un total de 21 estelas y 18 altares, elaboradas con roca caliza. Muchas de las estelas están de pie y muestran figuras humanas, textos jeroglíficos que hacen referencia a linajes de gobernantes, deidades y relaciones de interdependencia con ciudades estado de la región como Calakmul y Tikal (Spraj, et al., 2005; Domínguez et al., 2011).

### *8.2. Características ambientales de Oxpemul*

El sitio se encuentra dentro del núcleo de la Reserva de la Biosfera de Calakmul, en un ambiente prístino, mínimamente modificado por la actividad antrópica. El clima del sitio arqueológico es de tipo cálido-subhúmedo ( $Aw_2$ ) con lluvias en verano. Estudios realizados en la región de Calakmul, reportan una media de precipitación anual de 1076.2 mm y una temperatura media de 24.6°C (Martínez y Galindo-Leal, 2002). La vegetación que rodea ambos grupos arqueológicos pertenece a los tipos de selva baja subperennifolia y selva mediana subperennifolia.

### *8.3. Material de estudio*

Durante la investigación se realizaron estudios en cuatro de las estelas prehispánicas de roca caliza, labradas por los antiguos habitantes mayas del asentamiento prehispánico (estela V, VI, XVIII y XIX), de los grupos sur y norte del sitio arqueológico (Figura 1). Dos de las estelas del grupo sur (Figura 4) y dos del grupo norte (Figura 5). Estas estelas presentan diverso grado de degradación ambiental.

Una de las estelas del grupo norte, fue sometida a un proceso de restauración, en el año 2005. Durante el proceso de restauración se aplicó mortero de cal como material consolidante, sin que posteriormente se haya realizado seguimiento alguno sobre la evolución del tratamiento, a pesar de las agresivas condiciones ambientales del sitio arqueológico.



Figura 4.-Estelas prehispánicas del grupo norte, de Oxpemul, Campeche (a) estela IV y (b) estela V.



Figura 5- Estelas prehispánicas del gruposur del sitio arqueológico de Oxpemul, Campeche, (c) estela XVIII y (d) estela XIX

Debido a las condiciones ambientales que imperan en la reserva de la biosfera de Calakmul, la roca caliza que conforma a las estelas se encuentra sometidas a una constante meteorización, que implica la disolución química de los componentes minerales debido a las variaciones de humedad relativa y temperatura, además de crecimiento de materia orgánica que provoca un severo biodeterioro.

#### 8.4. Propuesta experimental

La Figura 6, muestra un diagrama general del proceso experimental que se desarrolló durante la investigación, en un periodo de dos años.

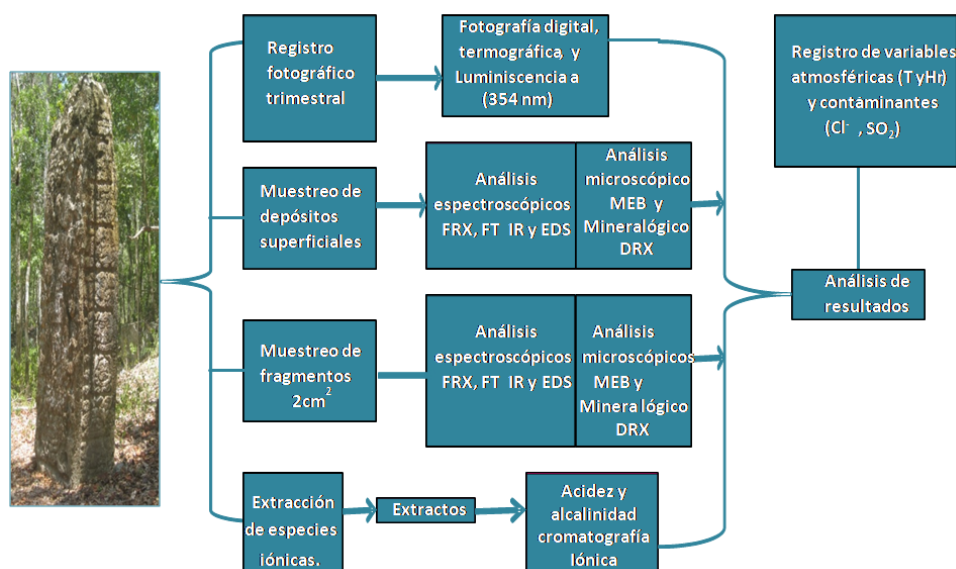


Figura 6.- Diagrama de la fase experimental

#### 8.5. Inspección visual

Se realizó una visita al sitio arqueológico, durante la cual se realizó un levantamiento fotográfico inicial y una evaluación de deterioros de acuerdo a la metodología propuesta por ICOMOS-ISCS (2008), este levantamiento permitió establecer un punto de referencia para la condición inicial del estudio (Figura 7).



Erosión

Descohesión

Eflorescencias



Biopátinas

Agrietamiento

Pérdida de la capa pictórica

Pérdida de material



Figura 7.- a) y b) Registro fotográfico estela XVIII en el año 2011 y 2018 respectivamente y patrones de deterioro observados en las estelas del sitio arqueológico de Oxpemul.

### 8.6. Retiro de muestra

Pequeños fragmentos de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> de cada una de las cuatro estelas, fueron proporcionados por la Dra. Rosario Domínguez Carrasco, arqueólogo del proyecto arqueológico Oxpemul. El retiro de las muestras se realizó cumpliendo con todos los protocolos de conservación establecidos por las autoridades, en lo concerniente a la protección del patrimonio cultural tangible. Por otra parte se retiró material depositado sobre la superficie de las estelas desarrollado por la exposición al medio ambiente y biopatinas formadas por el desarrollo de microorganismos en la roca (Figura 8).



Figura 8.- Muestreo de productos de degradación y biopatinas en las estelas XVIII y XIX del sitio arqueológico Oxpemul.

Los fragmentos y productos de degradación retirados de la superficie de las estelas fueron guardados en recipientes herméticos conteniendo sílica gel para mantener un microambiente seco, transportados y almacenados en el laboratorio en condiciones de baja humedad hasta el momento de su análisis. Los fragmentos fueron fraccionados con el fin de realizar un estudio programado que permitió análisis consecutivo de las muestras, con técnicas de análisis no destructivas, mínimamente invasivas. De igual manera los productos de degradación retirados fueron sometidos a técnicas de caracterización superficial. Los procedimientos de análisis se describen a continuación.

## 8.7. Caracterización mineralógica

### 8.7.1 Fluorescencia de rayos X

En la actualidad, existen diversas técnicas de análisis ideales para la caracterización de materiales que forman parte del patrimonio histórico, estas técnicas se caracterizan por ser de índole no destructivas y no invasivas, tal es el caso de la Fluorescencia de rayos X, que se basa en la emisión por efecto fotoeléctrico de rayos X.

La energía emitida por cada elemento es única y característica en la naturaleza, por lo que es factible su identificación y en consecuencia inferir los compuestos presentes en el material (Ferrete, 2000. Mateini et al., 2001). En este sentido se realizó un análisis de composición elemental empleando un sistema de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (SANDRA/LANCIC-CICORR). El análisis se realizó en la cara posterior (expuesta al medio ambiente) y la cara anterior (matriz pétrea), ello con el fin de caracterizar la naturaleza del material y a su vez diferenciar procesos de deposición en las muestra, por otra parte fueron sometidos a este mismo análisis los productos de degradación retirados de la superficie de las estelas; para identificar especies que se relacionan con mecanismos de deterioro en el material de estudio.

El equipo operó bajo las siguientes condiciones experimentales: 35 Kv y 0.3 mA durante 120s, con un tiempo muerto menor al 10 %. Se usó una fuente de Rayos X un tubo de molibdeno (Oxford XTF5011/75) alineado por láseres y un detector de Rayos X-123 Si-Pin (AMpTek). Los elementos fueron identificados en cada uno de los espectros de acuerdo a su energía usando la tabla X-ray Energy.

### 8.7.2. Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR), es una técnica analítica ideal para análisis de especies moleculares, tanto orgánicas como inorgánicas, que identifica grupos funcionales, la convierte en una importante herramienta confirmativa para estudios mineralógicos. Así mismo, permite conocer grupos funcionales asociados a indicadores de procesos de biodeterioro.

El análisis se realizó en los fragmentos de material pétreo y en los productos de degradación recolectados, usando un espectrofotómetro Alpha (Bruker), equipado con un módulo de análisis frontal y/o acoplamiento a un sistema de Atenuancia Total Reflejada (ATR). Los espectros fueron obtenidos en la región del infrarrojo medio (500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) bajo las siguientes condiciones experimentales: 24 barridos por minuto y una resolución 4  $\text{cm}^{-1}$  en modo de absorbancia y posteriormente identificados de acuerdo a las frecuencias de vibración en cada pico y asociados a diversos grupos funcionales.

### *8.7.3. Microscopía Electrónica de Barrido, acoplado a un sistema de emisión de rayos X secundarios (MEB/EDS)*

Pequeños fragmentos de roca fueron analizados mediante SEM, el análisis se realizó en la cara posterior (expuesta al medio ambiente), cara anterior (matriz pétreo) de las muestras. Por otra parte los productos de degradación recolectados cada tercer mes, fueron metalizados con partículas de oro realizando un spot a 20 mA durante 120 segundos con la finalidad de obtener información de las especies de microorganismos involucrados con los procesos de degradación. Las Micrografías y el análisis químico elemental fueron obtenidos mediante Microscopía electrónica de barrido con el equipo FlexSEM-SU1000 de Hitachi (Figura 9) con un detector acoplado de EDX modelo Quantax 75/80 de Bruker operado con un voltaje de 20 kV en condiciones de bajo vacío (30Pa).

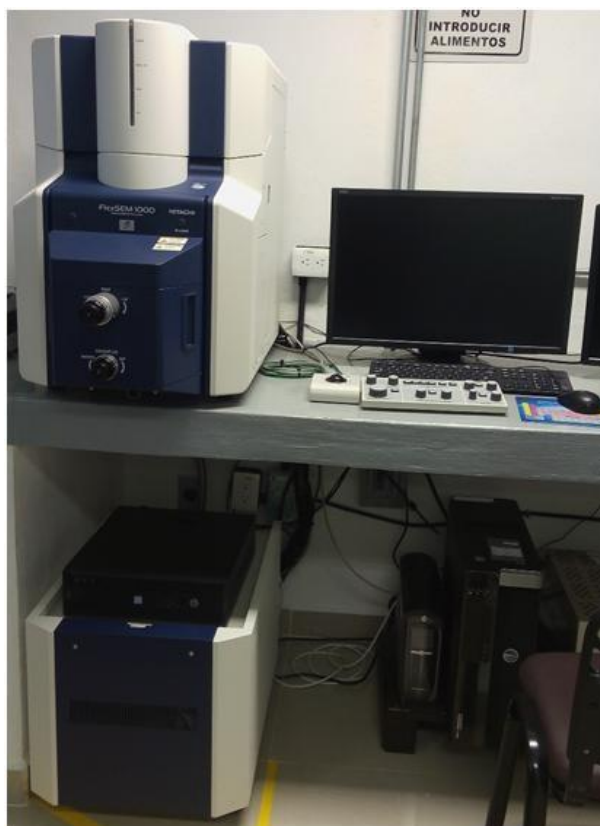


Figura 9.-. Microscopio Electrónico de Barrido del LANCIC-CICORR.

#### *8.7.4. Análisis de fases minerales (DRX)*

Con la finalidad de determinar las fases minerales formadas en la superficie de las estelas como consecuencia de la meteorización. La DRX se llevó a cabo en un difractor D8 ADVANCE (BRUKER) con diseño DAVINCI(Figura 10), geometría theta – theta empleando radiación monocromática del tubo de Cu y un detector de silicio LINXEYE (Figura 22). Se realizaron pruebas preliminares para definir las condiciones adecuadas de registro y de campo difraccional. Se empleo de un monocromador de NiO 0.02, colimador de 0.2mm, tiempo de paso de 0.25 s, con incremento de 0.2 y campo difraccional de 10-110°. La identificación de los difractogramas se realizó mediante el software DIFFRAC. EVA versión 3.1.



Figura 10. Equipo de Difracción de Rayos X D8 ADVANCE (BRUKER) del LANCIC-CICORR.

#### *8.7.5. Análisis estratigráfico a la luz polarizada (MLP)*

Pequeñas muestras de roca fueron embebidas en resina policristalina, intentando obtener un perfil que incluía áreas deterioradas, posteriormente fueron desbastadas hasta un espesor mínimo de 0.5 cm y analizadas bajo un microscopio a la luz polarizada Axioscop 40 (Carl Zeiss) equipado con un sistema de adquisición de imágenes Axiocam ERc5s (Carl Zeiss). Este análisis permitió establecer la composición mineral del sustrato pétreo y productos de deterioro que eventualmente fueron formados sobre la superficie del material pétreo.

#### *8.7.6. Análisis de acidez, alcalinidad y Cromatografía iónica*

La interacción ambiental de las estelas también fue evaluada mediante la extracción de especies iónicas presentes en la superficie de las estelas. Para esto se desarrolló un

protocolo de extracción de especies iónicas que consistió en la aplicación de compresas de algodón (papetas), de aproximadamente 10 cm<sup>2</sup> de área superficial saturadas de agua desionizada, las cuales fueron colocadas sobre la superficie de las estelas por triplicado durante 12 horas, en los meses Febrero, junio, Noviembre y Diciembre de 2017 y Mayo, Julio y Octubre de 2018 (Figura 11).

*In situ* se realizaron pruebas de acidez y alcalinidad en pequeñas alícuotas extraídas de las papetas al instante de retirarlas de las estelas, estos análisis se realizaron de acuerdo a la norma NMX-AA-036-SCFI-2001. Se tomaron 10 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 25 mL, se adicionaron 2 gotas de disolución indicadora de naranja de metilo, manualmente se inició la agitación y titulación con disolución de hidróxido de sodio valorada hasta el vire del indicador de amarillo a canela, se registró el volumen empleado en la titulación y se calculó la acidez, tomando en cuenta el vire del indicador

De igual manera se transfirieron 10 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 25 mL, se adicionaron 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína, se tituló con la disolución valorada de ácido (0,02 N) hasta el vire de la fenolftaleína (de rosa a incoloro) se registró los mililitros gastados (alcalinidad a la fenolftaleína), y se calculó la alcalinidad

Una vez retiradas, las papetas fueron almacenadas en frascos Nalgene conservadas en refrigeración y transportadas al laboratorio, posteriormente fueron extraídas en baño de ultrasonido por 6 ciclos de 15 min. Las muestras fueron filtradas empleando membranas de 0.2µm, hasta obtener una muestra compuesta de 500ml por papeta. Las muestras fueron analizadas empleando Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) con columnas de intercambio iónico. Cada analíto fue identificado con base a su tiempo de retención y cuantificado mediante el método de estándar externo (0.05 – 10 ppm). Todos los estándares utilizados en la calibración fueron de alta pureza, certificados y trazables a NIST.

El análisis de composición iónica se basó en el Método EPA 300.1 (US-EPA, 1997), basado en IC, 20 µL de cada muestra previamente acondicionadas fueron inyectadas en un sistema cromatográfico (Metrohm 850 Professional, SCA-CCA-UNAM.) de inyección automática las condiciones de operación fueron las siguientes: fase móvil con flujo de 0.7 mL/min.

Se cuantificaron los iones: fluoruro ( $F^-$ ), cloruro ( $Cl^-$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), sodio ( $Na^+$ ), amonio ( $NH_4^+$ ), potasio ( $K^+$ ), magnesio ( $Mg^{2+}$ ) y calcio ( $Ca^{2+}$ ).



Figura 11.- Extracción de especies iónicas empleando papetas saturadas de agua desionizada, y análisis de acidez y alcalinidad *in situ*.

#### 8.7.7. Caracterización ambiental

Paralelamente durante todo el periodo de estudio se realizó un registro de humedad relativa y temperatura utilizando un sensor automático (HOBO), con periodos de registro cada 30 min, diarios, durante dos años. Así mismo se instalaron sistemas pasivos para la medición de las tasa de deposición de especies químicas relacionadas con el deterioro de materiales pétreos como  $SO_2$ ,  $Cl^-$  (norma ISO 9225:1992 ) y  $NO_x$  (norma UNE EN 13528).

#### 8.7.8. Determinación de iones $Cl^-$

Para la determinación de iones cloruro se utilizó la norma ISO 9225:1992 conocida como “Método de la candela húmeda”. El dispositivo conocido como el método de la candela húmeda, se elaboró con un tubo de vidrio al cual se enrolló una gasa. Este tubo se colocó en un frasco con la superficie cubierta expuesta al medio ambiente y con parte de la gasa sumergida en una solución de glicerina al 20%.

El dispositivo se expuso a la atmósfera durante un periodo de  $30 \pm 2$  días. Una vez transcurrido el tiempo de exposición, la muestra se llevó al laboratorio donde se midió el volumen de solución recuperada. Para el análisis, se tomó una alícuota de 20 mL, se ajustó el pH a 2.5 con  $\text{HNO}_3$  0.05 M. Posteriormente se le agregaron unas gotas del reactivo difenilcarbazona/azul de bromofenol y se tituló con nitrato de mercurio, hasta observar el punto estequiométrico de la reacción que era indicado por un cambio de color de amarillo a azul-violeta. Los resultados se expresaron en  $\text{mg NaCl/m}^2\cdot\text{día}$ .

#### 8.7.9. *Determinación del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ )*

Esta técnica consistió en la exposición al ambiente de una pasta de dióxido de plomo en una caja de Petri de área conocida. Para preparar los platos de sulfatación, se fijó el papel filtro con ayuda de acetona a las cajas de Petri y se les agregó una pasta preparada con papel filtro triturado, goma tragacanto, agua bidestilada y dióxido de plomo. Posteriormente se dejó secar en horno a  $60^\circ\text{C}$  durante 20 horas, una vez que se retiraron del horno, los platos fueron sellados hasta el momento de su exposición. El dióxido de azufre presente en la atmósfera reacciona con el dióxido de plomo contenido en los platos de sulfatación para formar sulfato de plomo. La determinación de la cantidad de  $\text{SO}_2$  depositado en los platos de sulfatación se realizó por métodos turbidimétricos. Los dispositivos se colocaron durante  $30 \pm 2$  días en posición invertida para evitar la deposición de sulfatos procedentes de lluvia ácida. Los resultados del análisis se reportaron en  $\text{mg de SO}_2/\text{m}^2\cdot\text{día}$ .

Los captadores se expusieron al ambiente por  $30 \pm 2$  días, una vez transcurrido este tiempo se llevaron al laboratorio donde se rasparon y dejaron reposar en  $\text{CaCO}_3$  al 5% por tres horas. El ión sulfato fue precipitado con cloruro de bario como sulfato de bario.

Posteriormente la muestra se introdujo al horno a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Una vez fría la muestra se filtró y enseguida se ajustó el pH entre 2.5-4. A continuación se aforó a 50ml. Se tomó una alícuota de 5ml y se le agregaron 0.3 gr de cloruro de bario.

Se agitó vigorosamente y se leyó la absorbancia a 500 nm. Para los cálculos se utilizaron datos obtenidos en curvas de calibración a partir de diluciones de una solución estándar de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los resultados se expresaron como velocidad de deposición de SO<sub>2</sub> en mg/

#### *8.7.10. Evaluación de cambios por alteración superficial de las estelas*

Se desarrolló un levantamiento fotográfico sistemático de la superficie de las estelas con la finalidad de observar el crecimiento de la degradación en las estelas utilizando diversas técnicas de análisis de imágenes. Durante los dos años en cada temporada de muestreo se realizó, fotografía digital, fotografía con luz UV y termografía digital. La fotografía digital se realizó con una cámara réflex EOS Rebel T5i (Canon), en cada estela con luz de día. Por otra parte con luz de noche se realizó la técnica de luminiscencia basadas en el uso de luz ultravioleta con longitud de onda larga 354 nm que permitió obtener información de especies de organismo luminiscentes relacionados con los procesos de degradación en la roca. Por último se empleó fotografía termográfica mediante una cámara E40 (FLIR), para observar las áreas de expansión y contracción de la humedad relativa en la roca.

## 9.- RESULTADOS

En esta sección se presentan tres productos científicos desarrollos, dos capítulos de libros uno publicado y el otro aceptado, y un artículo se ha enviado las correcciones sugeridas por los revisores, los cuales cumplen con los objetivos planteados en el proyecto de investigación.

Capítulo de libro:

Reyes Trujeque, J., **Y. Espinosa Morales**, E. Uc Fernández, A. Espinosa Guzmán, y R. Domínguez Carrasco, 2019. Degradación del patrimonio histórico en zonas tropicales del golfo de México. p. 529-554. En: Botello A.V., S. Villanueva y J. Gutiérrez (coord.). Costas y Mares Mexicanos: Contaminación, Impactos, Vulnerabilidad y Cambio Climático. UNAM, UAC. 652 p. ISBN 978-607-30-2331-3. doi 10.26359/epomex.0419

### **Costas y mares mexicanos: contaminación, impactos, vulnerabilidad y cambio climático**

#### **Degradación del patrimonio histórico en zonas tropicales del golfo de México**

Javier Reyes Trujeque<sup>1</sup>,\***Yolanda Espinosa Morales**<sup>1</sup>,Erik Uc Fernández<sup>1,2</sup>, Alberto Espinosa Guzmán <sup>1,4</sup> y Rosario Domínguez Carrasco<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio Nacional de Ciencias Para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultura Centro de Investigación en Corrosión Universidad Autónoma de Campeche

<sup>2</sup> Posgrado en Ciencias de la Preservación de Materiales Universidad Autónoma de Campeche

<sup>3</sup> Centro de Investigaciones Históricas y Sociales Universidad Autónoma de Campeche

<sup>4</sup> conacyt-Universidad Autónoma de Campeche. Centro de Investigación en Corrosión

\*javreyes@uacam.mx

## Resumen

Independientemente de su naturaleza, todos los materiales sufren con el paso del tiempo, una merma de sus propiedades físico-mecánicas y químicas. Lo anterior es consecuencia de la acción sinérgica de agentes naturales y antrópicos, que condicionan mecanismos de degradación que en situaciones extremas pueden llevar a la pérdida total de una estructura. Esto resulta de gran importancia en la zona geoeconómica del golfo de México, una región de importancia estratégica para nuestro país. En ella coexiste numerosa infraestructura industrial, urbana y portuaria moderna con importantes vestigios prehispánicos y coloniales dentro de un entorno ambiental sumamente agresivo para los materiales. En las zonas tropicales de esta región la persistente humedad ambiental constituye un factor clave en el deterioro de materiales metálicos y pétreos, empleados tanto en la construcción de edificaciones prehispánicas y coloniales, como para la elaboración de diversos artefactos de uso militar, civil o industrial. Este documento, presenta una discusión sobre estudios realizados desde 1992 en diversas zonas costeras e interiores de la región tropical del sureste del golfo de México, esto con el fin de evaluar la agresividad atmosférica, y estimar el papel de los principales factores involucrados en el deterioro de la infraestructura en esta importante región del país, incluyendo contaminantes corrosivos como dióxido de azufre, aerosoles marinos y lluvia ácida.

**Palabras clave:** patrimonio histórico, golfo de México, corrosión, degradación, medio ambiente, contaminación.

## **Abstract**

All materials suffer a natural tendency to lose their chemical and physical properties due to the synergic action of natural and anthropic agents that induce degradation mechanisms that affect all kind of infrastructure. That is of great importance at the geoeconomic zone of the Gulf of México, where numerous modern infrastructure that includes civil, industrial and communication facilities coexist with important prehispanic and colonial vestiges exposed to aggressive environmental conditions. In tropical areas of this region, environmental humidity is a key factor in the degradation of metallic and stony materials used for the construction of ancient buildings or to elaborate diverse artifacts for military, civil and industrial uses that now a day are part of Mexican Cultural Heritage.

This contribution presents a discussion about studies carried out since 1992 at several tropical coastal and terrestrial areas of the Southeast of the Gulf of México. The last one, to evaluate atmospheric aggressiveness and to estimate the role of climatic parameters and corrosive pollutants such as sulfur dioxide, marine aerosols and acid rain evolved in the degradation of infrastructure along this strategic region of México. Besides, its importance for conservation and preservation of cultural properties is treated.

**Keywords:** Cultural Heritage, Gulf of México, corrosion, degradation, environment, pollution.

## ① Introducción

La zona geoeconómica del golfo de México comprende cinco estados de la República Mexicana: Tamaulipas, Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán. En él se asientan una gran diversidad de ecosistemas y entornos ambientales que han sido sustento del desarrollo social e histórico de México. En épocas prehispánicas culturas como la Totonaca, la Olmeca, la Maya se desarrollaron en diversos periodos fortaleciendo la identidad cultural mesoamericana (Vela, 2012). Ellos hicieron usos de diversos tipos de materiales, algunos perecederos como la madera, y otros más resistentes como la piedra para desarrollar asentamientos que evolucionaron por su importancia a centros religiosos y ciudades que fueron ejes de dominio de grandes territorio mesoamericanos tales como La Venta (1000 y 600 aC), el Tajín (300 y 1200 d.C), Calakmul (600 a. C. 800 d. C), y Chichén Itzá (500- 1500 d. C.) entre otros (Vela, 2012).

Estas culturas se desarrollaron en entornos ambientales diversos, en un aparente equilibrio con la naturaleza, la que sin embargo, cuando estos sitios fueron abandonados por sus pobladores originales, se convirtió en su principal causa de deterioro. A la llegada de los españoles, el uso de materiales rocosos se generalizó, y se adaptaron nuevos métodos de construcción, que prevalecieron durante la colonia hasta los albores del Siglo XX, en los cuales metales y concreto se convirtieron en materiales fundamentales para el desarrollo de la infraestructura industrial y urbana tanto en ambientes continentales como costeros del México moderno (figura 1).



**Figura 1.** Algunos sitios históricos representativos del Patrimonio Cultural de la zona geoeconómica del Golfo de México. A) Fuerte de San José el Alto (San Francisco de Campeche). B) San Juan de Ulúa (Veracruz) C) Zona Arqueológica de Tabasqueño (Campeche), d) Zona Arqueológica de Xpujil (Campeche).

La atmósfera es el principal medio para el deterioro ambiental de materiales industriales y de uso patrimonial, tanto en ambientes interiores como exteriores. No es de extrañar por ejemplo, que estimaciones realizadas en diversos países coinciden con el hecho de que la corrosión de estructuras metálicas origina costos elevados por reparación y sustitución de piezas que suelen representar al menos un 3.5 % de su Producto Interno Bruto (pib).

De estos costos, aproximadamente el 50 % se atribuye a la corrosión atmosférica (Reyes, 1999) Lo anterior resulta relevante en el caso de estructuras patrimoniales construidas a partir del siglo XIX que hicieron uso de metales y aleaciones que incluyen edificios como el Palacio de Hierro de la ciudad de Orizaba (Siglo XIX), la cúpula del Palacio de Bellas Artes (Siglo XX) y el Kiosco Morisco de la Alameda de la Colonia Santa María la Rivera (Siglo XIX) en la Ciudad de México, y numerosas obras escultóricas de personajes importantes de la historia y la cultura de país.

En las zonas costeras, ciudades como Ciudad del Carmen, San Francisco de Campeche o Veracruz se suelen encontrar piezas metálicas históricas directamente expuestas a la acción atmosférica, con visibles síntomas de deterioro por corrosión (Figura 2).

La corrosión es un fenómeno que afecta no solamente a metales desnudos, sino que también sobre estructuras elaboradas con materiales modernos como el concreto armado, especialmente en zonas costeras o con altos niveles de contaminación atmosférica, donde la humedad, los procesos de carbonatación, y la sulfatación acelera su efecto, poniendo en riesgo importantes manifestaciones arquitectónicas modernas, así como infraestructura industrial vital para la actividad económica del país. La gran mayoría de las construcciones arqueológicas y coloniales del país fueron elaboradas con materiales pétreos.

A partir del uso de la cal como cementante y el empleo de minerales rocosos como calcitas o ignimbritas, en todo el país se erigieron estructuras arquitectónicas como pirámides prehispánicas, iglesias, palacios y sistemas defensivos coloniales, haciendas, caminos y puentes, así como núcleos poblacionales que evolucionaron hasta lo que hoy son ciudades modernas, muchas de ellas localizadas en la cuenca del golfo de México.



**Figura 2.** Efectos de la corrosión atmosférica en el Patrimonio Cultural de zonas patrimoniales de la región tropical del sureste del golfo de México.

## ② Corrosión y degradación

Todos los materiales (modernos o antiguos), muestran una tendencia natural a perder propiedades físicas o químicas, regresando a su estado más estable, y por consiguiente ser inhabilitados para el uso al cual están destinadas debido a su interacción con el ambiente. De manera genérica, esto se denomina deterioro. El deterioro es una condición termodinámica que ocurre como consecuencia de cambios en las condiciones naturales en las cuales una materia prima se encuentra antes de ser extraído y las condiciones finales en la cual es colocada una vez que es procesada y su producto expuesto a una nueva condición ambiental, diferente de la original.

Cuando se trata de un material metálico se habla de corrosión, mientras que, en el caso de un material pétreo ese proceso se denomina degradación. En ambos casos e independientemente del material del que se trate, el deterioro puede llevar a la pérdida de la estructura, lo que origina importantes pérdidas económicas, las que en el caso de estructuras históricas, resultan invaluable. Existen dos tipos de factores genéricamente involucrados en el deterioro de materiales: intrínsecos y extrínsecos. Los factores intrínsecos dependen de la naturaleza del propio material, es decir sus propiedades físicas y su tendencia a sufrir reacciones químicas con el medio que los rodea. En el caso de los metales, los procesos de deterioro obedecen a las leyes de la electroquímica, mientras que, en el caso de materiales pétreos, estos sufren reacciones químicas que cambian su condición original. En ambos casos, el factor clave del deterioro es la humedad ambiental, la cual junto con otros parámetros climáticos como temperatura, radiación solar, precipitación pluvial, y velocidad y dirección del viento, son factores externos de origen natural involucrados en el deterioro.

La contaminación ambiental y en especial la presencia de gases como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), son factores externos de origen antrópico. Su efecto sobre los materiales resulta más acaecido en zonas urbanas, donde las actividades industriales y las emisiones de vehículos automotores son su principal fuente de origen. Estos gases, también son precursores de la lluvia ácida, un fenómeno de escala global que se ve influenciado por mecanismos de transporte atmosférico que le dan capacidad de afectar zonas alejadas de las fuentes de emisión de sus precursores, donde es causa de deterioro ambiental, a la salud humana y a los materiales. Dado lo anterior, durante

su transporte suele afectar zonas monumentales de sitios no contaminados donde resulta común la aparición de productos de deterioro, como señal de la acción ambiental. Sus características y velocidad de crecimiento dependen por consiguiente de la agresividad ambiental. La agresividad ambiental es una medida sobre como las condiciones ambientales son factor de riesgo para la integridad estructural de un determinado material. Si esto ocurre en condiciones atmosféricas, se denomina agresividad atmosférica y depende fundamentalmente de los siguientes factores:

- Condición climática local, en relación con el clima predominante.
- Niveles de humectación, en relación con el complejo temperatura humedad relativa conocido como tiempo de humectación (TH) (Norma ISO 9223:1992).
- Capacidad higroscópica de productos de deterioro, en relación con el tipo de material.
- Tipo de atmósfera, en relación con las siguientes categorías: rural, marina, urbana, industrial o una combinación de ellas (Reyes, 1999).
- Presencia de contaminantes atmosféricos, en relación con compuestos químicos de origen natural y/o antrópicos como dióxido de azufre, aerosoles marinos, lluvia ácida (Norma ISO 9223:1992). En muchos sentidos, el comportamiento y resistencia de un material depende de la acción conjunta de estos factores, por lo que su caracterización y grado de agresividad resultan críticos para el desarrollo de estrategias de prevención y protección contra el deterioro (Rodríguez et al., 2015).

### **③ Agresividad atmosférica en zonas tropicales del golfo de México**

En las zonas costeras del golfo de México la presencia de aerosoles marinos típicamente representados por el cloruro de sodio (NaCl), son los contaminantes naturales de mayor involucramiento en el deterioro de materiales (Norma ISO 9223:1992). En superficies metálicas, ejerce fuerte efecto despolarizador que activa las celdas de corrosión. Por otra parte su pequeño radio iónico y gran higroscopicidad favorecen la extensión de los procesos

de humectación y su difusión a través de sistemas porosos como productos de corrosión metálica y matrices pétreas.

En zonas urbanas e industriales, la atmósfera presenta contaminación por gases y partículas, que son emitidas por vehículos automotores, usinas térmicas, vertederos de desechos urbanos, plantas industriales, y actividades de construcción principalmente. Entre estos contaminantes, los óxidos de azufre, carbono y nitrógeno se consideran de carácter corrosivo dado su involucramiento en el deterioro de estructuras metálicas y de concreto reforzado (Pérez, 2012). También están involucrados en la formación de costras negras que se forman sobre la superficie de edificios y monumentos históricos construidos con materiales pétreos (Reyes et al., 2012). En medios rurales, el principal agente de deterioro es la humedad ambiental.

El agua es un compuesto omnipresente en la atmósfera en forma de vapor de agua, que bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, puede condensar en forma de neblina, o precipitar como lluvia, nieve o granizo. La zona sureste del golfo de México, conjuga en su entorno diferentes microambientes con particulares condiciones ambientales que pueden inducir el deterioro de la infraestructura metálica.

Experiencias desarrolladas desde 1992 por Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche (CICORR) han permitido caracterizar la corrosividad atmosférica para los metales estructurales acero al carbono (Fe), aluminio (Al), cobre (Cu) y Zinc (Zn) en 18 estaciones de muestreo en áreas rurales, marinas, urbanas e industriales en los estados de Veracruz y Campeche (tabla 1, figura 3).

Estos estudios se han desarrollado siguiendo procedimientos estándares internacionales propuestos por la Norma ISO 9223:1992 (figura 4), para calibrar la corrosividad atmosférica que incluye la instalación de una unidad de exposición ambiental de probetas metálicas y dispositivos pasivos para la medición de las tasas de deposición de SO<sub>2</sub> y NaCl (Reyes, 1999; Cook et al., 2000). La Norma considera que al ser la corrosión un proceso electroquímico, resulta necesaria la formación de una película de agua sobre la superficie metálica y predice la velocidad de corrosión que podría obtenerse para un metal bajo condiciones ambientales particulares. De acuerdo a la Norma, una película de humedad se forma sobre la superficie

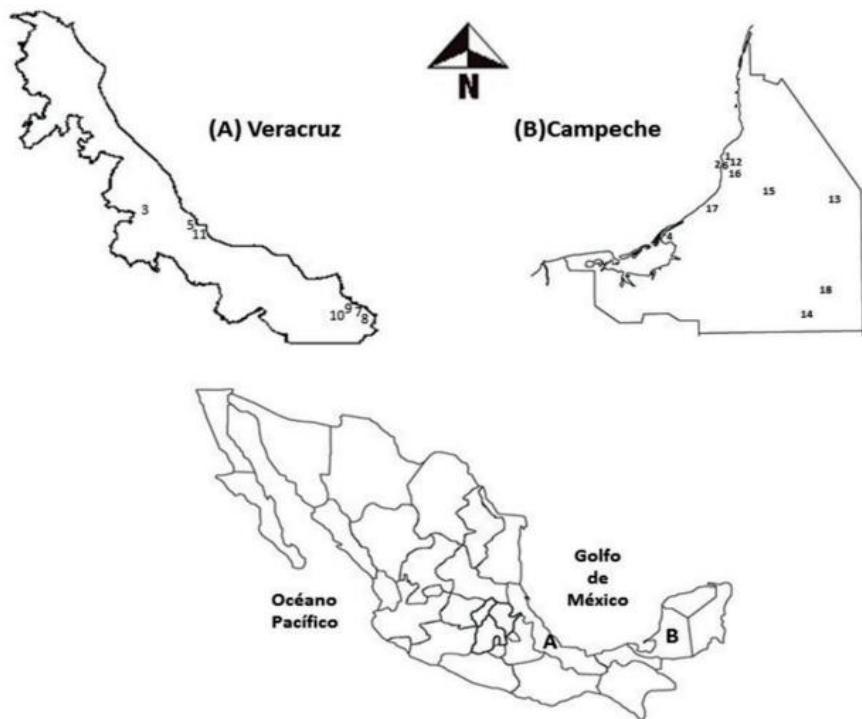
metálica cuando la humedad relativa es mayor a 80 % y la temperatura superior a 0 °C. La relación entre estas variables atmosféricas es conocida como tiempo de humectación (TH), y en muchos sentidos es el parámetro controlante del proceso corrosivo. Para el cálculo de esta variable se hizo uso de datos meteorológicos proporcionados por Red de Observatorios del Servicio Meteorológico Nacional, o se instalaron sensores automáticos de temperatura/humedad relativa y estaciones meteorológicas automáticas propias en algunos puntos de muestreo.

Durante estos estudios se ha observado que ninguna de las estaciones de muestreo instaladas a nivel del mar, alcanzaron temperaturas por debajo de 0 °C, por lo que la humedad relativa se convirtió en el factor clave para el cálculo de TH, alcanzándose 537 valores de entre 2 164 y 6 500 horas/año, mientras que en Xalapa (estación 3), ubicada 1100 msnm, se obtuvieron 3 893 horas de humectación (Tabla 2). Por su parte, la Norma contempla la medición de niveles de SO<sub>2</sub> y NaCl, como representantes de contaminantes de origen industrial y marino respectivamente (Rodríguez et al., 2015). Existe una estrecha relación entre la concentración de NaCl y la distancia a la costa, siendo mayor cuanto más cercana se encuentre de ella (Figura 5), aunque también hay una fuerte dependencia del transporte de viento como un factor de dispersión de aerosoles marinos hacía zonas continentales y de la existencia de accidentes orográficos como sistemas montañosos, colinas, planicies etc.

Las estaciones instaladas en el puerto de Veracruz y la ciudad de Boca del Río y corredor industrial Coatzacoalcos-Minatitlán (estaciones 5, 7-11), tienden a presentar los valores más altos de este contaminante, mientras que en la costa oriental, la estación localizada en la zona de transición de mareas de la ciudad de San Francisco de Campeche, muestra la mayor tasa de deposición de este contaminante (estación 2), para decaer ostensiblemente en aquellas estaciones ubicadas tierra adentro, tanto en las planicies de la península de Yucatán (estaciones 1,2,4, y 12-18) como en la ubicada en Xalapa (estación 3), en zona de sotavento de la región montañosa del estado de Veracruz.

**Tabla 1.** Características generales de las estaciones ubicadas en la zona geoeconómica del golfo de México.

| Número de estación | Ubicación de la estación             | Distancia al a costa (km) | Agresividad atmosférica | Año de muestreo |
|--------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|
| 1                  | *SMN San Francisco de Campeche.      | 4.000                     | Rural Marina.           | 1993/1994       |
| 2                  | *CRIP Lerma.                         | 0.004                     | Marina.                 | 1993/1994       |
| 3                  | **FIEUV Xalapa.                      | 70.000                    | Urbana.                 | 1993/1995       |
| 4                  | *Isla Aguada Cd. del Carmen.         | 0.700                     | Marina rural.           | 1994/1995       |
| 5                  | **ITV Puerto de Veracruz.            | 1.000                     | Marina urbana.          | 1994/1995       |
| 6                  | *UAC Campeche.                       | 0.300                     | Marina urbana.          | 1995/1996       |
| 7                  | **Pajaritos Coatzacoalcos.           | 1.000                     | Marina Industrial.      | 1995/1996       |
| 8                  | **Cangrejera Coatzacoalcos.          | 3.000                     | Marina Industrial.      | 1995/1996       |
| 9                  | **CETIS Coatzacoalcos.               | 1.000                     | Marina industrial.      | 1995/1996       |
| 10                 | **ITM Minatitlán.                    | 20.000                    | Urbano industrial.      | 1995/1996       |
| 11                 | **IIUV Bocal del Río.                | 0.800                     | Marina urbana.          | 1995/1998       |
| 12                 | *INAH San Francisco de Campeche.     | 0.615                     | Urbana.                 | 2007/2008       |
| 13                 | *Dzibilnocac Poblado de Iturbide.    | 100.000                   | Rural .                 | 2007/2008       |
| 14                 | *Calakmul Reserva de la biosfera.    | 180.000                   | Rural.                  | 2007/2008       |
| 15                 | Edzna *Sitio Arqueológico.           | 55.000                    | Pristina.               | 2011/2013       |
| 16                 | *Campus 6 San Francisco de Campeche. | 88.000                    | Urbana.                 | 2015/2016       |
| 17                 | *Sn. Luis Carpizo Champotón.         | 0.800                     | Interior.               | 2017            |
| 18                 | *Oxpemul Reserva de la Biosfera.     | 137.000                   | Pristina.               | 2017/2018       |



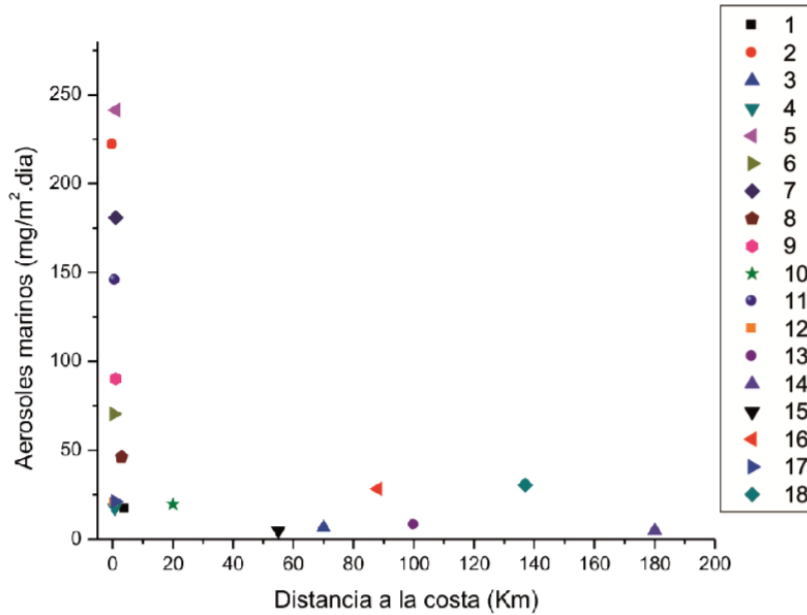
**Figura 3.** Distribución de estaciones de monitoreo ambiental en la región sureste del Golfo de México. Los números corresponden a las estaciones enlistadas en la tabla 1.



**Figura 4.** Unidad de exposición atmosférica en la estación Campus 6, en San Francisco de Campeche. Se pueden apreciar las probetas metálicas expuestas a la acción ambiental, y dispositivos pasivos para la medición de las tasas de deposición de SO<sub>2</sub> y aerosoles marinos.

**Tabla 2.** Corrosividad atmosférica en estaciones de monitoreo ambiental ubicadas en la zona geoeconómica del golfo de México para los metales estructurales aluminio (Al), hierro (Fe), cobre (Cu) y zinc (Zn).

| Número de estación | TH (hr) | NaCl (mg/m <sup>2</sup> .dia) | SO <sub>2</sub> mg/m <sup>2</sup> .dia) | Al         | Fe         | Cu       | Zn       |
|--------------------|---------|-------------------------------|-----------------------------------------|------------|------------|----------|----------|
| 1                  | 4576    | 16.99                         | 2.39                                    | Media/Alta | Media      | Media    | Media    |
| 2                  | 4572    | 221.69                        | 1.30                                    | Media/Alta | Alta       | Alta     | Alta     |
| 3                  | 3893    | 6.48                          | 1.29                                    | Media/Alta | Media      | Media    | Media    |
| 4                  | 4950    | 17.63                         | 3.33                                    | Media/Alta | Media      | Media    | Media    |
| 5                  | 5679    | 241.41                        | 6.54                                    | Muy alta   | Muy alta   | Muy alta | Muy alta |
| 6                  | 4894    | 70.46                         | 2.61                                    | Media/Alta | Alta       | Alta     | Alta     |
| 7                  | 6250    | 180.93                        | 24.67                                   | Muy alta   | Muy alta   | Muy alta | Muy alta |
| 8                  | 6250    | 46.20                         | 9.84                                    | Muy alta   | Alta       | Alta     | Alta     |
| 9                  | 6250    | 90.15                         | 9.10                                    | Muy alta   | Muy alta   | Muy alta | Muy alta |
| 10                 | 6617    | 19.63                         | 10.72                                   | Muy alta   | Alta       | Alta     | Alta     |
| 11                 | 5310    | 145.57                        | 14.37                                   | Media/Alta | Alta       | Alta     | Alta     |
| 12                 | 4458    | 20.76                         | 1.57                                    | Media/Alta | Media      | Media    | Media    |
| 13                 | 5444    | 7.95                          | 0.92                                    | Media/Alta | Media      | Media    | Media    |
| 14                 | 5645    | 4.90                          | 0.47                                    | Muy alta   | Alta       | Muy alta | Muy alta |
| 15                 | 2997    | 4.91                          | 2.23                                    | Media/Alta | Media      | Media    | Media    |
| 16                 | 2177    | 28.33                         | 2.14                                    | Media      | Baja/Media | Media    | Media    |
| 17                 | 100     | 21.26                         | 0-08                                    | Muy baja   | Muy baja   | Muy baja | Muy baja |
| 18                 | 2154    | 30.62                         | 0.12                                    | Media      | Baja/Media | Media    | Media    |



**Figura 5.** Variación de las tasas de deposición de aerosoles marinos (expresados como NaCl) y la distancia a la costa. Los números corresponden a las estaciones de exposición atmosférica enlistadas en la tabla 1.

En este sentido, es conveniente mencionar que debido a que la península de Yucatán se localiza en una zona de confluencia entre grandes masas de vientos polares provenientes de Norteamérica y aquellas provenientes del Pacífico y del mar Caribe, por lo que la dirección de los vientos se reorienta en dirección este. Contra lo que se pudiera esperar, los vientos que transportan aerosoles marinos se presentan con intensidades relativamente bajas, ocurriendo incluso un proceso de limpieza mediante el cual los vientos provenientes del Caribe contrarrestan la entrada de aerosoles marinos provenientes del golfo de México hacia el interior de zonas costeras. En este sentido, la concentración de NaCl en la atmósfera de la región, depende no solo de la distancia a la costa, sino también de la aparición de fenómenos meteorológicos estacionales como frentes fríos invernales y huracanes otoñales que contribuyen al arrastre de humedad y aerosoles marinos desde zonas costeras (Reyes, 1999; Corvo et al., 2009). Por otra parte, el SO<sub>2</sub> muestra su mayor tasa de deposición en el corredor industrial Coatzacoalcos-Minatitlán, área en la cual se localizan algunos de los más importantes complejos petroquímicos de Petróleos Mexicanos (PEMEX) en la costa del golfo de México (valores de hasta 24 mg/m<sup>2</sup> día), así como en las zona conurbada Veracruz-Boca del Río (tabla 2). Este contaminante generalmente es producto de la combustión de

combustibles fósiles por lo que su presencia y concentración es inherente a las actividades productivas industriales y presencia de vehículos automotores en áreas urbanas.

Los bajos niveles de SO<sub>2</sub> observados en la ciudad de Xalapa coinciden con los de las estaciones de zonas urbanas costeras localizadas en las costas del estado de Campeche.

Fenómeno atmosférico como la precipitación pluvial, que en la región de Xalapa es persistente a lo largo del año y el régimen de vientos predominantes en ambas regiones contribuyen a la dispersión de este contaminante, y por consiguiente a la disminución de sus efectos ambientales. Lugares rurales y aquellos en zonas prístinas de la región como la zona oriental del estado de Campeche y en la Reserva de la Biósfera de Calakmul, registraron concentraciones por debajo de los considerados ambientalmente críticos para los materiales, especialmente las estaciones 14 y 18 cuyas tasas de deposición de SO<sub>2</sub> se consideran niveles de fondo ambiental.

De acuerdo a la norma ISO 9223:2006, la agresividad de una atmósfera se puede determinar a partir de la relación entre TH y la concentración de SO<sub>2</sub> y NaCl medidos en un sitio en particular. Los niveles de corrosividad atmosférica calculados en las estaciones de ensayo se muestran en la tabla 2. De manera general, para todas las zonas marino-industriales y todos los metales ensayados, se alcanzan las máximas categorías de corrosividad.

Este comportamiento se repite en la franja costera occidental del golfo de México, mientras que en la franja oriental (en donde se encuentran las costas de Campeche), las categorías van de media a alta, excepto en la estación 2 instalada dentro de la zona de mareas aledañas al poblado de Lerma en Campeche, donde los niveles de deposición de NaCl fueron extremadamente altos, probablemente debido a que los movimientos de marea y la acción del viento produjeron salpicaduras de agua de mar sobre las probetas.

La disminución en la corrosividad atmosférica de esta zona se relaciona con los patrones de vientos predominantes, que corresponden fundamentalmente a los cuadrantes norte-noreste y este-sureste.

Estos se contraponen a la entrada de aerosoles marinos, disminuyendo su dispersión hacia el interior de las zonas continentales de la península de Yucatán (Cook et al., 2000).

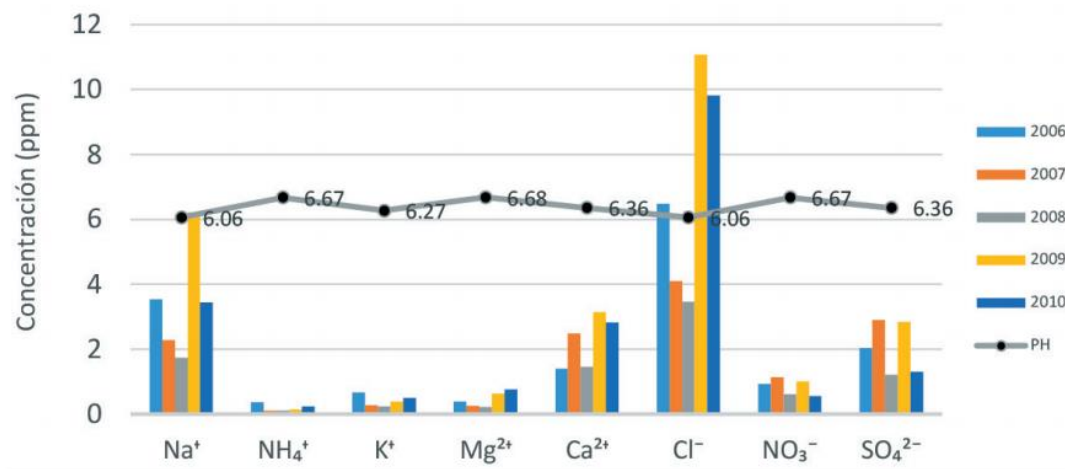
Ante la disminución de aerosoles marinos y la ausencia de fuentes importantes de contaminación antrópica, en zonas rurales y selváticas del interior del estado de Campeche, la humedad ambiental (y por consiguiente TH), es el factor clave en los procesos de corrosión metálica, algo que resulta característico de climas tropicales los cuales favorecen la aparición de largos periodos de incrementando a su vez el tiempo efectivo de los periodos de corrosión.

#### ④ Características de la precipitación húmeda

En climas tropicales, la precipitación atmosférica es un mecanismo natural y efectivo para la remoción de contaminantes gaseosos y partículas presentes en la atmósfera; se puede presentar como precipitación seca o húmeda. A consecuencia de este fenómeno, tanto la composición química como el pH de la precipitación total varían dependiendo de la localización geográfica y de las fuentes de emisión propias de las distintas regiones (Tresmondi et al., 2003). Este tipo de lluvias contienen contaminantes que pueden trasladarse cientos o miles de kilómetros por los vientos (transporte de largo alcance de contaminantes aéreos) y causar daños en ciudades alejadas de la fuente de emisión. La precipitación ácida tiene como una de sus principales características la presencia de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) que son los precursores de las lluvias ácidas debido a la interacción con la radiación solar y la humedad atmosférica, creando especies de  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$ . Al interaccionar con materiales calizos origina su disolución y dan lugar a la formación de costras sulfatadas, mientras que, en metales proporciona películas de humedad ácidas que disuelven productos de corrosión e incrementan la velocidad de corrosión (Seinfeld, 1998). En los últimos años, este grupo de investigación ha establecido procedimientos de medición para determinar la presencia de fenómenos de lluvia ácida en la ciudad de San Francisco de Campeche, y establecer posibles escenarios de riesgo para el patrimonio cultural por el impacto de la lluvia ácida sobre los materiales.

Cabe destacar que en la ciudad predomina un clima cálido húmedo, con lluvias en verano (AWf), una temperatura media anual de  $26\text{ }^\circ\text{C}$ , vientos predominantes del sureste con velocidad promedio de  $3.87\text{ m/s}$  y precipitación promedio anual de alrededor de  $1800\text{ mm}$ . La ciudad se ve sometida anualmente a dos fenómenos meteorológicos a escala regional: los huracanes de verano y otoño, así como los frentes fríos invernales, que contribuyen a la entrada de grandes masas de humedad que incrementan los niveles de humedad ambiental y

favorecen la precipitación pluvial (Reyes, 1999). La figura 6, muestra datos sobre la composición del depósito húmedo durante los años 2006 a 2010 en San Francisco de Campeche, así como la tendencia del pH medidas durante este periodo. Se puede observar que los valores de pH fueron en promedio de 6.5, valores muy por arriba de los considerados críticos para que la lluvia adquiera carácter ácido. Esto puede probablemente es consecuencia de un efecto neutralizador que ejercen partículas alcalinas sobre las especies ácidas presentes en el aire. La fuente primordial de estas partículas lo constituyen los suelos calizos de la península de Yucatán.



**Figura 6.** Concentración promedio de iones solubles registrados en muestras de precipitación húmeda durante el periodo 2006 a 2010 en San Francisco de Campeche.

La composición iónica del depósito húmedo señala que los iones Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> fueron los más abundantes, sugiriendo que la presencia de estas especies se debe a la contribución de aerosoles marinos por la cercanía de los sitios de muestreo con la costa. Esto coincide con la mayor tasa de deposición de aerosoles marinos observada en las estaciones localizadas cerca de la línea de costa durante los estudios de corrosividad atmosférica (Figura 5).

Por su parte iones Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> puede estar relacionado tanto con material geológico (suelos, actividades de extracción para fabricación de materiales de construcción), y por contribución de brisa marina.

Las particulares condiciones climáticas de la región favorecen la formación de compuestos secundarios principalmente debido a altos niveles de radiación solar y temperatura, tales como  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , aunque estos iones también pueden ser intermediarios de emisiones antrópicas originadas por vehículos automotores o provenir de aerosoles marinos.

## **⑤ Implicaciones para el patrimonio metálico en las regiones tropicales de México**

En América prehispánica, las tecnologías metalúrgicas eran incipientes a la llegada de los españoles, siendo los metales y aleaciones que mayormente usaban oro, plata, cobre y su aleación de bronce (Vela, 2015). Con el inicio de la colonia, el desarrollo de la metalurgia cobró auge, y se introdujeron otras aleaciones como el hierro colado y latón, para fabricar monedas corriente, joyería, utensilios domésticos y de labranza, armas y elaborar de esculturas y obras de arte, lo que se generalizó en las etapas posteriores a la independencia de México. Gran cantidad de artefactos metálicos, esculturas y estructuras metálicas son parte del patrimonio cultural del país, ya que son reflejo de hechos y momentos históricos que moldearon la sociedad mexicana hasta nuestros días. Es pues claro que el desarrollo de protocolos integrales para su conservación resulta estratégica dadas sus implicaciones sociales, económicas y culturales.

Muchas de estas piezas forman parte de acervos bajo resguardo del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), que en todas sus delegaciones estatales cuenta con bodegas de almacenamiento que presentan condiciones microambientales que no garantizan su plena conservación, pues dependiendo del tipo de clima local, la humedad es un factor crítico, siendo su contenido ideal para espacios interiores de entre 15 al 30 % (Herráez y Rodríguez, 1989), valores que fácilmente son rebasados de manera natural en climas tropicales.

Este grupo de investigación realizó un estudio sobre el estado de conservación de piezas metálicas en la Galería Histórica de la Ex-hacienda San Luis Carpizo entre enero y junio de 2017 (Arceo, 2017). La Ex-hacienda, se encuentra ubicada a 800 metros de la línea costera, dentro de las instalaciones de capacitación de la Secretaría de Marina Armada de México,

cercano al poblado de Champotón, Campeche (estación 17). En este sitio predomina un clima tropical, cálido húmedo con lluvias en verano (AWf) (Arceo, 2017).

Durante el periodo de estudio, la humedad relativa promedio en el interior de la galería fue superior al 50 %. Aunque si bien, el tiempo efectivo de corrosión proporcionado por el TH fue de solo 55 horas, este criterio puede variar dependiendo de las propiedades protectoras de los productos de corrosión formados, su composición química, porosidad y naturaleza del metal base. Se sabe también que con valores de humedad relativa del 60 % ya es posible encontrar películas de humedad de hasta 20 moléculas, aunque bajo estas circunstancias, su efecto corrosivo dependerá de la presencia de contaminantes atmosféricos (Tomashov, 1966). En el caso de otros materiales, el rango de humedad crítica puede ubicarse entre 18 y 55 %, lo que corresponde con lo observado durante el estudio en el interior de la galería, por lo que piezas como cerámicas prehispánicas, artefactos de piedra caliza y utensilios y artefactos de madera que ahí se exhiben pueden presentar condiciones ambientales críticas para su conservación.

En atmósferas exteriores tropicales la corrosión avanza más aceleradamente ya que la humedad de la atmósfera garantiza la existencia de largos periodos de humectación. En la zona geoeconómica del golfo de México, existen muchos sitios históricos tanto costeros como de tierra adentro con gran cantidad de monumentos y estructuras metálicas expuestas a atmósferas exteriores, normalmente fabricados en aleaciones de Cu, Fe, así como obras de arte moderno hacen uso de aceros inoxidables y concreto reforzado que son susceptibles a la acción del SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y aerosoles marinos. De acuerdo con los resultados de estas investigaciones, las zonas costeras e industriales del suroeste del golfo de México tienden a mostrar mayor tasa de deterioro por corrosión atmosférica ante la acción sinérgica de contaminantes industriales y aerosoles marinos. Como se ha discutido previamente, la franja costera es crítica para la corrosión atmosférica.

Los resultados de estas investigaciones demuestran que a distancias de entre 800 y 1 000 m de la línea de costa del área conurbada Veracruz-Boca del Río la corrosividad atmosférica es de alta a muy alta. Un valor de esta naturaleza solo se obtiene en las costas tropicales del este, en el estado de Campeche a distancias menores (tabla 2). En esta zona de la costa del golfo de México, la influencia de los aerosoles marinos decrece rápidamente, y al gado de

que en algunos sitios la corrosividad atmosférica coincide con lo observado en sitios más alejados de la costa como Xalapa a 70 km al este del puerto de Veracruz. Este comportamiento también parece coincidir con lo observado en estudios realizados por otros autores, en el estado de Tabasco (Garces, 2002; Del Ángel et al., 2009; Tejero-Rivas et al., 2015). En estos estudios se observó que en el poblado de Cunduacán (a 37 km de la costa) la agresividad atmosférica adquiere una categoría media, al igual que en el sitio de Huapinol, Parrilla 11 km al sur de la ciudad de Villahermosa.

Por su parte, en Villahermosa, esos valores tienden a ser más agresivos ante el incremento de la contaminación urbana (Tejero-Rivas et al., 2015) Lo anterior parece indicar una tendencia general en la región hacía el incremento de la corrosividad atmosférica en el sentido este-oeste, favorecido por regímenes de vientos predominantes, mayores valores de humedad relativa de áreas selváticas y costeras y mayor desarrollo industrial y urbano de la costa suroeste del golfo de México. En estas condiciones la susceptibilidad al deterioro del patrimonio metálico de la región también se incrementa, por lo que es necesario redoblar esfuerzos para el desarrollo de estrategias de preservación preventiva y correctiva a largo plazo que consideren la expansión de las zonas urbanas y el desarrollo de zonas industriales que eventualmente puedan modificar los niveles de contaminación en la costa oriental de la región e incrementa la corrosividad atmosférica y su efecto sobre el Patrimonio Cultural metálico de la región.

## ⑥ La degradación de materiales pétreos

La América prehispánica y colonial basó el desarrollo de sus ciudades y centros religiosos en el uso de materiales pétreos y sus derivados para la construcción de edificios de usos civil, militar y religioso, los cuales actualmente son parte del Patrimonio Cultural de la nación (Riquelme et al., 2015). Un descubrimiento de mayor importancia en América Precolombina fue la tecnología de la cal, que contribuyó al desarrollo de impresionantes obras arquitectónicas y elaboración de esculturas de estuco modelado (Barba, 2013).

A la llegada de los españoles se dio un cambio tecnológico por la adaptación de procedimientos de construcción traídos de Europa con los propios de América. Este mestizaje dio lugar al desarrollo de las ciudades coloniales que se asientan en gran diversidad

de climas del país. Al igual y como ocurre en el caso de los metales, la degradación de la piedra y sus derivados ocurre sinérgicamente con los agentes físicos y químicos del ambiente. En zonas tropicales, la humedad ambiental se reconoce como su principal causa de deterioro pues al ser un medio de disolución universal, participa en reacciones de disolución y cristalización tanto en el interior de la estructura porosa de la piedra, como en su exterior, lo que se refleja en la formación de una capa de deterioro sobre la superficie de la piedra (Figura 7).

La composición de esta capa de deterioro dependerá fundamentalmente de las características de la atmósfera circundante, por lo que su estudio proporciona información importante sobre los mecanismos de deterioro predominantes y los agentes ambientales involucrados (Reyes, 2006).

En la península de Yucatán, el material de construcción por excelencia es la piedra caliza, un mineral sedimentario compuesto en su mayor parte de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), de color blanco variable en función de su contenido de arcillas, sílice y otros componentes minerales. Sus propiedades físicas generalmente se encuentran en los siguientes rangos: densidad de 2.05- 2.45 g/cm<sup>3</sup>, índice de absorción de agua de 2.20-9.2 %, resistencia mecánica a la compresión de 140-400 kg/m<sup>2</sup> y porosidad de 9.2-45.74 % (Alonso y Espinosa, 2003; Bravo et al., 2003; Torres, 2010). Al ser un material poroso, bajo condiciones naturales la piedra caliza puede absorber agua en forma de vapor o líquido, y transportar con ella compuestos químicos. Bajo estas circunstancias ocurre un intercambio de iones: la piedra los pierde por disolución, o retiene los que contiene el agua. En cualquiera de los casos ocurren ciclos de disolución/secado que se manifiestan superficialmente con la formación de una costra carbonatada, o interiormente mediante colmatación de poros y agrietamientos. Si el agua muestra carácter ácido, la velocidad de disolución se incrementa y por consiguiente la recesión del material pétreo también. Cuando en la atmósfera existen gases como  $\text{SO}_2$ , este da lugar a la formación de costras sulfatadas, las cuales pueden atrapar dentro de su estructura mineral partículas carbonáceas y compuestos químicos que contribuyen a darle su característico color oscuro, de ahí que suelen llamarse costras negras (Reyes et al., 2006). Aunque dependiendo de la calidad del aire, pueden ser grises, marrón o negras y si la contaminación es baja, existe la posibilidad de crecimiento microbiano, por lo que la

pigmentación de las colonias contribuye a su color final (Reyes et al., 2012; Jurado et al., 2014).

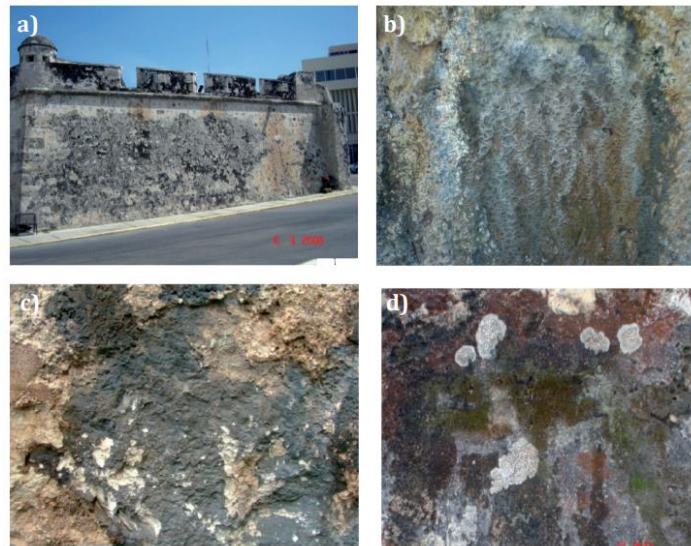


Figura 7. Costras de deterioro en edificios históricos de sitios patrimoniales del estado de Campeche. a) Aspecto general de un edificio deteriorado, b) costra carbonatada, c) costra sulfatada, d) biopátina.

Los procesos de deterioro de edificios prehispánicos y coloniales han sido estudiados desde el año 2006 en diversos sitios del estado de Campeche (Figuras 8 y 9) (Reyes, 2010; Reyes et al., 2016). Muestras de costras de deterioro retirados edificios coloniales del centro histórico de la ciudad de San Francisco de Campeche (atmósfera marino-urbana), mascarones prehispánicos de la zona arqueológica de Edzná (atmósfera rural) y de las estelas prehispánicas del sitio arqueológico de Oxpemul (atmósfera prístina), fueron analizados mediante diversas técnicas analíticas como difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica acoplada a emisión de rayos X (SEM/EDX).

Estas técnicas permitieron obtener información sobre la composición original de los materiales pétreos y diferenciar los productos de degradación formados como consecuencia de su interacción con el medio ambiente.



**Figura 8.** Sitios de estudio de materiales pétreos intemperizados en el estado de Campeche



**Figura 9.** Algunas de las estructuras históricas analizadas en el estado de Campeche: a) Baluarte de San Carlos, b) estela prehispánica del Sitio Arqueológico de Oxpeñul c) mascarón de estuco policromado de la estructura 414 de la Zona Arqueológica de Edzná.

De manera general, las costras formadas sobre edificios y monumentos históricos de esta región del país están constituidas por una capa externa, generalmente cristalizada de espesor y porosidad variable (Figura 10a) que se encuentra sobre otra capa de material menos

cohesionado adherida a la matriz pétreo. Su composición varía dependiendo del ambiente de formación.

En el entorno marino-urbano de San Francisco de Campeche, se pueden apreciar básicamente dos tipos de costras: las formadas por disolución y cristalización de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) apreciables prácticamente en todos los edificios estudiados y aquellas formadas por sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en áreas directamente influenciadas por emisiones de vehículos automotores.

Las costras carbonatadas, son características de zonas naturales o de bajo índice de contaminación (Figura 10b), donde las reacciones de formación ocurren de acuerdo a las siguientes reacciones:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (1)  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (2). Diversos materiales como partículas de polvo, aerosoles marinos, y residuos de materia orgánica de origen microbiano pueden ser incorporados a su estructura mineral y contribuir a su aspecto visual.

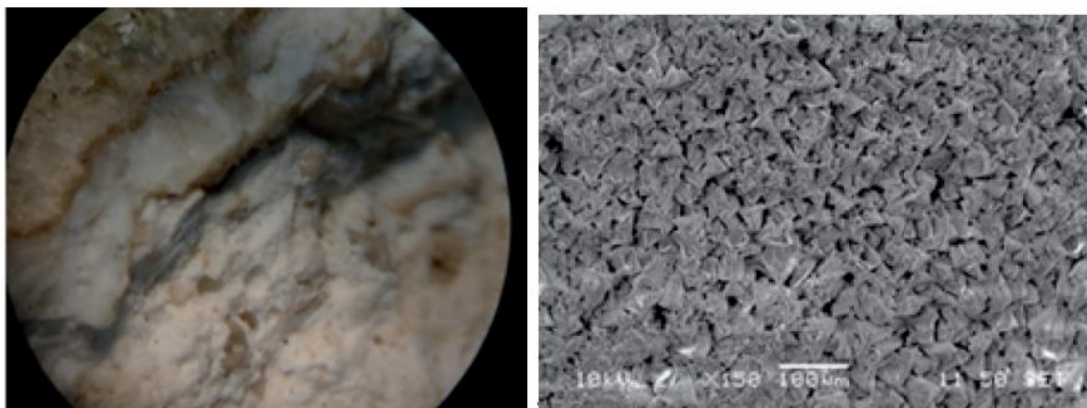
En este sentido, debido a la gran disponibilidad de agua y los bajos niveles de contaminación atmosférica que se observa en la ciudad, comunidades microbianas formadas por hongos, bacterias y líquenes colonizan la superficie de edificios y monumentos pétreos. La producción de metabolitos secundarios microbianos como los ácidos oxálico, acético o fórmico favorecen la solubilización del sustrato pétreo dando lugar a un proceso de quelación que desplaza al ion carbonato y forma la sal de calcio correspondiente.

Uno de los compuestos que fueron identificados mediante DRX en costras de edificios de San Francisco de Campeche fueron oxalatos de calcio, los cuales se forman a partir de la siguiente reacción:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$  (3). Por su parte, las costras sulfatadas se forman en ambientes que contienen  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Su acción sinérgica origina la formación de costras negras.

El ataque inicial es originado por el  $\text{CO}_2$  (ecuaciones 1 y 2), cuyo efecto sensibilizador facilita la acción del  $\text{SO}_2$  de acuerdo a las siguientes reacciones.  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  (4)  $2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (5)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (6). Las costras sulfatadas contienen gran cantidad de partículas carbonáceas con proporciones variables de carbono (C) y azufre (S) consecuencia de la combustión incompleta de combustibles fósiles.

Otros elementos como silicio (Si), aluminio (Al), sodio (Na), potasio (K), cloro (Cl) y fósforo (P) también encontrados en las costras son especies provenientes de fuentes naturales como el propio material y de aerosoles marinos, partículas de polvo, y degradación de biomasa entre otros (Tabla 3).

Otras fases minerales identificadas en costras de deterioro provenientes de los baluartes de San Carlos y San Pedro, ambos de conjunto histórico arquitectónico de San Francisco de Campeche, guardan relación con la composición natural de los materiales calizos y con el empleo de diferentes materiales relacionados con el uso de cementos modernos en actividades de restauración a las cuales han sido sometidos estos edificios con el paso de los años (Tabla 4).



**Figura 10.** Imágenes de una muestra de material pétreo intemperizado retirada del Baluarte de San Carlos. (Centro histórico de San Francisco de Campeche). a) Imagen obtenida mediante MO a 5x, b) imagen SEM de cristales de calcita romboédrica presentes en una costra carbonatada.

**Tabla 3.** Elementos identificados en costras de deterioro del Baluarte de San Carlos (San Francisco de Campeche), Mascarón de estuco Policromado de la estructura 414 (Zona Arqueológica de Edzná) y Estela V (Sitio Arqueológico de Oxpeñul).

| Elemento | Origen                                                            | Baluartes de San Carlos | Mascarón de estuco policromado | Estela V |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------|
| C        | Materiales calizos, biomasa, neominerales combustibles fósiles.   | +                       | +                              | +        |
| O        | Compuestos minerales, biomasa, neominerales.                      | +                       | +                              | +        |
| Na       | Aerosoles marinos, arcillas.                                      | +                       | +                              | -        |
| Mg       | Roca madre, aerosoles marinos, materiales de construcción.        | +                       | +                              | -        |
| Al       | Roca madre.                                                       | +                       | +                              | -        |
| Si       | Roca madre, arenas marinas.                                       | +                       | +                              | +        |
| P        | Excremento de aves, materia orgánica, fertilizantes.              | +                       | -                              | -        |
| S        | Combustibles fósiles, partículas de polvo, neominerales, biomasa. | +                       | +                              | -        |
| Cl       | Aerosoles marinos, suelos salinos.                                | +                       | +                              | +        |
| K        | Arcillas, aerosoles marinos.                                      | +                       |                                | -        |
| Ca       | Materiales calizos.                                               | +                       | +                              | +        |
| Fe       | Roca madre, pigmentos.                                            | +                       | +                              | +        |

En entornos rurales como la zona arqueológica de Edzná y el sitio arqueológico de Oxpemul, los procesos de degradación de los materiales pétreos obedecen a mecanismos de disolución natural. En Edzná, localizado a 50 Km de la costas, los valores promedio de humedad relativa (71.05 %), son similares a los observados en la ciudad de San Francisco de Campeche, mientras que estos valores son superiores (79.64 %) en Oxpemul, localizado a 137 km de la franja costera, en plena zona núcleo de la Reserva de la Biosfera de Calakmul. La figura 11, muestra la estratigrafía de una muestra de estuco retirado del mascarón de la estructura 414 de Edzná.

**Tabla 4.** Fases minerales observadas en productos de deterioro de edificios históricos del estado de Campeche y los procesos ambientales que los originan. Mascarón de estuco

policromado, Estructura 414 (Zona Arqueológica de Edzná). Estela V (Sitio Arqueológico de Oxpemul). Baluartes de San Carlos y San Pedro (ciudad de San Francisco de Campeche).

| Fase Mineral                                                                              | Mascarón de Estuco Policromado | Estela V | Baluarte de San Carlos | Baluarte de San Pedro | Fuente de origen                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>                                                                         | +                              | +        | +                      | +                     | Roca madre.                        |
| NaNO <sub>3</sub>                                                                         | +                              | -        | -                      | -                     | Reacciones ambientales.            |
| KNO <sub>3</sub>                                                                          | +                              | -        | -                      | -                     | Reacciones ambientales.            |
| SiO <sub>2</sub>                                                                          | -                              |          | +                      | +                     | Roca madre.                        |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> O <sub>9</sub>                                           | -                              |          | +                      | +                     | Componentes arcillosos.            |
| NaCl                                                                                      | +                              | +        | -                      | +                     | Reacciones ambientales.            |
| NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                                        | -                              | -        | +                      |                       | Materiales arcillosos.             |
| CaOH <sub>2</sub>                                                                         | -                              | -        | +                      | +                     | Materiales de restauración.        |
| CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O                                                   | -                              | -        | +                      |                       | Reacciones ambientales.            |
| CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                       | -                              | -        | +                      | +                     | Roca madre.                        |
| Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>                          | -                              | -        |                        | +                     | Componentes arcillosos.            |
| Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)                                                    | -                              | -        | +                      | +                     | Materiales de restauración.        |
| NaFeO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O                                                     | -                              | -        | +                      | -                     | Pigmentos.                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                            | -                              | -        | -                      | +                     | Pigmentos.                         |
| CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O                                                     | +                              | +        | -                      | +                     | Roca madre reacciones ambientales. |
| Mg CO <sub>3</sub>                                                                        | -                              | -        | -                      | +                     | Material de restauración.          |
| CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                          | -                              | -        | -                      | +                     | Componente arcilloso.              |
| Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> F <sub>1.5</sub> (OH)0.5 | -                              | -        | -                      | +                     | Material de restauración.          |
| Na <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                         | -                              | -        | -                      | +                     | Material de restauración.          |
| Fe(OH)                                                                                    | -                              | -        | -                      | +                     | Pigmentos.                         |
| KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                                         | -                              | -        | -                      | +                     | Componente arcilloso.              |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O                                        | -                              | +        | +                      | +                     | Biodeterioro.                      |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O                                       | -                              | +        | +                      | +                     | Biodeterioro                       |

Este mascarón fue elaborado con una mezcla de arenas de sascab compuesta de cristales de calcita criptocristalina y micrita, generalmente bien integrados a la matriz, la cual también incluye fragmentos de roca caliza formada por partículas de arena de caliza espática (Figura 9). Su composición elemental (Figura 12), indicó elementos de origen mineral relacionados con materiales calizos de la Península de Yucatán tales como C, O, Na, Mg, Al, Si, S, y K y Ca.

Otros elementos de origen externo, observados en estos materiales fueron Na y Cl. Con respecto al análisis DRX realizado en las eflorescencias formadas sobre la superficie de estuco de los mascarones, la tabla 4 muestra las fases cristalinas identificadas: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), nitrantina ( $\text{NaNO}_3$ ), aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), niter ( $\text{KNO}_3$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y halita ( $\text{NaCl}$ ). Algunas son fases minerales contenidas en la matriz de estuco, mientras que otras provienen del exterior. Sin embargo todas ellas pueden ser disueltas y precipitar en el interior de la estructura porosa del mortero o cristalizar en su superficie. En el primero de los casos, al cristalizarse incrementan su volumen ocasionando microfisuras y microgrietas que aumentan la porosidad del estuco, en el segundo, su crecimiento origina desprendimientos y pérdida de material, lo que pone en riesgo la estabilidad de los mascarones.

En el sitio arqueológico de Oxpemul existen alrededor de 21 estelas prehispánicas talladas en roca caliza (Figura 9b). Como ya se mencionó con anterioridad, el deterioro de materiales en áreas naturales libres de contaminantes atmosféricos está controlado por la extensión de los periodos de humectación, bien a partir de procesos de condensación o por mojado debido a la precipitación pluvial.

Estudios ambientales realizados desde 2017 en este lugar indican valores de humedad relativa y temperatura de promedio del 79.6 % y 25.5 °C respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los observados en sitios costeros ambientalmente más agresivos como San Francisco de Campeche o el puerto de Veracruz, sin embargo debido a la ausencia de contaminación antrópica, la humedad es el factor clave del deterioro de materiales pétreos en Oxpemul. Los procesos de disolución natural dan lugar a la formación de estructuras de meteorización formadas por costras carbonatadas y la presencia de biopátinas que colonizan la superficie de las estelas. Su análisis de composición elemental muestran la presencia de C, O y Ca, componentes principales del carbonato de calcio que constituye las costras, aunque el alto contenido de carbono es indicador de la incorporación de materia orgánica en su estructura mineral, formando biopátinas. (Figura 11d).

Los altos niveles de carbono parecen relacionarse con la biomasa microbiana que crece sobre la superficie de las estelas. Así mismo se observó Ba, Al, Si, K y Sr, que son componentes de la roca madre. Otras especies observadas fueron S, Cl Na y P, elementos tienen origen eminentemente ambiental. En este sentido, S se relaciona con yeso mineral que se puede

encontrar en canteras prehispánicas localizadas en los alrededores del sitio arqueológico, y no por acción de  $\text{SO}_2$ , dada la ausencia de fuentes de contaminación antrópicas.

El análisis de fases minerales realizados mediante drx en costras de deterioro retiradas de la Estela V de Oxpemul, indica la presencia de calcita, yeso y aluminosilicatos de potasio y sodio (cuarzo y dolomita) que se integran a ella por procesos de cristalización y disolución natural de los componentes de la piedra (Tabla 4). Así mismo, se observó la presencia de wevelita y wedelita, ambos son biominerales producidos por disolución de la calcita originada por ácido oxálico, un metabolito secundario producido por algunas especies de líquenes. De lo anterior se deduce que los procesos de degradación de las estelas son fundamentalmente, consecuencia de procesos de deterioro natural.

## ⑦ Conclusiones

El patrimonio histórico en regiones tropicales del golfo de México se encuentra sometido a la acción sinérgica de agentes ambientales tanto naturales como antrópicos, lo que genera condiciones de agresividad atmosférica que inducen su deterioro. La franja costera de esta región presenta las condiciones de mayor agresividad, la cual se incrementa en sentido este-oeste, debido a las particulares condiciones climáticas y geográficas que favorecen mayores tasas de degradación. Especialmente significativo para materiales metálicos, de mayor susceptibilidad a la acción corrosiva de los aerosoles marinos.

Cuando el ambiente incluye contaminantes industriales como el  $\text{SO}_2$ , las tasas de corrosión tienden a incrementarse sensiblemente, e.g., en el corredor industrial Coatzacoalcos-Minatitlán y en la zona conurbada Veracruz-Boca del Río, siendo las costas de Campeche las de menor agresividad en la región.

Esto quedó patente en los estudios para evaluar la precipitación húmeda desarrollados en la ciudad de San Francisco de Campeche, donde la mayor parte de las especies iónicas presentes, parecen guardar relación con precursores naturales y los valores de pH tienden a ser alcalinos debido a procesos de neutralización natural, con lo que disminuye su probable efecto en la degradación de materiales pétreos y metálicos de uso patrimonial. En zonas

alejadas de la costa, y ante la ausencia de contaminación urbana, la humedad constituye el principal agente involucrado en el deterioro.

En el caso de los metales las tasas de corrosión se deben principalmente a la aparición de largos periodos humectación, mientras que en el caso de los materiales pétreos, la humedad favorece la disolución de los sustratos pétreos y la formación de costras de deterioro.

La evaluación de costras retiradas de estructuras históricas de tres microambientes del estado de Campeche, permitieron identificar especies elementales relacionadas con fuentes tanto naturales como antrópicos relacionados con procesos de degradación y diferenciarlos de la matriz pétreo. Por su parte, se identificaron fases minerales que demuestra claramente la influencia de las condiciones urbanas en la formación de costras sulfatadas, y el desarrollo de costras carbonatadas en sitios rurales y prístinos. En este último caso, ante la ausencia de contaminación ambiental, el biodeterio adquiere a su vez mayor importancia como factor de degradación ambiental para los materiales pétreos.

## **⑧Agradecimientos**

El presente trabajo se desarrolló en el marco del Proyecto la Red de Estudios Interdisciplinarios Sobre Medio Ambiente y Conservación del Patrimonio Mexicanos-esprodep, los autores agradecen también al Proyecto Laboratorio Nacional de Ciencias Para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural-lancic por el apoyo prestado para el estudio de materiales provenientes de la Zona Arqueológica de Oxpemul. Se agradece también a conagua-smn y Centro inah-Campeche por su apoyo logístico para la realización de los estudios ambientales.

Alonzo, L., y L. Espinosa, 2003. Estudio de las propiedades de la roca caliza de Yucatán. *Ingeniería*, 7(29): 27-36.

Arceo Gómez, D. E., 2017. Estado de conservación del patrimonio metálico de la Hacienda San Luis Carpizo, Champotón, Campeche. (2017). Tesis de Grado. Maestría en Ciencias de

la Preservación de Materiales. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de Campeche, México.

Barba, L., 2013. El uso de la cal en tiempos prehispánicos. p. 21-48. En: Luis Barba Pingarrón, Isabel Villaseñor Alonso. La cal: historia, propiedades y uso. Universidad Nacional Autónoma de México.

Bravo, A. H., R. Soto, R. Sosa, y P. Sánchez, 2003. Efecto de la lluvia ácida en el material constituyente de monumentos mayas mexicanos. Ingeniería Investigación y Tecnología, 195: 205.

Cook, D. C., A.C. Van Orden, J. Reyes, S. Oh, R. Balasubramanian, J.J. Carpio, y H. Townsend, 2000. Atmospheric corrosion in marine environments along the Gulf of Mexico. In Marine Corrosion in Tropical Environments. ASTM STP 1399. S. W. Dean, G. Hernández-Duque Delgadillo, J. B. Bushman. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken. P. A.

Corvo, F., T. Pérez. J. Reyes, L. Dzib, J. González-Sánchez, y A. Castañeda, 2009. Atmospheric corrosion in tropical humid climates. p. 1-34. En: J. González Sánchez, F. Corvo, N. Acuña González Eds. Environmental degradation of infrastructure and Cultural Heritage in coastal tropical climates.

Corvo, F., J. Reyes, C. Valdes, F. Villaseñor, O. Cuesta, D. Aguilar, y P. Quintana, 2010. Influence of air pollution and humidity in materials degradation in historical buildings located in cities under tropical coastal climates. Water, Air and soil Pollution, 205: 359-375.

Del Angel, E., D. Márquez, R. Calderón, F. Gómez, J. Rueda, 2009. (Effect on the corrosion of galvanized steel in Cunduacan Tabasco. ECS Trans, 20(11): 469-475.

Gutierrez, G., 2008. Caracterización de costras de deterioro del baluarte de San Carlos del conjunto histórico arquitectónico de la Ciudad de San Francisco de Campeche, mediante técnicas analíticas avanzadas. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químico Biológicas. Universidad Autónoma de Campeche, México.

Herráez, J. A., y M.A. Ródriguez, 1989. Manual para el uso de aparatos y toma de datos de las condiciones ambientales en museos. Ministerio de Cultura. Madrid, España.

Jurado, V., A.Z. Miller, S. Cuezva, A. Fernández-Cortés D. Benavente, M. Rogerio-Candelera, J. Reyes, J.C. Cañavera, S. Sánchez-Moral, y C. Saiz-Jiménez, 2014. Recolonization of mortars by endolithic organisms on the Walls of San Roque Church in Campeche (Mexico). A case of tertiary bioreceptivity.

Norma ISO 9223, 1992, Corrosión de metales y aleaciones. Categorías de Corrosividad Atmosférica. Clasificación. (revisada en 2012).

Pérez, T., J. Reyes, e Y F. Chavez-Ulloa, 2012. Impacto del medio marino tropical en el deterioro de estructuras de concreto reforzado. p. 99-115. En: R. M. Cerón J., J. G. Cerón, J. J. Guerra / comp.). Avances y perspectivas de la deposición ácida en México. Universidad Autónoma del Carmen.

Reyes, J., 1999. Estudio de los principales parámetros climáticos y de la calidad del aire que influyen en la corrosión atmosférica de los metales en la costa sureste del Golfo de México. Tesis de Maestría. Instituto de Ingeniería. Universidad Veracruzana.

Reyes, Y., B. Hermosin, y C. Saiz-Jiménez, 2006. Organic composition of Seville aerosols. *Organic Geochemistry*, 37: 2019-2025.

Reyes, J., 2010. Influencia del entorno urbano en la degradación del patrimonio histórico construido en San Francisco de Campeche. *Revista FOMIX*, 2: 32-35.

Reyes, J., I. Silva, T. Pérez, F. Corvo, W. Martínez, E. Alonso, y P. Quintana, 2012. El deterioro del Baluarte de San Pedro, un estudio de caso. *ALCONPAT*, 2(3): 170-184.

Reyes-Trujeque, J., J.M. Cobo-Rivera, P. Quintana-Owen, P. Bartolo-Pérez, T. Pérez López, E. Casanova González, y F.E. Corvo Pérez, 2016. Weathering effects of an historic building in San Francisco de Campeche, Mexico. *Intervención*, 13 (7): 22-31.

Rodríguez, J., L. Garita, y E. Saborio, 2015. Mapas estimativos de la corrosión atmosférica de acero de baja aleación en Costa Rica. *Cuadernos de Investigación UNED*, 7(2): 181-191.

Riquelme, F., R. López, S. Zetina, E. Arroyo, y J. Reyes, 2015. Tizate y ytza. De la cerámica teotihuacana a la pintura novohispana. *Arqueología Mexicana*, 132: 80-85.

Seinfeld J., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.

Tejero-Rivas, M. C., R.G. Bautista-Margulis, E. Del Ángel Meráz, y N.E. Hernández-Morales, 2015. Corrosividad Atmosférica del Cobre y del acero en dos localidades de Villahermosa, Tabasco. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, XVI(2): 197-206.

Tresmondi, A.C.C.L., E. Tomaz, y A.V. Krusche, 2003. Deposição úmida em Paulínia-SP e região en *Anais do III Congresso Interamericano da Qualidade do Ar*, Canoas, RS, Brasil.

Tomashov, N. D., 1966. *Theory of corrosion and protection of metals*. The MacMillan Co. Nueva York, USA.

Torres, F., 2010. Evaluación de la degradación de rocas constituyentes de monumentos mayas y morteros de uso en restauración de edificios históricos del estado de Campeche por efecto de la precipitación pluvial. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de Campeche.

Vela, E., 2012. *Mundo Maya. El esplendor de una Cultura*. *Arqueología Mexicana*. Edición Especial 44. Editorial Raíces.

Vela E., 2015. *La joyería en el México Antiguo*. *Catalogo Visual*. Edición Especial 63. Editorial Raíces.



Toluca, Estado de México a 20 de enero del 2020

**Yolanda Espinosa**  
**Javier Reyes**  
**Rosario Domínguez**  
**Verónica Martínez**  
AUTORES DEL LIBRO  
"TOPICOS EN CIENCIAS AMBIENTALES"  
PRESENTE

Por medio del presente, tenemos el gusto de informarles que ha sido aceptado el capítulo "Herramientas no destructivas para el estudio de la degradación ambiental del patrimonio prehispánico: caso Oxpemul, Campeche" para ser publicado en el libro "Tópicos en Ciencias Ambientales 2020".

Sin más por el momento, les agradecemos su valiosa colaboración y aprovechamos la ocasión para enviarles un cordial saludo,

**ATENTAMENTE**  
**"PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO"**  
**"2020, Año del 25 Aniversario de los Estudios de Doctorado de la UAEM"**

INSTITUTO INTERDISCIPLINARIO  
DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS  
DEL AGUA  
IICA

**E. ALEJANDRA TEUTLI SEQUEIRA    VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA**  
CO-EDITORA DEL LIBRO

# HERRAMIENTAS NO DESTRUCTIVAS PARA EL ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN AMBIENTAL DEL PATRIMONIO PREHISPÁNICO: CASO OXPEMUL, CAMPECHE

**Yolanda Espinosa<sup>\*</sup>, Javier Reyes<sup>1</sup> Rosario Domínguez<sup>2</sup> Verónica Martínez<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigación en corrosión, Universidad Autónoma de Campeche; [javreyes@uacam.mx](mailto:javreyes@uacam.mx)

<sup>2</sup>Centro de Investigación Histórica y Sociales, Universidad Autónoma de Campeche; [mrdoming@uacam.mx](mailto:mrdoming@uacam.mx)

<sup>3</sup>Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México  
[mmirandav@uaemex.mx](mailto:mmirandav@uaemex.mx)

\* Autor de correspondencia; [yespinos@uacam.mx](mailto:yespinos@uacam.mx)

**Resumen:** En este capítulo, se aborda la problemática en los procesos de degradación de la roca caliza utilizada como materia prima para la elaboración de vestigios prehispánicos pertenecientes a la cultura maya que se encuentran expuestos al clima cálido subhúmedo de la reserva de la biosfera de Calakmul en la Península de Yucatán. El trabajo se desarrolló dentro del marco del proyecto “Diagnostico de Factores Ambientales que Inciden en la degradación de Estelas prehispánica del sitio arqueológico de Oxpemul Campeche, Reserva de la biosfera de Calakmul”. Se evalúan patrones de deterioro natural en cuatro estelas prehispánicas, donde la temperatura y la humedad relativa, son factores principales en los mecanismos de degradación que ocurren en los materiales calizos con los que fueron fabricadas estas estructuras prehispánicas. Las técnicas de carácter no destructivas empleadas en este proyecto, demostraron su utilidad para el estudio de los bienes patrimoniales.

**Palabras clave:** degradación, roca, estelas, técnicas no destructivas

## 1. Introducción

La relación que existe entre el medio ambiente y el deterioro de los materiales pétreos en ambientes tropicales es un hecho ineludible, tal y como ocurre con aquellos vestigios prehispánicos elaborados con roca caliza que se localizan en las zonas tropicales donde floreció la cultura Maya. La cultura Maya fue una de las principales civilizaciones prehispánicas que creció en un territorio de Mesoamérica de alrededor de 324 000 km<sup>2</sup>, en lo que actualmente es el sureste de México, Guatemala, Belice y porciones de Honduras y El Salvador (Figura 1) (Vázquez de Ágredos 2010).



Figura 1.- Área geográfica del desarrollo de la Cultura Maya.

En la Península de Yucatán, (que incluye los estados mexicanos de Campeche, Yucatán y Quintana Roo), la cultura maya se desarrolló durante el periodo que comprendió entre el 2000 a. C. y 1530 d. C (Vázquez de Ágredos, 2010). En esta región de México existen sitios arqueológicos de importancia tales como Chichen Itzá y Uxmal (Yucatán), Tulum y Cobá (Quintana Roo) y Edzná y Calakmul (Campeche); este último se encuentra dentro de la reserva ecológica del mismo nombre, reconocido por la UNESCO como Patrimonio Mixto de la Humanidad desde el Año 2014. Dentro de esta reserva, existen otros sitios arqueológicos, que aunque no están abiertos al público, son de gran importancia en el desarrollo histórico regional de la civilización Maya, tal es el caso de Oxpemul, que se localiza dentro de la cuenca de Calakmul.

Oxpemul constituyó un centro ceremonial que fungió un papel estratégico en la geopolítica regional controlada por la Ciudad Estado de Calakmul (Robichaux, 2010), tal y como quedó patente en los registros epigráficos de 21 estelas y 24 altares que ahí se encuentran. Estos vestigios fueron elaborados con roca caliza, que al parecer fue extraído de afloramientos sedimentarios locales, y contienen información histórica sobre el sitio, sus relaciones con ciudades estado como Calakmul y Tikal, así como sobre personajes que representan a gobernantes del lugar.(Robichaux, 2010).

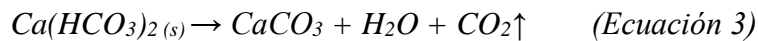
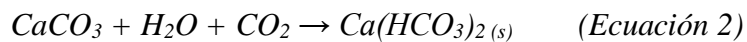
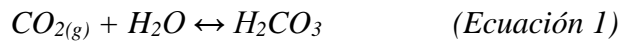
Oxpemul se encuentra en plena selva tropical húmeda de Norteamérica, en la cual, las condiciones ambientales son factores naturales clave en el comportamiento de la roca caliza y su susceptibilidad al deterioro físico, químico y biológico (Espinosa, 2017).Debido a su gran disponibilidad y resistencia al deterioro,desde épocas prehispánicas la roca caliza ha sido ampliamente utilizada en la Península de Yucatán como material para la construcción de edificios, en elaboración de esculturas, grabados epigráficos, preparación de estuco modelado, y para la fabricación de cal. Sin embargo, como ocurre con otros tipos de roca, con el paso de los años la caliza tiende a meteorizarse, ya que en las condiciones ambientales actuales de la superficie terrestre de más baja presión y temperatura, presencia de aire y agua, o bajo la acción biológica, se desestabiliza y transforma hasta encontrar un nuevo equilibrio termodinámico y químico, que invariablemente origina cambios en sus propiedades físicas y composición química, lo que con llevan a un proceso de deterioro o hasta su desintegración.

La conservación de los materiales pétreos es un tema de gran interés para diversas instituciones encargadas de la conservación de los bienes patrimoniales de México, por lo que el desarrollo de estudios sobre cómo influye la acción ambiental en los mecanismos de deterioro es una alternativa para desarrollar estrategias para preservar a largo plazo los vestigios históricos del país. En este capítulo, se describe el desarrollo de una metodología para evaluar, mediante métodos no destructivos, la degradación ambiental que presentan las estelas prehispánicas que se encuentran en el Sitio Arqueológico de Oxpemul, Campeche.

## **El medio ambiente y la degradación de la roca caliza**

La roca caliza es un material de naturaleza sedimentaria, compuesta básicamente por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), organizado como una estructura en la cual los aniones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se encuentran en capas intercaladas con cationes de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), también puede contener pequeñas impurezas de arcillas, siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) (Straulino, 2012).

En ambientes tropicales, como en la región selvática de la Península de Yucatán, la humedad relativa es uno de los factores que más influye en la meteorización de la roca caliza, pues esta absorbe dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de la atmósfera y se convierte en una solución ácida, que en el equilibrio puede alcanzar un valor de pH de 5.6 (Bravo et al, 2003). Esto facilita un proceso de solubilización química conocido como Karstificación (Ecuaciones 1,2 y 3), que convierte a los componentes de la roca caliza en productos solubles que son fácilmente transportados a través del sistema poroso de la roca, donde participan ciclos de disolución y cristalización que debilitan sus propiedades físico mecánicas.



Las características petrográficas propias de la roca caliza como son, composición química, textura y porosidad, son parámetros intrínsecos que influyen sobre su estabilidad. Los espacios vacíos proporcionados por los poros constituyen el factor petrográfico más importante frente a la alteración, ya que pueden contener fluidos y en la interface solido-fluido ocurren las reacciones químicas que dan lugar a productos de neoformación. En las rocas porosas influye el volumen de poros abiertos o accesibles al agua, siendo en general más alterables las rocas de mayor porosidad. El tamaño de poros también resulta importante, ya que presentan mayor menor estabilidad aquellas rocas de tamaño de poro pequeño y, por tanto, con mayor superficie específica (Riganti, et al., 1991; Che, 2013).

La circulación de agua proveniente de la atmósfera sobre y en el interior de la roca es una de las principales causas de deterioro de edificios y monumentos históricos (Reyes et al., 2009). La estructura porosa de la piedra caliza permite la penetración del agua hacia el interior de

la piedra facilitando la disolución de cementantes y la penetración de contaminantes disueltos en el medio líquido o en estado gaseoso y su acción química (Falcón, 2001; Espinosa, 2013).

En zonas costeras, las sales contenidas en aerosoles marinos participan activamente en los procesos de disolución debido a su alta higroscopicidad. Su efecto también es importante en suelos salinos, ya que el agua rica en sales solubles asciende por capilaridad a través de los poros, y cuando evapora da lugar a la precipitación de las sales disueltas incrementando la presión interna en los poros, lo que origina daños mecánicos. Las sales que muestran fuerte variación en su grado de saturación y aquellos sistemas con fases hidratadas ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), resultan más agresivas, pues son fuertemente afectadas por fluctuaciones ambientales de humedad a través de ciclos de cristalización e hidratación durante variaciones diarias y estacionales (López-Arce, 2008).

La aparición de procesos de disgregación preferencial, fracturas y agrietamientos de la piedra, en muchas ocasiones son consecuencia final de la acción del agua (El fing, 1995; Gobbi, et al., 1998). Por otra parte, el agua presente en las rocas facilita el desarrollo de microorganismos y organismos superiores que pueden colonizar todo tipo de sustrato y ser notables agentes de alteración (Crispim y Gaylarde, 2004; Alonso et al., 2006; Escamilla, 2010; Cámara et al., 2011; Escamilla et al., 2012). Las comunidades microbianas que se desarrollan asociadas a los sustratos de roca son en parte responsables de su deterioro físico y químico, y alteran, a través de diferentes mecanismos, la apariencia estética y la integridad física del material con el consecuente ensuciamiento y transformación de minerales por la acción de metabolitos secundarios como los ácidos láctico ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ), oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ), acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) o pirúvico ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ) o durante la respiración por la formación de ácido carbónico como resultado de la reacción entre el  $\text{CO}_2$ , producto de la respiración, y el agua en las proximidades de la célula (Doehne y Price, 2010; Ortega – Morales 1999, 2000; Videla 2000).

### **La conservación de los vestigios prehispánicos en la selva tropical maya**

En la selva tropical de la región maya, existen numerosos sitios con vestigios prehispánicos contruidos de piedra caliza extraída de depósitos sedimentarios locales de los periodos

Paleoceno y Eoceno, cuya naturaleza kárstica es consecuencia de la disolución de la roca caliza. Con estos materiales se construyeron impresionantes estructuras arquitectónicas, y se fabricó cal para la elaboración de obras de estuco modelado que aún perduran en nuestros días. Entre las manifestaciones de arte maya, también se tienen bloques de piedra caliza talladas con símbolo de la escritura maya conocidos como estelas. Estas estelas, que aún pueden ser apreciadas a lo largo y ancho del área donde se desarrolló de la cultura Maya, contienen un complejo conjunto de glifos, que eran laboriosamente tallados en la superficie de la piedra. En ellas se registró información de sucesos acontecidos en los asentamientos mayas, y son un reflejo de la riqueza cultural de nuestros ancestros.

Sin embargo, con el abandono de los asentamientos mayas acontecidos hacia el final del periodo postclásico, su inmenso patrimonio quedó a subvención del medio ambiente, fueron cubiertos por la vegetación, lo que hasta cierto punto permitió su conservación. Con las grandes exploraciones arqueológicas del siglo XIX, los rescates y apertura de sitios arqueológicos desarrollados durante el siglo XX, se creó una gran presión ambiental sobre estos vestigios.

Junto con los saqueos, las visitas turísticas masivas y su exposición a agentes naturales y contaminantes del aire, se crearon condiciones agresivas que ponen en riesgo estos vestigios prehispánicos, y en consecuencia existe una creciente necesidad para desarrollar estrategias de conservación, pues en el caso de las estelas, existe un serio riesgo de perder su información epigráfica, debido a los procesos de intemperización, tal y como ocurre en el sitio arqueológico de Oxpeñul. Actualmente las autoridades encargadas de la conservación de los vestigios históricos que forman parte del patrimonio cultural del país enfrentan grandes desafíos relacionados a la problemática del deterioro de monumentos prehispánicos, lo que demandan acciones de conservación preventiva y correctiva ante la diversidad de condiciones ambientales en la que se encuentran.

En la última década se han logrado importantes avances en el diseño de diversas metodologías de evaluación que cumplen con una de las características más importante para el estudio del patrimonio, la capacidad de poder cuantificar y desarrollar un análisis bajo condiciones de campo y generar información cualitativa y cuantitativa que facilite la toma de decisiones para su conservación (LANCIC, 2015). La mayoría de estas técnicas se basan

en la medición de fenómenos físicos cuando interactúan con la materia. Entre ellas se tiene las espectroscopias Raman, de Infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), UV y Fluorescencia de Rayos X (LANCIC, 2015; Barba y Medina, 2016).

En 2011 durante una visita al sitio arqueológico de Oxpemul y como parte de las acciones de la Red de Ciencias Aplicadas a la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural-CONACyT (Barba et al., 2016), se pudo apreciar procesos de intemperización en las estelas prehispánicas haciendo patente la necesidad de evaluar la problemática de su deterioro, por lo que se planteó el desarrollo de estudios para su evaluación y proporcionar información para desarrollar estrategias de conservación a largo plazo. Así es como surgió el proyecto “Diagnóstico de Factores Ambientales que Inciden en el Deterioro de Estelas Prehispánicas del Sitio Arqueológico de Oxpemul, Campeche (Reserva de la Biosfera de Calakmul)” (Espinosa, 2017), el cual hace uso de métodos de evaluación no destructivos y no invasivos ideales para el estudio del patrimonio. A continuación, se detallan la metodología empleada y se discute, sus alcances y su uso como alternativa de estudio científico para determinar el estado de conservación del patrimonio ubicado en zonas tropicales del país.

### **El sitio arqueológico Oxpemul**

Oxpemul se localiza aproximadamente a 30 Km al noreste de Calakmul, cerca de los límites de dos estados regionales del Periodo Clásico, Río Bec al norte y Calakmul al sur (Folan et al 2009) (Figura 2). Está organizado alrededor de dos grupos ceremoniales (Figura 3 y 4), el núcleo más grande, grupo norte (5 ha y 300 m.s.n.m), posee un palacio, un grupo E con edificios que recuerdan a los de Calakmul y un juego de pelota. En este grupo existen además 19 estelas y 19 altares. El segundo núcleo se encuentra a 1.2 Km al sur-sureste del grupo principal (3 ha y 250 m.s.n.m.) En este grupo hay unos 15 edificios además de 2 estelas y 2 altares (Figuras 3 y 4) (Folan et al., 2005; Spraj et al., 2005).

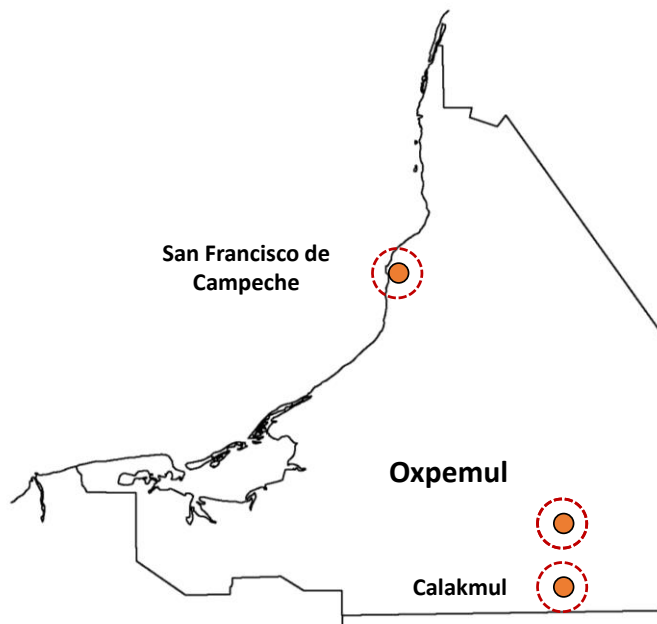


Figura 2.- Ubicación del sitio arqueológico de Oxpemul Campeche.

De acuerdo con estudios realizados en elementos cerámicos, se reporta una ocupación para el sitio desde el Preclásico Medio (1200-400 a. C) hasta el Clásico Terminal (750 - 1050 d.C) (Domínguez-Carrasco, 1994; 1995). Las estelas de Oxpemul, muestran figuras humanas y textos jeroglíficos que hacen referencia a linajes de gobernantes, deidades y relaciones de interdependencia con ciudades estado de la región como Calakmul y Tikal (Spraj et al., 2005; Robichaux 2010; Domínguez et al., 2011) (Figura 5).

El sitio se encuentra dentro del núcleo de la Reserva de la Biosfera de Calakmul, en un ambiente prístino, mínimamente modificado por la actividad antrópica, El clima del sitio arqueológico es de tipo subhúmedo con lluvias en verano. De acuerdo a estudios realizados en la región de Calakmul, se tiene una media de precipitación anual de 1076.2 mm y una temperatura media de 24.6°C (Martínez y Galindo-Leal, 2002).

La vegetación que rodea ambos grupos arqueológicos pertenece a los tipos de selva baja subperennifolia y selva mediana subperennifolia. Estas características ambientales mantienen a estelas y estructuras que ahí se encuentran, a una constante meteorización.

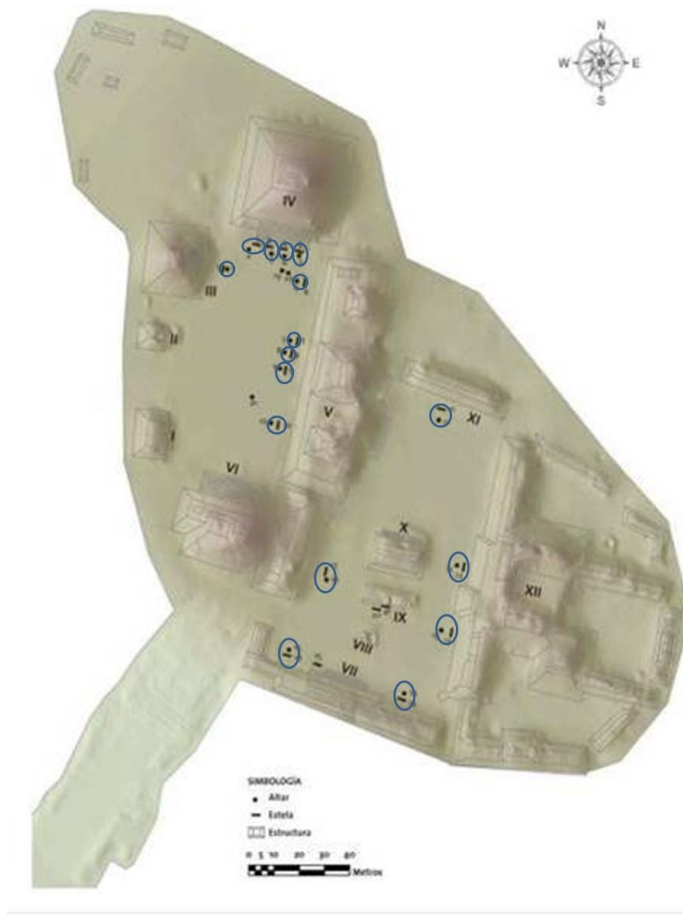


Figura 3.- Grupo norte en el sitio arqueológico de Oxpemul, en él se observan los edificios principales y en círculos azules las estelas que posee (imagen tomada de Folan et al, 2009).



Figura 4.- Grupo sur en el sitio arqueológico de Oxpemul, en él se observan los edificios principales y en círculos azules las estelas que posee (imagen tomada de Folan et al, 2009).

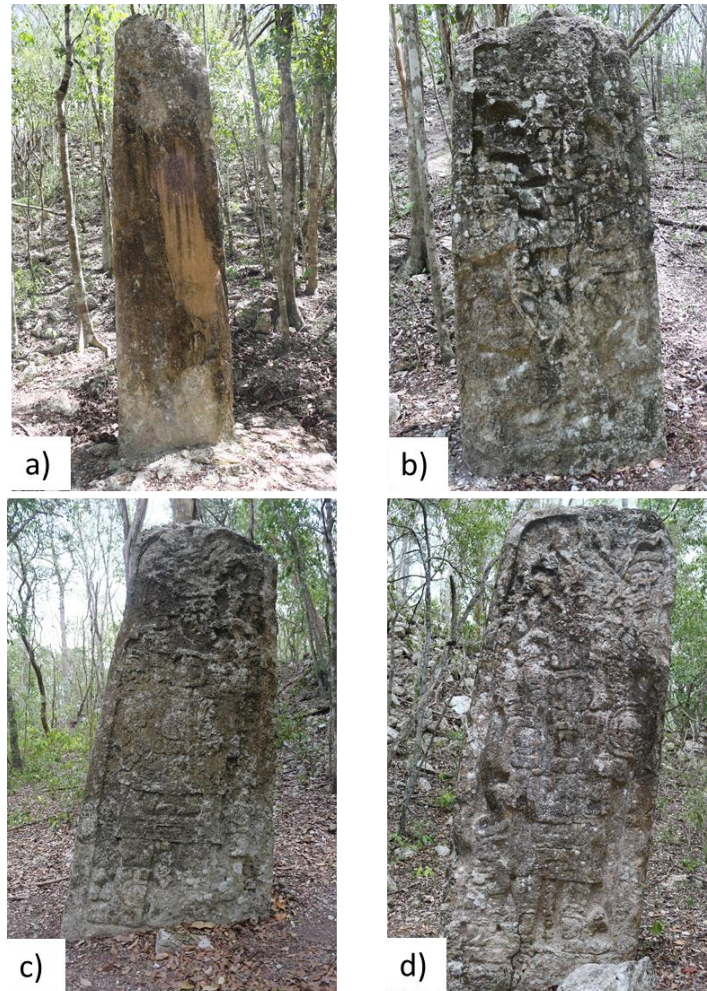


Figura 5.- Estelas IV (a) y V (b) del grupo norte y estelas XVIII (c) y XIX (d) del grupo sur, en el sitio arqueológico de Oxpemul Campeche.

## 2. Materiales y Métodos

En 2016, se realizó una inspección preliminar en el lugar para evaluar la susceptibilidad de desarrollar un estudio sobre la degradación de las estructuras del sitio arqueológico, y en su caso seleccionar piezas representativas para establecer un procedimiento sistematizado de evaluación que posteriormente pudiera aplicarse en toda el área. Durante la visita, se establecieron los protocolos de evaluación de estelas IV y V del Grupo Norte y XVIII y XIX del Grupo Sur.

El estudio del patrimonio histórico necesariamente requiere del empleo de técnicas de evaluación conservativas, no invasivas, y en el caso de sitios ubicados en ambientes naturales de portabilidad. La propuesta metodológica incluyó el empleo fotografía digital (FD), termografía digital (TD), luminiscencia visible inducida por luz ultravioleta (LUV), y las técnicas espectroscópicas de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y Fluorescencia de rayos X (FRX) (Figura 6).

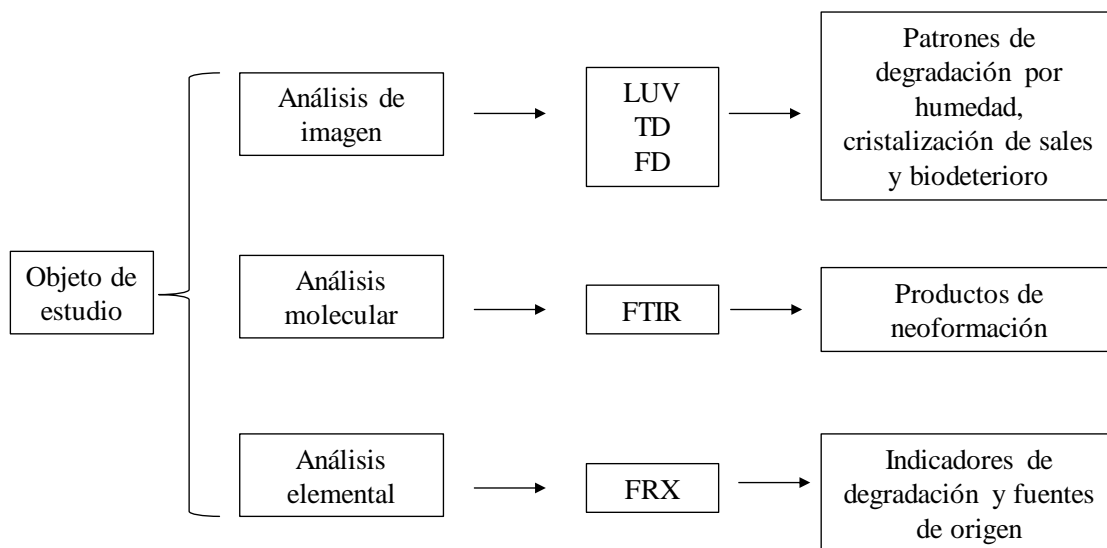


Figura 6.- Propuesta metodológica aplicada durante el estudio.

### 3. Resultados y discusión

Una de las primeras aproximaciones en la evaluación de monumentos es la fotografía digital, ya que a través de ella se puede registrar rasgos de los mecanismos de degradación perceptibles a simple vista. El registro fotográfico es la herramienta básica de la evaluación megascópica, la cual permite resaltar como ya se mencionó previamente, las particularidades de los procesos de deterioro y es un auxiliar en la identificación de sus patologías.

Los estudios sistemáticos en el sitio arqueológico dieron inicio en 2017, con la realización de un registro fotográfico de las estelas, con la finalidad de facilitar su evaluación megascópica y determinar las principales estructuras meteorizadas.

Estas últimas pueden ser descritas a detalle mediante el empleo de la metodología de inspección visual propuesta por el Consejo Internacional de Monumentos y Sitios (ICOMOS, por sus siglas en inglés), la cual clasifica las patologías de deterioro en cinco grupos principales (ICOMOS, 2010):

- a) Grietas y deformaciones: las grietas son estructuras de meteorización individualizadas claramente visibles a simple vista que suponen separación entre las dos partes; por otra parte, una deformación implica cambio en la forma sin pérdida de la integridad que se manifiesta por torsiones o pandeos.
- b) Desprendimientos: elevaciones semiesféricas rellenas de aire en la superficie de la piedra como resultado del desprendimiento de la lámina exterior.
- c) Formas inducidas por pérdida de material: pérdida de la superficie original, con suavizado de las formas.
- d) Alteraciones cromáticas y depósitos: la cromática es la modificación del color de la piedra en uno de los tres parámetros de color: tono, luminosidad y saturación. El tono corresponde a la característica más señalada del color (azul, rojo, amarillo, naranja, etc.). La luminosidad corresponde a la oscuridad (tonos bajos) o brillo (tonos altos) de un color. La saturación o cromatismo corresponde a la pureza de un color, desde vivos a apagados.

El depósito es la acumulación de material exógeno de espesor variable. Algunos ejemplos de depósitos son: salpicaduras de pintura o mortero, aerosoles marinos, partículas atmosféricas tales como hollín o polvo, restos de productos o materiales utilizados en restauración tales como apósitos de pasta de celulosa, restos de abrasivos utilizados en la limpieza, etc

- e) Colonización biológica: colonización de la piedra por plantas y microorganismos tales como bacterias, cianobacterias, algas, hongos y líquen (este último es una simbiosis de los dos anteriores). La colonización biológica también incluye influencias por otros organismos tales como nidos de insectos y animales sobre y dentro de la piedra.

Es conveniente resaltar que las causas de los daños que se pueden presentar en las estructuras históricas expuestas al medio ambiente guardan una estrecha relación con las propiedades de sustrato pétreo y el efecto de los agentes del clima y las características químicas de la atmósfera circundante que controlan los procesos de intemperización.

Tabla 1.- Patologías observadas en las estelas del sitio arqueológico de Oxpemul.

| Patología                            | Familia ICOMOS                           | Estela IV | Estela V      | Estela XVIII  | Estela XIX    |
|--------------------------------------|------------------------------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|
| Grietas                              | Grietas y deformaciones                  | Observado | Observado     | No se observa | No se observa |
| Ampollas                             | Desprendimiento                          | Observado | No se observa | No se observa | No se observa |
| Fragmentación                        | Desprendimiento                          | Observado | Observado     | Observado     | Observado     |
| Microkarstificación                  | Rasgos inducidos por pérdida de material | Observado | Observado     | Observado     | Observado     |
| Eflorescencia                        | Alteración cromática y depósito          | Observado | No se observa | No se observa | No se observa |
| Biopátinas (Algas, líquenes, musgos) | Colonización biológica                   | Observado | Observado     | Observado     | Observado     |

La Figura 7 muestra algunos ejemplos de las patologías de deterioro que se pueden apreciar sobre la superficie de las estelas IV, V, XVIII y XIX del sitio arqueológico de Oxpemul. La Tabla 1 muestra los indicadores de degradación, clasificados de acuerdo a la nomenclatura del ICOMOS, encontrados en las estelas.

Las consecuencias finales de la intemperización son la pérdida de propiedades físicas que llevan a la destrucción de cualquier estructura pétreo. Esto es crítico para las estelas de Oxpemul, debido a que en ellas se encuentran registros epigráficos importantes para entender la dinámica geopolítica, social y religiosa del lugar.

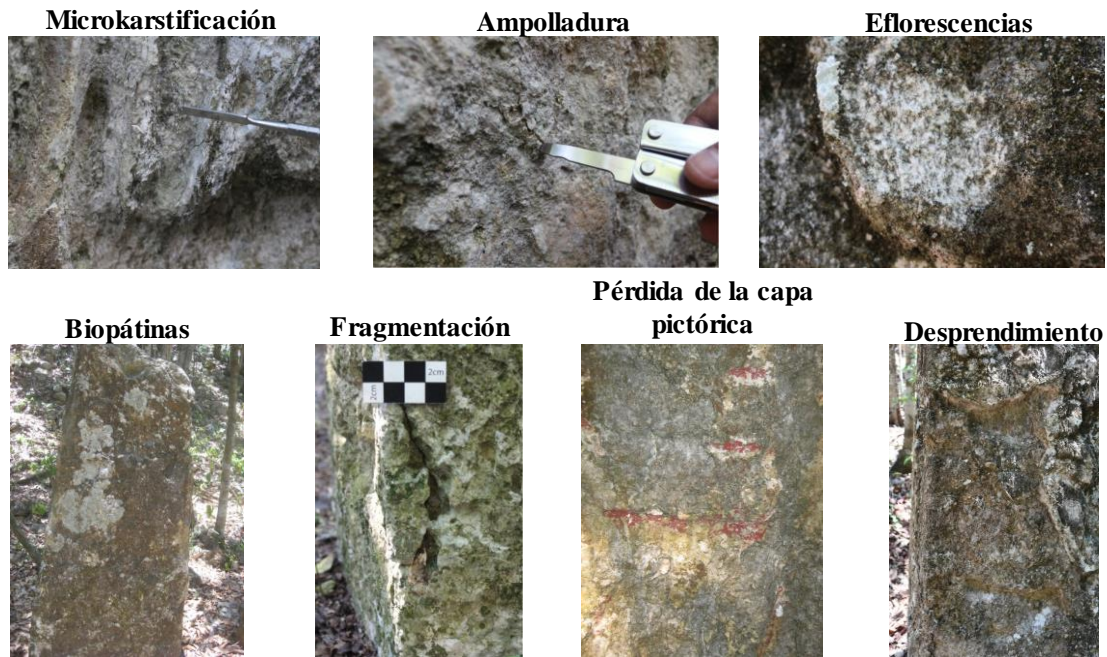


Figura 7.- Mecanismos de degradación observados en las estelas del sitio arqueológico de Oxpemul, Campeche.

Un aporte de esta investigación es el empleo de técnicas de análisis fotográfico complementarias como la luminiscencia inducida por luz ultravioleta (LUV) o la termografía digital (TD). La LUV es una técnica de evaluación que se basa en inducir el fenómeno de fluorescencia en condiciones de baja luminosidad sobre una superficie que es expuesta a radiación ultravioleta de onda corta (254 nm) o larga (365 nm) y el registro de su luminiscencia empleando una cámara fotográfica con tiempos de exposición largo.

Debido a que su uso solo requiere de lámparas especiales de luz ultravioleta y cámara fotográfica, es considerado un método de evaluación no invasivo y no destructivo. Esta técnica es empleada normalmente en el estudio de obras de arte como pintura de caballete o pintura mural, para resaltar los detalles técnicos del artista, identificar materiales e intervenciones.

También se puede utilizar en estudios mineralógicos y gemológicos. En esta investigación, se hace una interesante propuesta para emplear la técnica LUV, por primera vez en México, en condiciones ambientales exteriores y desarrollar un registro de la evolución superficial de

las áreas de colonización de comunidades microbianas que crecen sobre la superficie de las estelas de Oxpepul, en relación con variaciones estacionales ambientales para establecer patrones de deterioro. Esto basado en el principio de que los materiales orgánicos pueden presentar luminiscencia, por lo que la biomasa microbiana presentará su propia huella fluorescente, y su superficie de colonización mostrará expansiones y contracciones estacionales como consecuencia de la disponibilidad de nutrientes para su crecimiento durante los diferentes ciclos estacionales, lo que puede ser registrado mediante la fotografía LUV.

La Figura 8, que corresponde a la parte central de la estela XVIII es un ejemplo de su utilidad. En ella se pueden apreciar diferentes tonos luminiscentes zonas de color blanco brillante, negro, rojo y azul, los cuales parecen corresponder con grupos específicos de microorganismos que crecen sobre las estelas. Siguiendo este esquema, se desarrollaron fotografías LUV de carácter general abarcando toda la superficie de esta estela, en diferentes periodos estacionales (Figura 9).

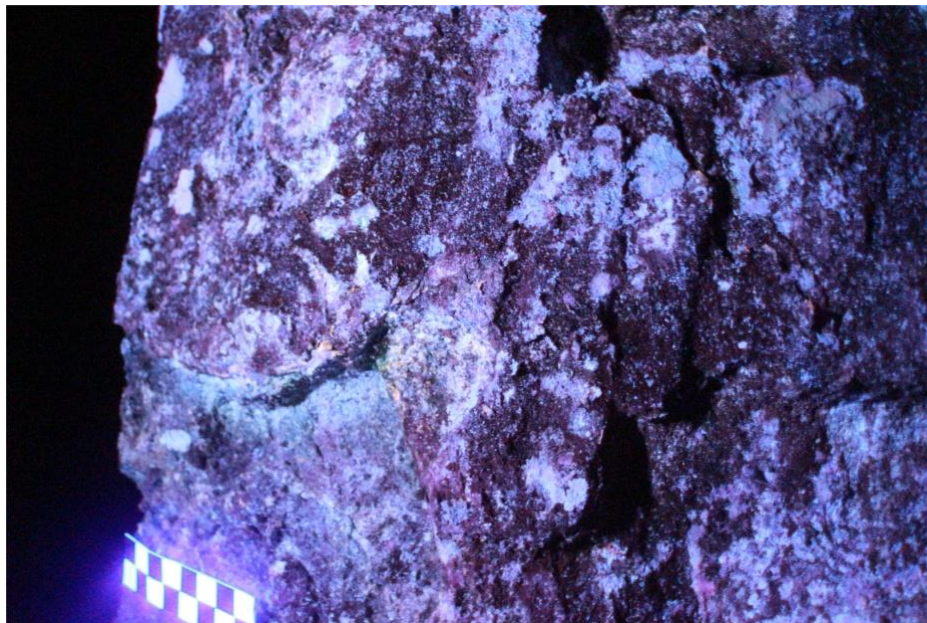


Figura 8.- Luminiscencia de la materia orgánica en la estela XVIII.

Las áreas de expansión y contracción de las comunidades microbianas desarrolladas sobre su superficie siguen un patrón estacional, que coincide con los periodos de mayor disponibilidad de agua.

La Figura 9 a y c, corresponde al mes octubre de 2018, al final de la temporada de lluvias, mientras que, la Figura 9b y d, corresponde a mayo de 2018, al final de la estación seca. En esta última, las áreas oscuras que crecen hacia la parte superior de las estelas tienden a ser mayores, lo que se relaciona con el crecimiento de líquenes de metabolismo fototrófico, los cuales crecen mejor en condiciones de mayor exposición a la radiación solar y de mayor estrés hídrico, lo que a su vez les proporciona mayor capacidad de resistencias en condiciones de baja humedad. Estos líquenes suelen estar asociados a productos de degradación como whewellita y weddellita, que son producto de la disolución del sustrato calizo al reaccionar con el ácido oxálico producido por estos microorganismos.

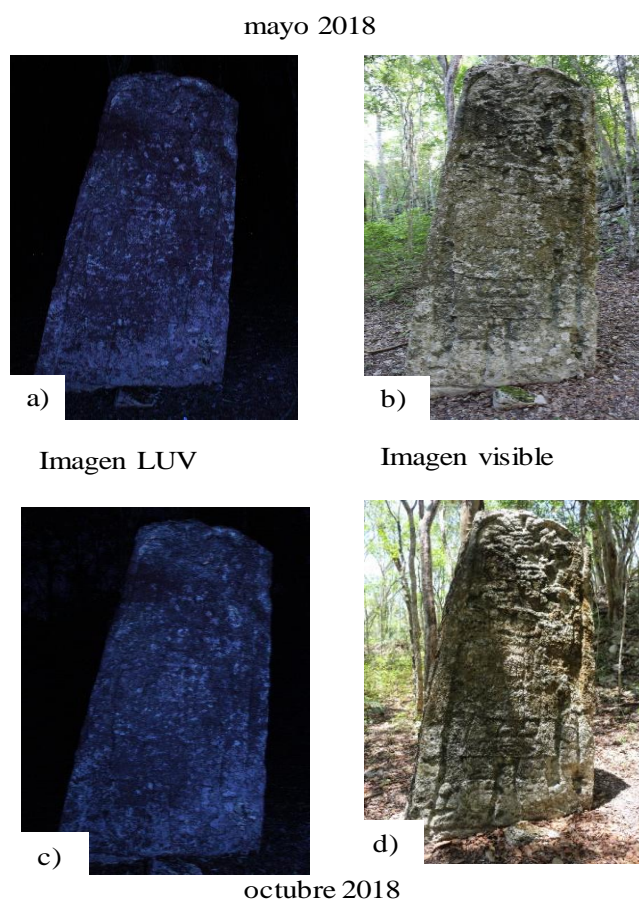


Figura 9.- Técnica de luminiscencia inducida con luz UV (365nm) en la estela XVIII

La acción de la humedad condiciona el crecimiento microbiano, y es un factor crítico en los procesos de disolución/cristalización de sales de origen externo y de componentes minerales propios del material pétreo. Sus efectos inmediatos son la formación de una costra de deterioro externa que contribuye a la pérdida de masa superficial de la roca, o a la cristalización en el interior de la roca como consecuencias de procesos bidireccionales de difusión y cristalización de sales, las cuales genera presiones internas que tienden a formar microgrietas que con el tiempo causan pérdida de propiedades mecánicas en la piedra y su fragmentación.

En este sentido, el conocimiento de los ciclos de humectación natural que afecta a una estructura pétreo permite determinar las áreas críticas sobre las cuales se formaran sus productos del deterioro ambiental, y al mismo tiempo permite evaluar los periodos en los cuales la estructura es más susceptible al deterioro.

La termografía digital, es un método de evaluación fotográfica óptica que se basa en el principio de que todo objeto que absorbe calor lo restituye al ambiente como radiación infrarroja. Con una cámara fotográfica especial con sensores infrarrojos, y considerando la distancia al objeto y la radiación que absorbe el aire y la humedad atmosférica, se pueden realizar un mapeo térmico superficial del objeto que permita relacionar las diferencias térmicas con el contenido de humedad, estas imágenes pueden ser mejoradas empleando diversos filtros digitales. A pesar de que esta técnica ha sido aplicada sistemáticamente por diversos grupos de investigación en Europa (Pérez y García, 2010), como herramienta de evaluación para el estudio del comportamiento hídrico en monumentos históricos, en México su uso es apenas incipiente. En este sentido, se carece de referencias de su empleo en estructuras históricas dentro de ambientes selváticos naturales.

Debido a que la termografía digital es una técnica portátil, de carácter no invasivo y no destructiva, resultó ideal para evaluar la temperatura superficial de las estelas prehispánicas de Oxpemul, y determinar patrones de humedad estacionales. Considerando que en la región selvática de Calakmul, existen fundamentalmente dos estaciones, la lluviosa (que va de junio a octubre) y la seca (que va de noviembre a mayo), se realizaron evaluaciones termográficas trimestrales de la superficie de las estelas.

La Figura 10 muestra las imágenes termográficas, obtenidas durante la evaluación de la estela XVIII, las cuales corresponden a los meses de diciembre de 2017 y mayo de 2018, al inicio y final de la estación seca.

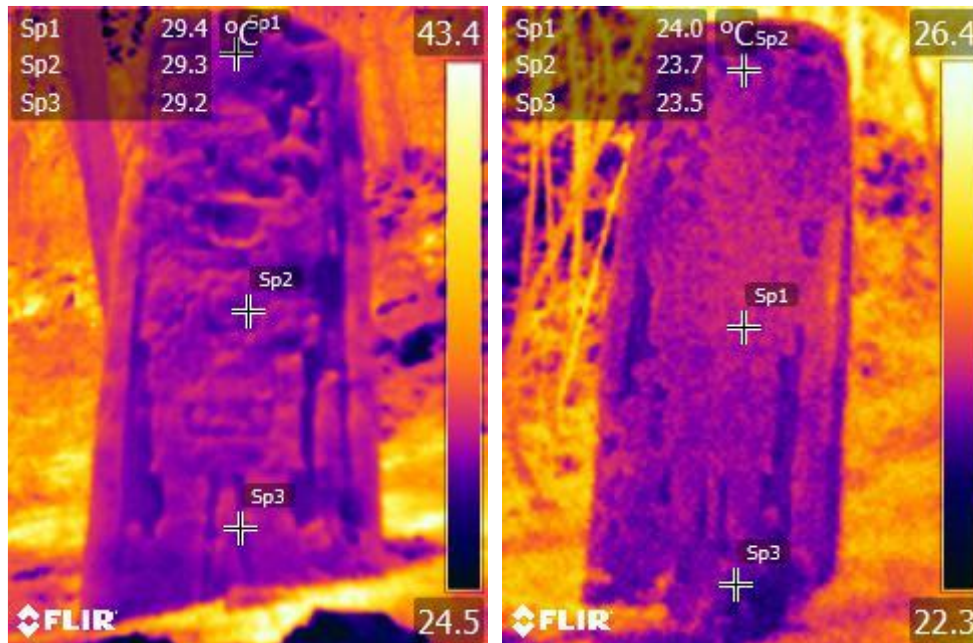


Figura 10.- Análisis termográfico en la estela XVIII en diciembre 2017 y mayo 2018 respectivamente.

En el primero de los casos, se puede apreciar una distribución homogénea en la temperatura superficial, que se diferencia claramente del fondo ambiental. Esto puede estar relacionado con un cierto nivel de saturación de agua. Lo anterior, podría estar relacionado o indicaría 1) la predominancia de procesos de disolución de componentes solubles de la estela, 2) un equilibrio entre los procesos de absorción capilar proveniente del suelo y de absorción de humedad proveniente del aire consecuencia de los continuos procesos de humectación superficial ocurridos durante la recientemente concluida estación lluviosa y 3) el incremento de la humedad ambiental que ocurren durante el periodo invernal en la región, ante la disminución de la temperatura ambiental y la llegada de frentes fríos provenientes del Golfo de México.

Por otra parte, el mapeo termográfico correspondiente al mes de mayo, presenta algunas diferencias con respecto a lo observado en diciembre. Las áreas en contacto con el suelo presentan menores valores de temperatura, con respecto a la parte superior (diferencia térmica de 0.5 °C.) Así mismo se puede apreciar menor gradiente térmico con el suelo. Esto puede ser indicador de procesos de absorción capilar desde el suelo y de la activación de los procesos de disolución de componentes solubles de la roca en estas áreas de mayor humedad.

Por otra parte, en áreas de mayor temperatura (y menor humedad), es posible la aparición de eflorescencias. Las eflorescencias pueden ser analizadas con métodos espectroscópicos como la Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR), una técnica de análisis molecular útil para la identificación de grupos funcionales de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Esta técnica, que se basa en la absorción de energía electromagnética en la región infrarroja por parte de los enlaces que constituyen estructuras moleculares, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de piezas históricas como pinturas prehispánicas y coloniales, productos de degradación ambiental en materiales intemperizados como metales, pétreos, materiales cerámicos, (Arroyo; et al 2008, Espinosa, 2013; Arceo, 2015). Entre los compuestos que pueden ser identificados se tienen: pigmentos, aglutinantes, aceites, resinas, gomas vegetales, materiales proteicos, minerales, óxidos metálicos (Arroyo et al, 2012).

Las eflorescencias, son productos de meteorización que pueden ser observados sobre la superficie de las estelas. Son fuente de información valiosa para entender los mecanismos de degradación predominantes e identificar fuentes naturales o antrópicas de los compuestos químicos que las originan (Espinosa, 2013, Silva, 2015). El uso de un espectroscopio FT-IR acoplado a módulo de Atenuancia Total Reflejada (ATR), permitió analizar porciones de muestras retiradas de la estela XVIII de apenas unos cuantos mg.

La Tabla 2, muestra una relación de los grupos funcionales identificados mediante FTIR, así como sus frecuencias de absorción IR características. Por su parte, la Figura 11, muestra el espectro FTIR correspondiente. Las frecuencias de absorción encontradas corresponden a aquellas asociadas a la calcita, componente principal de la roca caliza.

Adicionalmente, se observaron frecuencias de absorción característica de oxalatos de calcio, Whewellita y Weddellita, productos de la actividad metabólica de microorganismos que

crecen sobre la superficie de las estelas, así como la arcilla caolinita, probablemente formada como consecuencia de los propios procesos de meteorización (Figura 11).

Tabla 2.- Grupos funcionales identificados en las muestras de líquenes que fueron retiradas en la estela XVIII del sitio arqueológico de Oxpeul, Campeche.

| Enlace | cm <sup>-1</sup> | Compuesto asociado                                                            |
|--------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| C=O    | 876, 1422, 1431  | Calcita (CaCO <sub>3</sub> )                                                  |
| C=O    | 1527, 1644, 2353 | Whewellita (CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O)                |
| C=O    | 1325             | Weddellita (CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)               |
| Si-O   | 3623, 3735       | Caolinita (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ) |

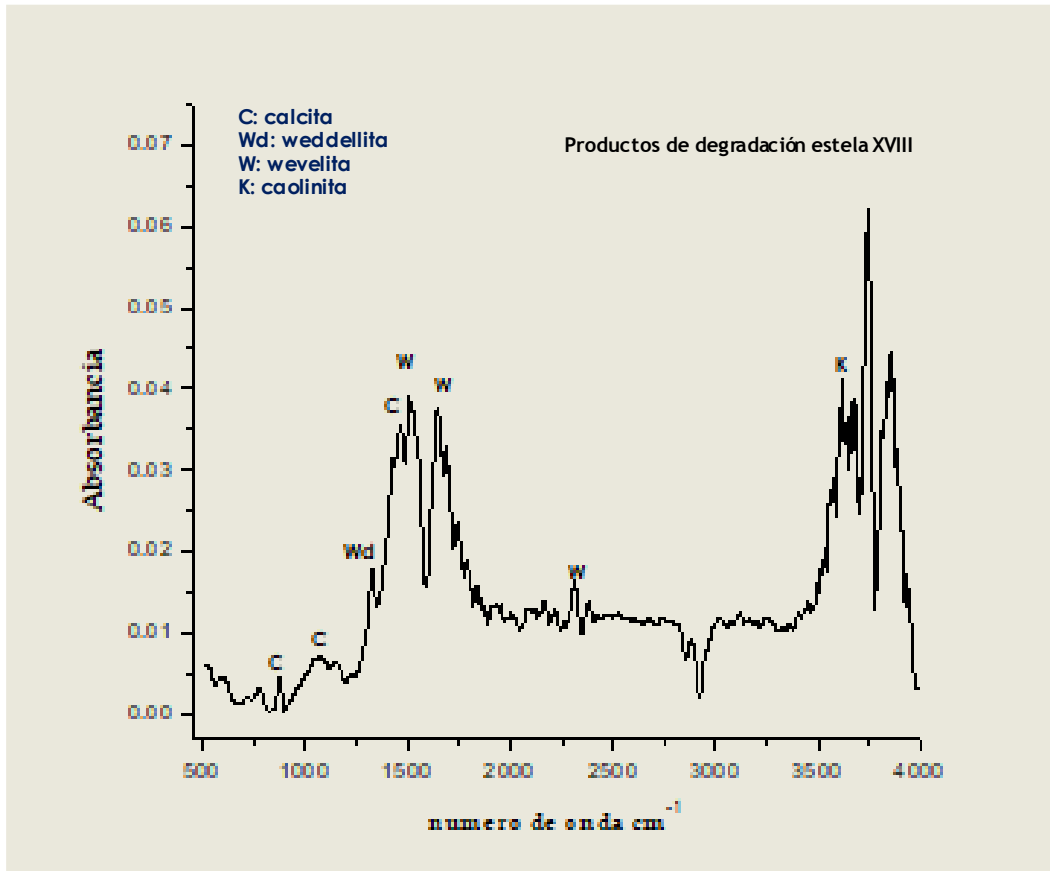


Figura 11.- Espectro FTIR de productos de degradación retiradas de la estela XVIII del sitio arqueológico de Oxpemul Campeche.

Otro método de estudio que permite obtener información de indicadores de degradación ambiental fue la espectroscopía Fluorescencia de Rayos X (FRX). Esta técnica de análisis elemental resulta ideal en la identificación de elementos traza, y es importante en la asignación de fuentes de origen de marcadores de procesos naturales y antrópicos que pueden causar el deterioro de la piedra. Por su naturaleza no destructiva, esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de piezas del patrimonio histórico como cerámicas, retablos, pinturas de caballetes, códices, pintura mural, metales y materiales pétreos (LANCIC, 2015; Barba y Medina, 2016).

La Figura 12, muestra espectros FRX de los análisis de la matriz pétreo y muestras de productos de degradación retirados de la estela XVIII. Los resultados permitieron identificar como elementos mayoritarios de la matriz pétreo al calcio (Ca), seguido del hierro (Fe), estroncio (Sr) y silicio (Si), todos ellos contenido en la roca madre.

Por otra parte, fue posible observar en los productos de degradación elementos como de azufre (S), potasio (K), bario (Ba), bromo (Br) y magnesio (Mg) como elementos minoritarios, al parecer todos ellos contenidos en la roca madre original, por lo que su presencia en la superficie puede ser consecuencia de procesos de disolución/cristalización de los componentes de la piedra caliza. Por su parte la presencia de cloro (Cl) en los productos de degradación, revelan la contribución de aerosoles marinos depositados en la superficie de la estela.

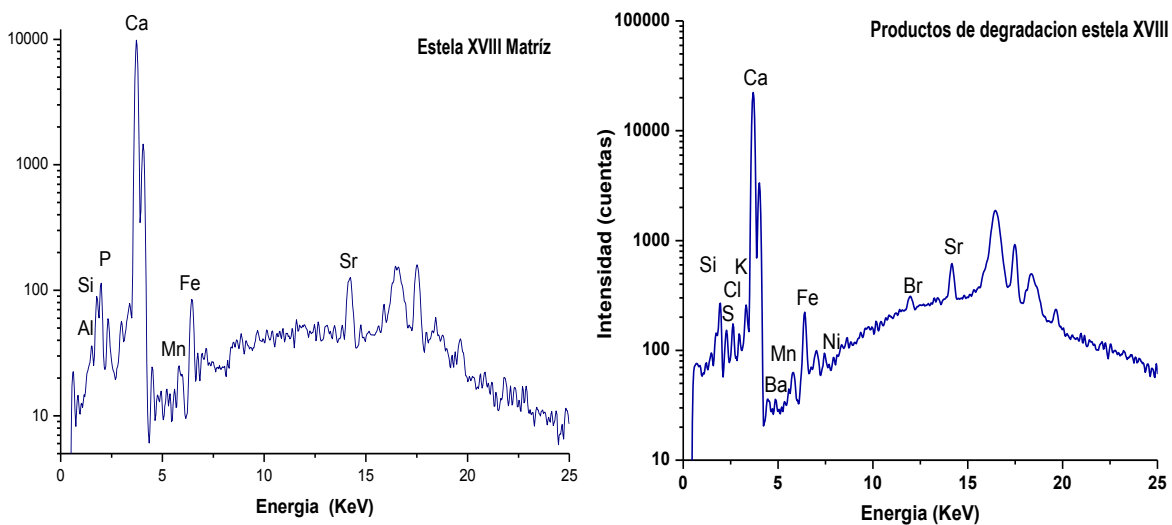


Figura 12.- Espectros FRX de la matriz y productos de degradación de la estela XVIII.

#### **4. Conclusiones**

En la actualidad existen un conjunto de técnicas analíticas, que resultan de utilidad para el estudio del patrimonio construido en ambientes naturales. En este trabajo se emplearon métodos de evaluación no destructivos, no invasivos y portatil, de fácil acceso y que pueden ser empleados por grupos de investigación del país en los esfuerzos que se realizan para conservar el patrimonio histórico.

Los resultados obtenidos en las estelas prehispánicas del sitio arqueológico de Oxpemul, arrojan datos preliminares sobre la acción ambiental en los procesos de deterioro del material calizo con que fueron fabricadas las estelas. Se establecieron patrones de degradación con base al uso de técnicas de análisis de imagen y se identificaron indicadores de degradación ambiental empleando técnicas de análisis elemental y molecular, de lo anterior se concluye que existe un importante componente natural en los mecanismos de deterioro químico y biológico que afectan a las estelas en zonas selváticas de México.

Finalmente es conveniente resaltar el enorme reto que enfrenta nuestro país, para desarrollar estrategias de rescate y conservación del patrimonio construido en zonas tropicales, dada la complejidad de los fenómenos ambientales que ahí ocurren. En este sentido las herramientas de trabajo aquí presentadas pueden ser incluidas en futuros protocolos de medición para estudiar los procesos de degradación ambiental en estas regiones de México.

Se presenta una metodología de evaluación de fácil acceso y probada utilidad que permitió generar información sobre la intemperización de la roca caliza de las estelas de Oxpemul. Con la ayuda de técnicas de análisis avanzadas como las que fueron usadas en esta investigación es posible realizar análisis confiables y generar datos para el desarrollo de estrategias de conservación para piezas de interés histórico en nuestro país.

#### **Agradecimientos**

Los autores desean expresar su agradecimiento por el apoyo prestado al Proyecto Arqueológico Oxpemul, a la Red de Ciencias Aplicadas a la Investigación y Conservación de Patrimonio Cultural, al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP), a los hermanos Jacinto y Gonzalo Gómez Jiménez (custodios del sitio), al Lic. Raymundo González Heredia y a la ing. Karla Hernández Vázquez.

### **Referencias**

Alonso, F. J., Esbert, R. M., Ordaz, J., Vazquez, P. (2006). Analysis of Stone material damages in buildings. *Recopar*, 3, 23-32.

Amoroso, G.G., Fassina, V. (1983). Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. *Material Science Monograph*, 11, 453.

Barba Pingarron, L., Medina Gonzalez, I. (2016). Construyendo puentes interdisciplinarios: la red de Ciencias Aplicadas a la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (Red-CAICPC), México. *Intervención*, ISSN-2448-5934, No. 14:60-70.

Benavente, D. (2007). La cristalización de sales como mecanismo de deterioro en rocas usadas en el patrimonio arquitectónico. *Ciencia, tecnología y sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*. E.M. Pérez-Monserrat, M. Gómez-Heras, M. Alvarez de Buergo y R. Fort (eds). Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro , S.S. de los Reyes, pp.33-44.

Bravo, A.H., Soto, R. Sanchez, P. (2003). Efectos de la lluvia ácida en el material constituyente de monumentos mayas mexicanos. *Ingeniería Investigación y tecnología* 195205.

Cámara, B., De los Rios, A., Urizal, M., Alvarez de Buergos, M., Varas, M. J., Fort, R., Ascaso, C. (Characterizing the Microbial Colonization of a Dolostone Quarry: Implications for Stone Biodeterioration and Response to Biocide Treatments. *Microbial Ecology*. Vol. 62, Issue 2, pp. 299-313.

Che, I., Reyes, J., Pérez, T., Corvo, F. (2013). Uso de cámara de ensayos acelerados para el estudio de la degradación de materiales en Patrimonio Cultura y Natural. *Experiencias*

Crispim, C.A., Gaylarde, C.C. (2004). Cyanobacteria and Biodeterioration of Cultural Heritage: A review. *Microbial Ecology*. Vol 49 pp. 1-9.

Doehne, E., Price Clifford, A. (2010). *Stone Conservation, An Overview of Current Research*. Research in conservation. Segunda edición. ISBN: 978-1-60606-046-9.

Domínguez Carrasco, M.R. (1994). *Calakmul, Campeche, Un análisis de la cerámica*. Campeche: Universidad Autónoma de Campeche (Colección Arqueológica, 4).

Domínguez Carrasco, M. R. (1995). La cerámica de Calakmul, Campeche: una visión de su secuencia cronológica y cultural, *Los investigadores de la cultura Maya*, 3(II): 503-521. Campeche: Universidad Autónoma de Campeche.

Dominguez Carrasco. M. R., Puc Tejero, L. del C., Folan Higgins, W.J. (2011). *Oxpemul, Campeche: un acercamiento a la temporalidad de su asentamiento*. Estudios de la Cultura Maya. Vol. XXXVII. ISSN 0185-2574. Universidad Nacional Autónoma de México.

Escamilla Pérez, R. G. (2010). "Identificación de microorganismos relacionados con el Biodeterioro del baluarte de San Carlos, de la ciudad de San Francisco de Campeche, México." Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Campeche.

Escamilla Pérez, R. G., Reyes Trujeque, J., Pérez López, T., Monteon Padilla, V., López Alcántara, R. (2012). Identification of microorganisms Associated to the biodegradation of historic masonry structure in San Francisco de Campeche city, México. *Cultural Heritage and Archaeological Issues in Materials Science*. Vol. 1374, pp 187-194.

Espinosa, Y. (2013). Análisis del deterioro por cristalización de sales de materiales constituyentes de los mascarones de estuco policromado de la zona arqueológica de Edznà. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Campeche. Centro de Investigación en corrosión.

Espinosa Morales Y. (2017). Diagnóstico de factores ambientales que inciden en el deterioro de Estelas prehispánicas del Sitio Arqueológico de Oxpemul, Campeche (Reserva de la Biosfera de Calakmul). Proyecto doctoral. Facultad de química, Universidad Autónoma del Estado de México.

Elfing, p. (1995). The initial steps in the air pollution induced deterioration of calcareous Stone. R. Pancella, Ed. *Proceeding of the 1995 LCP congress*.

Falcón Álvarez, T. (2001). El patrimonio arqueológico de Campeche: Estudio de las pinturas murales de Ichmac, Xuelén y Chelemi. *La Pintura Mural Prehispánica en México. II Área Maya. Tomo III*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones Estéticas.

Folan, W.J., González Heredia, R., Morales López, A., Dominguez Carrascos, M.R., Zamora Cresencio, P., Barnes, B. E., Robichaux, H., Anaya Hernandez, A., Gunn, J. D., Pruett, C. (2009). *Las Ruinas de Oxpemul: un sitio fortificado en la frontera entre el Petén Campechano y el Rio Bec*.

Gobbi, G., Sabrioni, C., Zappia, G., (1998). Sulphite quantification on Damaged Stone and mortars *Atmospheric Environment*, 32 (4), 783-789.

ICOMOS-ISCS (2010): *Glosario Ilustrado de formas de deterioro de la piedra*. Comité internacional de la piedra ICOMOS. Edición. ICOMOS ISCS, Veronique Verges- Belmin.

LANCIC: Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), México. Intervención, ISSN-2007-249X), año 6, No 12:77-84.

López- Arce, P. (2008). Deterioro de edificios históricos por acción de las sales. Instituto tecnológico de Rocas ornamentales y materiales de construcción (INTROMAC), junta de Extremadura, pp. 83-104.

Martínez, E., Galindo Leal, C. (2002). La vegetación de Calakmul, Campeche, México: Clasificación, Descripción y Distribución. Boletín de la Sociedad Botánica de México. ISSN. 0366-2128.

Ortega-Morales, O., Hernandez-Duque, G., Borges-Gomez, Guezenec, J. (1999) Characterization of Epilithic Associated with Mayan stone Monuments in Yucatán, México. Volume 16, 1999 – Issue 3.

Reyes, J. Bartolo, P. Cauich, W. Huerta, D. Hermosin, B. Perez, T. (2009). Analisis morfológico y químico de costras de deterioro de Edificios Históricos mediante SEM/EDX. Acta microscópica vol.18.

Riganti, V., Spechiarello, M., Rosseti, R., Tortelli, M., Vaniela, F., Zezza, U. (1991). Air pollution and microclimate influences on Stone decay of monuments in urban and extra urbana reas (pavia, Lombardy, Italy). Conservation of stone and other materials, 1197203.

Robichaux, H. R. (2010). The Ancient Maya Monumentes at Oxpemul, Campeche, México. Informe del proyecto arqueológico Oxpemul. Centro de Investigaciones Históricas y Sociales. Universidad Autónoma de Campeche.

Silva Leon, I., Reyes, J., Pérez, T., Alonso, E., Bartolo-Pérez, P. (2015). Stratygraphyc Análisis of Weathering Cursts From the Historic Bastion of San Pedro, Campeche (XVIII Century). Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1628., (233-240). Material Research Society.

Sprajc, I., Folan, W. J., González Heredia, R. (2005). Las ruinas de Oxpemul, Campeche: su redescubrimiento después de 70 años en el olvido (1934-2004). Los investigadores de la Cultura Maya 13. Tomo 1. 1-26.

Straulino Mainou, L. (2012). El intemperismo de calizas en monumentos prehispánicos mayas. El caso de la cornisa del edificio 5N2, Rio Bec. Boletín de la sociedad geológica mexicana. Vol 64, num 1, p. 49-60.

Vázquez de Ágredos, M.I., (2010). La pintura Mural Maya, materiales y técnicas artísticas. Universidad Nacional Autónoma de México. Primera edición. ISBN:978-607-02-1500-1

Videla, H. A., Guiamet, P. S., Gómez de Saravia S. G. (2000). Biodeterioro de Materiales o Corrosión atmosférica: una dicotomía ficticia. Dos casos prácticos de biodeterioro del patrimonio cultural Maya, En: Biodeterioro en Monumentos Históricos de Iberoamérica.

Videla Héctor A. (Edit) CYTED Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Sevilla, España. 1-18.

Submitted to  
Archaeometry

Manuscript ID  
ARCH-06-0291

Title  
A FIRST APPROACH TO IDENTIFY AND UNDERSTAND THE MAIN PROCESSES OF WEATHERING THAT SUFFER THE PRE-HISPANIC STELAE LOCATED IN THE CALAKMUL BIOSPHERE RESERVE IN CAMPECHE, MÉXICO

Authors  
ESPINOSA-MORALES, Y.  
ALARCON, A.L.  
DOMÍNGUEZ-CARRASCO, M.del R.  
MARTÍNEZ-MIRANDA, V.  
ARTEAGA-ARCOS, J.C.  
SILVA-LEÓN, I.  
REYES, J.

Date Submitted  
17-Jun-2020



Archaeometry

Page 2 of 21

**A FIRST APPROACH TO IDENTIFY AND UNDERSTAND THE MAIN PROCESSES OF WEATHERING THAT SUFFER THE PRE-HISPANIC STELAE LOCATED IN THE CALAKMUL BIOSPHERE RESERVE IN CAMPECHE, MÉXICO**

|                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Journal:                      | Archaeometry                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Manuscript ID                 | Draft                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Manuscript Type:              | Original Article                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Date Submitted by the Author: | n/a                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Complete List of Authors:     | ESPINOSA-MORALES, Y.; Faculty of Chemistry, Autonomous University of the State of Mexico Paseo Tollocán, Residential Colony Ciprés, C.P.50120 Toluca de Lerdo, State of México; Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacoazari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México<br>ALARCON, A.L.; Center for Atmospheric Sciences, National Autonomous University of Mexico- Investigación científica s/n, C.U., Coyoacán, C.P.04510 México City, CDMX<br>DOMÍNGUEZ-CARRASCO, M.del R.; Center of Historical and Social Research, Autonomous University of Campeche- Agustín Melgar s/n between Juan de la Cabada and Calle 20, Col. Buenavista, C.P. 24039, San Francisco de Campeche, Campeche, México.<br>MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; Inter-American Institute of Technology and Water Sciences (IITCA), Autonomous University of the State of Mexico, Km.14.5, Toluca-Atzacmulco, C.P. 50200 Toluca de Lerdo, State of México<br>ARTEAGA-ARCOS, J.C.; Micromechanics Laboratory, Faculty of Sciences, Autonomous University of the State of México Campus académico el Cerrillo, El Cerrillo piedras blancas, Toluca - Ixtlahuaca Kilómetro 15.5, C.P. 50200 Toluca de Lerdo, State of México.<br>SILVA-LEÓN, I.; Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacoazari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México<br>REYES, J.; Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacoazari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México |
| Keywords:                     | MAYAN PRE-HISPANIC STELAE, OXPENUL ARCHAEOLOGICAL SITE, LIMESTONE, WEATHERING, ION CHROMATOGRAPHY, CARBONATION AND BIODETERIORATION, CULTURAL HERITAGE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

**A FIRST APPROACH TO IDENTIFY AND UNDERSTAND THE MAIN PROCESSES OF WEATHERING THAT SUFFER THE PRE-HISPANIC STELAE LOCATED IN THE CALAKMUL BIOSPHERE RESERVE IN CAMPECHE, MÉXICO**

Y. ESPINOSA-MORALES

Faculty of Chemistry, Autonomous University of the State of Mexico Paseo Tollocán, Residential Colony Ciprés, C.P.50120 Toluca de Lerdo, State of México  
Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacoazari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México

A.L. ALARCON

Center for Atmospheric Sciences, National Autonomous University of Mexico- Investigación científica s/n, C.U., Coyoacán, C.P.04510 México City, CDMX

M.del R. DOMÍNGUEZ-CARRASCO

Center of Historical and Social Research, Autonomous University of Campeche- Agustín Melgar s/n between Juan de la Cabada and Calle 20, Col. Buenavista, C.P. 24039, San Francisco de Campeche, Campeche, México.

V. MARTÍNEZ-MIRANDA

Inter-American Institute of Technology and Water Sciences (IITCA), Autonomous University of the State of Mexico, Km.14.5, Toluca-Atzacmulco, C.P. 50200 Toluca de Lerdo, State of México

J.C. ARTEAGA-ARCOS

Micromechanics Laboratory, Faculty of Sciences, Autonomous University of the State of México Campus académico el Cerrillo, El Cerrillo piedras blancas, Toluca - Ixtlahuaca Kilómetro 15.5, C.P. 50200 Toluca de Lerdo, State of México.

I. SILVA-LEÓN and J. REYES†

Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacoazari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México

†Corresponding autor email: javreyes@uacam.mx

**A FIRST APPROACH TO IDENTIFY AND UNDERSTAND THE MAIN PROCESSES OF**

# WEATHERING THAT SUFFER THE PRE-HISPANIC STELAE LOCATED IN THE CALAKMUL BIOSPHERE RESERVE IN CAMPECHE, MÉXICO

Y. ESPINOSA-MORALES

*Faculty of Chemistry, Autonomous University of the State of Mexico Paseo Tollocán, Residential Colony Ciprés, C.P.50120 Toluca de Lerdo, State of México  
Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacozari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México*

A.L. ALARCÓN

*Center for Atmospheric Sciences, National Autonomous University of Mexico- Investigación científica s/n, C.U., Coyoacán, C.P.04510 México City, CDMX*

M.del R. DOMÍNGUEZ-CARRASCO

*Center of Historical and Social Research, Autonomous University of Campeche-. Agustín Melgar s/n between Juan de la Cabada and Calle 20, Col. Buenavista, C.P. 24039, San Francisco de Campeche, Campeche, México.*

V. MARTÍNEZ-MIRANDA

*Inter-American Institute of Technology and Water Sciences (IITCA), Autonomous University of the State of Mexico, Km.14.5, Toluca-Atlacomulco, C.P 50200 Toluca de Lerdo, State of México*

J.C. ARTEAGA-ARCOS

*Micromechanics Laboratory, Faculty of Sciences, Autonomous University of the State of México Campus academic el Cerrillo, El Cerrillo Piedras Blancas, Toluca - Ixtlahuaca Kilometer 15.5, C.P. 50200 Toluca de Lerdo, State of México.*

I. SILVA-LEÓN and J. REYES†

*Corrosion Research Center, Autonomous University of Campeche- Campus 6 of Research. Av. Hero of Nacozari No 480, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, Campeche, México*

†Corresponding autor email: javreyes@uacam.mx

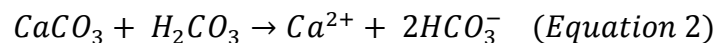
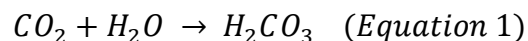
**Abstract**

Oxpemul is an archaeological site with a pre-hispanic legacy located in the Calakmul biosphere reserve in México. Stelae of this site have important epigraphic registers about Mayan culture. However, this information can be lost due to weathering processes that undergo these structures. In this work, ionchromatography analysis of ions extracted from samples obtained in situ using poultices of cotton was used to discuss the weathering processes involved in four stelae located in Oxpemul. The plots of  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{HCO}_3^-$  and the mineral phases found by X-Ray diffraction (XRD) revealed that the dissolution of carbonates is the main weathering process that occurs in the stelae. In addition, it was found that the hydrolysis of silicates by cation exchange reactions to form montmorillonite contributes in the weathering process. The presence of oxalate crystals found by XRD and electron microscopy revealed that biodeterioration reactions are also contributing to the weathering of stelae. This is the first study carried out to identify and understand the weathering processes that occur in these stelae. This information could be useful to establish strategies for preserving, conserving and/or restoring these vestiges.

KEYWORDS: MAYAN PRE-HISPANIC STELAE, OXPEMUL ARCHAEOLOGICAL SITE, LIMESTONE, WEATHERING, ION CHROMATOGRAPHY, CARBONATION AND BIODETERIORATION, CULTURAL HERITAGE

## INTRODUCTION

Limestone is a sedimentary rock that was widely used in buildings, structures and sculptures by the Mayan culture in the Yucatan Peninsula (Videla, Guiamet and de Saravia, 2003)(Bravo-Álvarez *et al.*, 2003). This type of rock is mainly composed by calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and impurities of clays such as kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), siderite ( $\text{FeO}_3$ ), and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) (Estrada Medina *et al.*, 2019) When limestone is exposed to the environment, it can suffer of different weathering mechanisms, such as salt crystallization and biological growth. The weathering can manifest itself in many ways, such as lamination, loss of cohesion, or cracking (Lubelli *et al.*, 2015). Environmental factors such as temperature, solar radiation and relative humidity are some factors involved in the processes of limestone weathering (González-Gómez *et al.*, 2018)(Lubelli *et al.*, 2015). The water acts as a reagent in chemical reactions; consequently, the chemical degradation of limestone is directly influenced by the amount of water that is in contact with it (Mainou, 2012)(Maurício *et al.*, 2005). In addition, the water favors the growth of microorganisms, it which produces the biodeterioration processes in the rocks (Gómez-Bolea *et al.*, 2012). On the other hand, the carbonation reaction is one of the main chemical reactions that occurs in limestone due to the presence of water. In this reaction, the environmental carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and water molecules lead to the formation of carbonic acid ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ); then, the  $\text{H}_2\text{CO}_3$  reacts with the calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) to form bicarbonate ions ( $\text{HCO}_3^-$ ) (Equations 1 and 2).



The formation of salts in carbonated rocks involves the participation of ionic species formed by the interaction between the water molecules with the soluble components of limestone or with the chemical compounds incorporated from the environment (Mainou, 2012). In

addition, limestone is a porous material where water infiltrates and leads to chemical dissolution processes of soluble minerals to form saline solutions that travel through the porous system of rock; then, water is evaporated to the environment when drying cycles occur; finally, salts precipitate. Eventually, the salts clog pores and increase the internal pressure; consequently the mechanical properties of rock decreases, leading to the presence of different degradation patterns (Staines, 2001).

The weathering mechanisms of limestone is mainly controlled by the following ionic species: carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), chlorides ( $\text{Cl}^-$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) and potassium ( $\text{K}^+$ ) (Grossi and Esbert, 1994). Moreover, the presence of other ions in contact with ions of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  leads to the formation of new salts that precipitate by dehydration, causing structural damage of monuments made with porous materials such as limestone (Grossi and Esbert, 1994). Therefore, the chemical alteration of limestone is an irreversible process that produces modifications in the crystalline structure of the minerals compounds of the rock or the releasing of soluble ions that participates in chemical reactions of dissolution, hydrolysis and oxidation (Palmas *et al.*, 2014).

Oxpemul is an archaeological site that is not open to the public. It is located in the Calakmul Biosphere Reserve in the Campeche State, Mexico. This archaeological site has architectural structures representing the Mayan culture. Twenty-one limestone-based stelae with an important epigraphic evidence about the history of Mayan lowlands are located in this site (Hist and Antropol, 2010). However, the state of conservation of these stelae is in risk due to environmental factors associated to the warm sub-humid climate of Oxpemul, such as the availability of water, environmental  $\text{CO}_2$  and biological activity. In spite of the important

historical epigraphic information of these structures, scientific studies are lacking to understand the weathering processes that occur in these stelae.

This work is a first approach to the identification and understanding of the main processes of weathering that occur in the stelae located in the archaeological site of Oxpemul, Campeche. A non destructive in situ methodology was used to obtain information about the ionic species that could be involved in the main chemical reactions of weathering. Ions scatter plots were used to analyze the weathering process. X ray diffraction and electron microscopy were used to identify the main weathering products. The results found in this study could help to establish alternatives for the intervention and conservation of these structures.

## MATERIALS AND METHODS

### *Area of study*

The archaeological site is located in the jungle of Oxpemul in the middle of the Calakmul biosphere reserve in the state of Campeche, Mexico (inset Fig. 1a). This site, minimally modified by anthropic activity (Folan *et al.*, 1995), has a warm sub-humid climate with rainy season in summer ( $A_{w2}$ ). The average annual precipitation reported for the site is 1,076.2 mm, with an average temperature of 24.6 °C and a relative humidity of 80% (Martínez and Galindo-Leal, 2017).

Oxpemul has a total of 21 stelae and 18 altars made with limestone. These structures are distributed in two groups, the northern group and the southern group (Fig. 1a). The surface of these stelae contains human figures and hieroglyphs inscriptions about Mayan deities and the lineages of governors as well as information about the relationships of this archeological site with other power centers of the Mayan lowlands, such as Calakmul and Tikal

(Hermiyanty, Wandira Ayu Bertin, 2017)(Hist and Antropol, 2010). This study was carried out in four selected stelae from the archaeological site of Oxpemul. The stelae studied were the number IV and V of the northern group and the stelae XVIII and XIX of the southern group (Fig. 1b-d). Sampling seasons were carried out every third month for a period of two years.

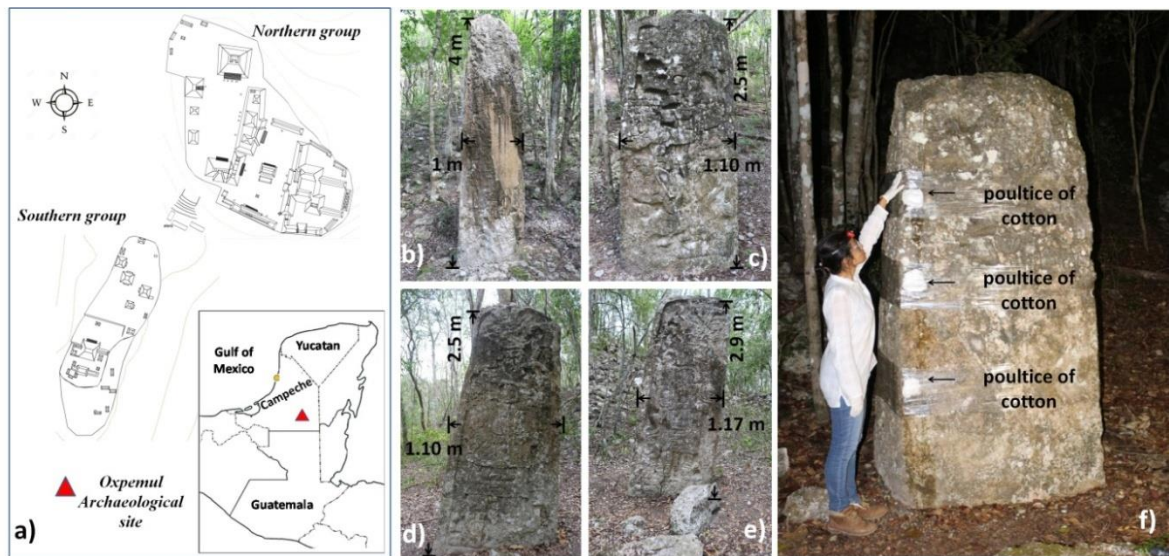


Figure 1. a) Topographic image of the north and south groups in the archaeological site of Oxpemul. Inset, Location of Oxpemul in the state of Campeche, México, (modified of Folan *et al.*, 2009). b) stela IV and c) stela V of the northern group; d) stela XVIII and e) stela XIX of the southern group. f) image that illustrates the poultices of cotton placed on the stela V.

#### *Procedure for the extraction of ions.*

A non destructive in situ methodology for the extraction of ions was designed according to the limited conditions of the site. It consisted of the use of poultices of cotton saturated with deionized water on the surface of each stela (Vergès-Belmin and Labouré, 2007; Vergès-Belmin, Heritage and Bourgès, 2011; Voronina *et al.*, 2013). The poultices of cotton were

adhered on the surface of the stela and covered by plastic in order to avoid water evaporation and to promote the ions migration (Fig. 1f). In addition, the poultices of cotton were placed at low, medium and high height on the front and back faces of the stelae for 12 hours. The soluble ions were extracted from the poultices of cotton by using sonication with deionized water (0.8  $\mu$ S) in an ultrasonic bath (Cole-Parmer, 08895-38). Six cycles of sonication of 15 minutes each were carried out. The extracts were filtered through a cellulose filtration membrane (0.2  $\mu$ m, Millipore) to obtain an ionic solution of 500 ml.

#### *Ion Chromatographic analysis*

The ionic analysis was carried out according to EPA Method 300.1 (US-EPA, 1997) based on ion chromatography by high performance liquid chromatography (HPLC). 20  $\mu$ L of each ionic solution were placed into the chromatographic system (Metrohm 850 Professional). A mobile phase with a flow of 0.7 mL/min was used. Each ion was identified based on its retention time. Ions concentration were quantified using the external standard method (0.05–10 ppm). All standards were chromatographic grades (High-purity standards HPS), certified and traceable by NIST. The ionic species quantified were the anions: fluoride ( $F^-$ ), chloride ( $Cl^-$ ), nitrite ( $NO_2^-$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), sulfate ( $SO_4^{2-}$ ); and the cations: sodium ( $Na^+$ ), ammonium ( $NH_4^+$ ), potassium ( $K^+$ ), magnesium ( $Mg^{2+}$ ) and calcium ( $Ca^{2+}$ ).

#### *Mineralogical and physical analysis*

These stelae are part of the Mexican cultural heritage with a high historical value. Therefore, it was allowed only remove three small weathering products formed on surface of the stela number XVIII following the protocols of the conservation authorities. These weathering products were analyzed by X-Ray diffraction (Cu source,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) with a D8 Advanced Bruker diffractometer operated at 40kV and 40mA in the  $2\theta$  range from 10 to 110 degrees,

using theta-theta scan mode and a LINXEYE silicon detector. The identification of the mineral phases was carried out with the DIFFRACC EVA software.

The physical characterization of crystals found in the weathering products were carried out by an Electron Scanning Microscope (FlexSEM 1000, Hitachi), operated to 20kV in Backscattered Electron (BSE) mode at 30 Pa. The samples were previously coated with gold by sputtering, before SEM analysis.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of ion chromatography revealed the presence of high average concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  in the four stelae. In addition, it was found the presence  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions in lower concentration (Table 1). The high concentration of  $\text{HCO}_3^-$  ions could suggest a high degree of dissolution of carbonates in the stelae.

Table 1. Average concentrations of ionic species (meq/L) extracted on the surface of the stelae.

| Front face | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{HCO}_3^-$ |
|------------|------------------|--------------|------------------|---------------|---------------|--------------------|-----------------|------------------|
| IV         | 0.101            | 0.047        | 0.024            | 0.014         | 0.077         | 0.064              | 0.015           | 1.808            |
| V          | 0.073            | 0.019        | 0.018            | 0.036         | 0.046         | 0.026              | 0.011           | 1.130            |
| XVIII      | 0.081            | 0.017        | 0.025            | 0.042         | 0.061         | 0.026              | 0.006           | 1.453            |
| XIX        | 0.1310           | 0.0422       | 0.0307           | 0.0391        | 0.0855        | 0.0324             | 0.0115          | 2.2534           |
| Back face  | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{HCO}_3^-$ |

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| IV    | 0.110 | 0.014 | 0.026 | 0.005 | 0.015 | 0.053 | 0.003 | 1.634 |
| V     | 0.052 | 0.020 | 0.015 | 0.033 | 0.043 | 0.030 | 0.004 | 1.064 |
| XVIII | 0.081 | 0.019 | 0.028 | 0.051 | 0.046 | 0.022 | 0.004 | 1.471 |
| XIX   | 0.067 | 0.018 | 0.017 | 0.032 | 0.041 | 0.013 | 0.005 | 1.077 |

The scatter plots generated from the ionic concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  were used to establish the main sources and processes of weathering that occur in the stela. The scatter in the  $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$  ratio for the front and back faces of the four stela were found to be above the theoretical 1:1 line and with a tendency towards the ions of  $\text{Ca}^{2+}$  (Fig. 2). However, some few samples fell on the theoretical 1:1 line. A tendency on the theoretical 1:1 line in the  $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$  ratio is associated to the dissolution of the mineral phases of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) (Ta *et al.*, 2019). In addition, a tendency in the  $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$  ratio above the theoretical 1:1 line has been associated to the weathering of mineral phases of calcium, such as calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (Wu *et al.*, 2014). Mineralogical analyses carried out on three products of weathering of the stela number XVIII revealed the presence of diffraction patterns corresponding to the phases of calcite and dolomite (Table 2). Therefore, the trend found in the  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  ratio, the absence of gypsum and anhydrite and the presence of calcite and dolomite found by XRD, as well as the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  found by ion chromatography, suggest that the weathering in the front and back faces of the four stela mainly occurs by the dissolution of carbonates, such as calcite and dolomite.

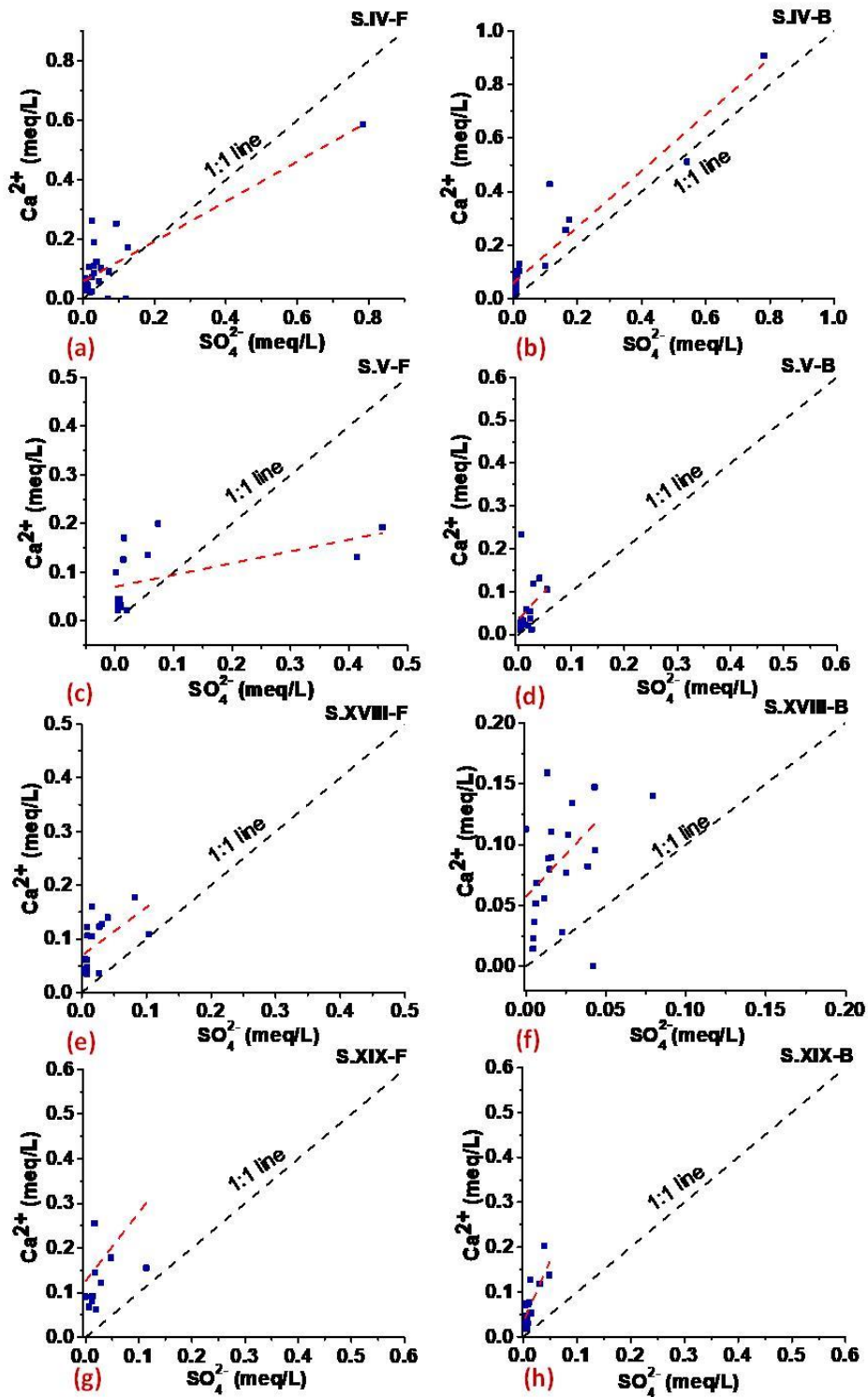


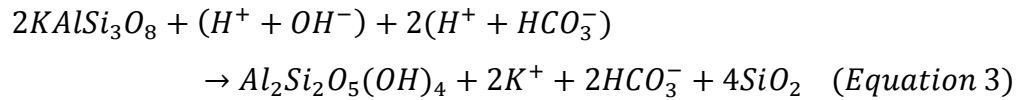
Figure 2. Scatter plots for the  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  ratio found in the front (a, c, e, g) and back (b, d, f, h) faces of the stelae IV (a, b), V (c, d), XVIII (e, f) and XIX (g, h).

Table 2. Mineral phases identified by XRD in three samples of weathering products of the stela XVIII.

| Mineral Phase | Calcite<br>CaCO <sub>3</sub> | Quartz<br>SiO <sub>2</sub> | Dolomite<br>CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Whewellite<br>CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O | Weddellite<br>CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O | Montmorillonite<br>(Na,Ca) <sub>0.33</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O |
|---------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sample 1      | X                            | X                          |                                                 | X                                                               | X                                                                | X                                                                                                                                      |
| Sample 2      | X                            | X                          | X                                               |                                                                 |                                                                  |                                                                                                                                        |
| Sample 3      | X                            | X                          | X                                               |                                                                 | X                                                                |                                                                                                                                        |

The scatter of the samples in the  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / HCO_3^-$  ratio showed a horizontal trend below the theoretical 1:1 line towards the  $HCO_3^-$  ions in both sides of the four stelae (Fig. 3). According to Noah Kyame, a horizontal trend towards the  $HCO_3^-$  in the  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / HCO_3^-$  ratio indicates that the contribution of  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  and  $HCO_3^-$  comes from various sources (Asare-Donkor, Oforu and Adimado, 2018). In addition, the depletion of ions  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  and the excess of  $HCO_3^-$  ions in the  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / HCO_3^-$  ratio are associated to the dissolution of mineral phases of carbonates (Zhang *et al.*, 2015)(Woldemariyam and Ayenew, 2016)(Subramani, Rajmohan and Elango, 2010)(Sonkamble *et al.*, 2012), which is according with the trend found in the  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$  ratio. On the other hand, the depletion of  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  observed in the scatter plots as well as the presence of  $Na^+$  and  $K^+$  ions found in the samples (Table 1) suggest that occur processes of cation exchange between  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  ions and the ions of  $Na^+$  and  $K^+$ (Wu *et al.*, 2014; Asare-Donkor, Oforu and Adimado, 2018)(El Yaouti *et al.*, 2009)(Barzegar *et al.*, 2017). Cation exchange reactions mainly affect to silicon minerals, causing the hydrolysis of silicates. During the hydrolysis reaction, the

bond between the aluminium and the silicate group breaks (Palmas *et al.*, 2014) and causes the solubilization of feldspars to form clay material (Equation 3). Silicate hydrolysis begins at acidic pHs and it produces kaolinite ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ); however, clays such as montmorillonite are formed when the dissolution in the rock becomes alkaline, due to the presence of ions such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ , (Gomez and Turrero, 1994).



The presence of montmorillonite found by XRD is according with the trend found in the  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$  ratio and it again suggests that silicate hydrolysis reactions occur in the rock by cation exchange reactions. A domain of silicate hydrolysis over the dissolution of carbonates has been observed when there is an excess of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the ratio  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$  (Vasu *et al.*, 2017). Therefore, the excess of  $\text{HCO}_3^-$  in the  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$  ratio suggests again that the dissolution of dolomite and calcite (identified by X-ray diffraction) are the main weathering processes that occur in the four stelae.

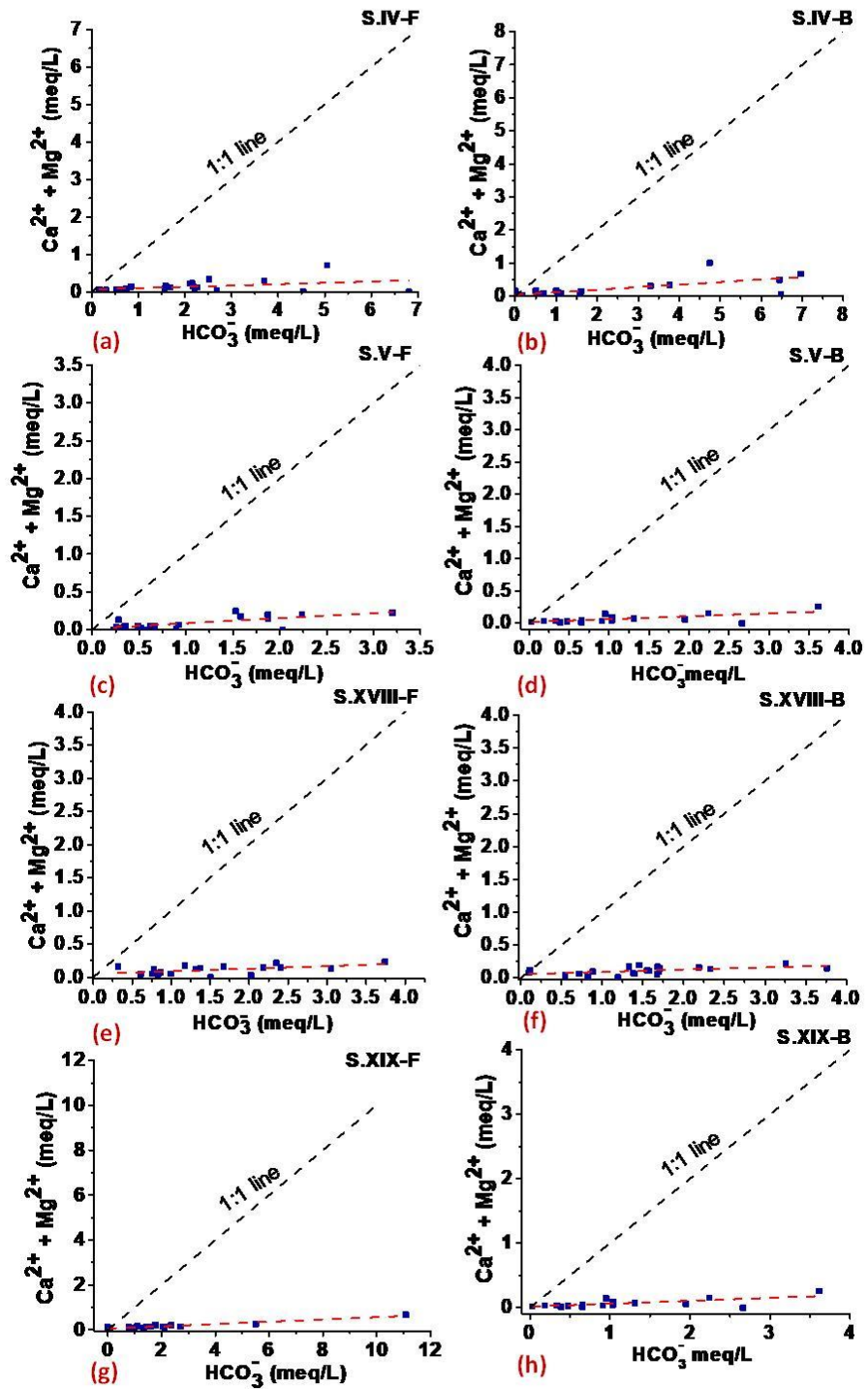
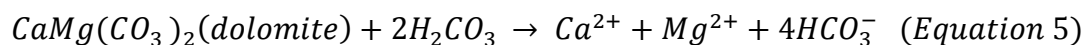
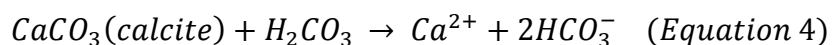


Figure 3. Scatter plots for the  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$  ratio found in the front (a, c, e, g) and back (b, d, f, h) faces of the stelae IV (a, b), V (c, d), XVIII (e, f) and XIX (g, h).

The  $\text{Ca}^{2+} / \text{HCO}_3^-$  ratio showed a trend below the theoretical 1:1 line towards  $\text{HCO}_3^-$  (Fig. 4). This trend was observed in both sides of the four stelae. This trend is similar to that observed in the  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$  ratio and suggests again that the dissolution of minerals of carbonates is occurring. (Woldemariyam and Ayenew, 2016)(Asare-Donkor, Ofofu and Adimado, 2018). In addition, this trend suggests again that the phases of calcite and dolomite (Appelo and Postma, 2005)(Sánchez-Ahuactzin *et al.*, 2018)(Asare-Donkor, Ofofu and Adimado, 2018) are the main sources of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions. The carbonation reaction of limestone begins by a hydration process. In this reaction, atmospheric  $\text{CO}_2$  and water molecules react to form carbonic acid ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) in the pores of rock (Palmas *et al.*, 2014)(Gomez and Turrero, 1994). This acidic solution is able to dissolve the mineral phases present in the rock and form  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions, where the  $\text{HCO}_3^-$  anion is more soluble in an aqueous medium compared to the calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) crystals (Harris, 2001)(Johnson *et al.*, 1996). Therefore, the dissolution process of carbonates found in the ratios of  $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+} / \text{HCO}_3^-$  and the phases identified by XRD suggest that the weathering occurs by continuous cycles of hydration and drying, which are favored by environmental conditions of the jungle of Oxpepul. These cycles of hydration and drying could be causing the dissolution of the calcite and dolomite (Equation 4 and 5). Consequently, this could be allowing the formation and re-crystallization of soluble salts on the surface of stone (Zehnder and Arnold, 1989), which in turn could be causing the a decrease in mechanical properties and the loss of material with historical information.



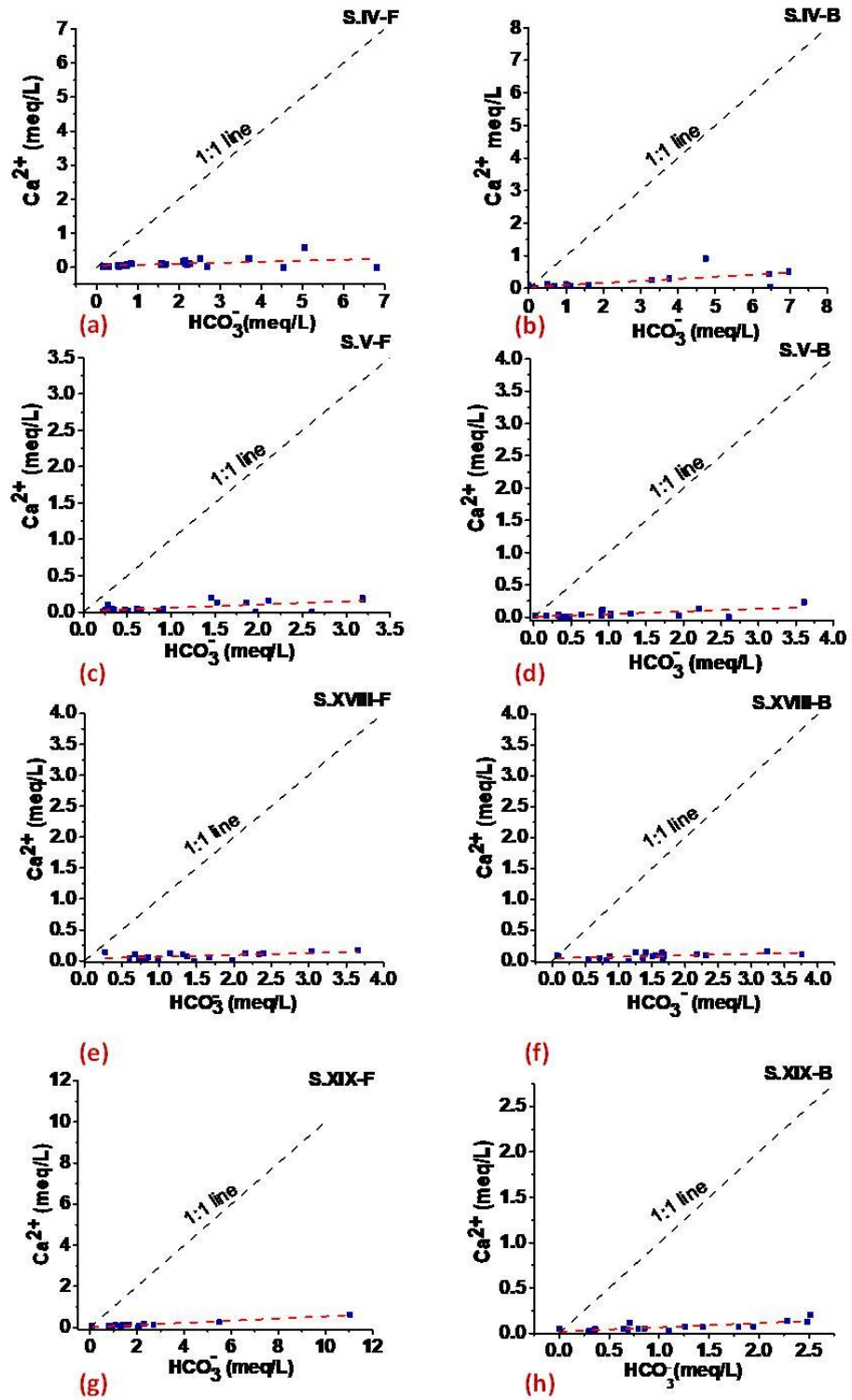


Figure 4. Scatter plots for the  $\text{Ca}^{2+} / \text{HCO}_3^-$  ratio found in the front (a, c, e, g) and back (b, d, f, h) faces of the stelae IV (a, b), V (c, d), XVIII (e, f) and XIX (g, h).

On the other hand, the main source of CO<sub>2</sub> for the production of carbonic acid could be associated with the warm sub-humid microenvironment of the jungle of Oxpemul. However, the CO<sub>2</sub> generated by the process of breathing of microorganisms formed on the surface of the stelae (Fig. 5a) could also be contributing to the formation of carbonic acid (Alfonso, 2016) and therefore to the carbonation of the rock. Microorganisms excrete organic acids by metabolic reactions, such as oxalic acid (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), citric acid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), gluconic acid (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>), glyoxylic acid (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and oxaloacetic acid (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>) (Braams, 1992). These acids are able to form organometallic complexes by chelation of cations (Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), which lead to the dissolution of mineral compounds in the rock (Castro and López, 2013)(de Turris *et al.*, 2013). Lichenic mycobionts are the main species of microorganisms that cause biodeterioration in limestone. (Alfonso, 2016) These type of microorganisms cause a chemical alteration in limestone due to the secretion of oxalic acid (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), which reacts with CaCO<sub>3</sub> to form mineral phases of calcium oxalates, such as whewellite (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) and weddellite (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) (Doherty *et al.*, 2007)(González-Gómez *et al.*, 2018).

The results of electron microscopy carried out on the weathering products removed of the stela XVIII revealed the presence of idiomorphic crystals characteristic of calcium oxalates (González-Gómez *et al.*, 2018)(Morón-Rios *et al.*, 2017) formed on a dense layer of biofilm (Fig. 5b and 5c). The presence of these oxalate salts was confirmed by X-ray diffraction (Table 2), where the mineral phases of whewellite (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) and weddellite (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) were found. These results suggest that there is also a significant influence of microorganisms in the weathering processes of the stelae, through chemical reactions of dissolution of mineral phases with acid metabolites.

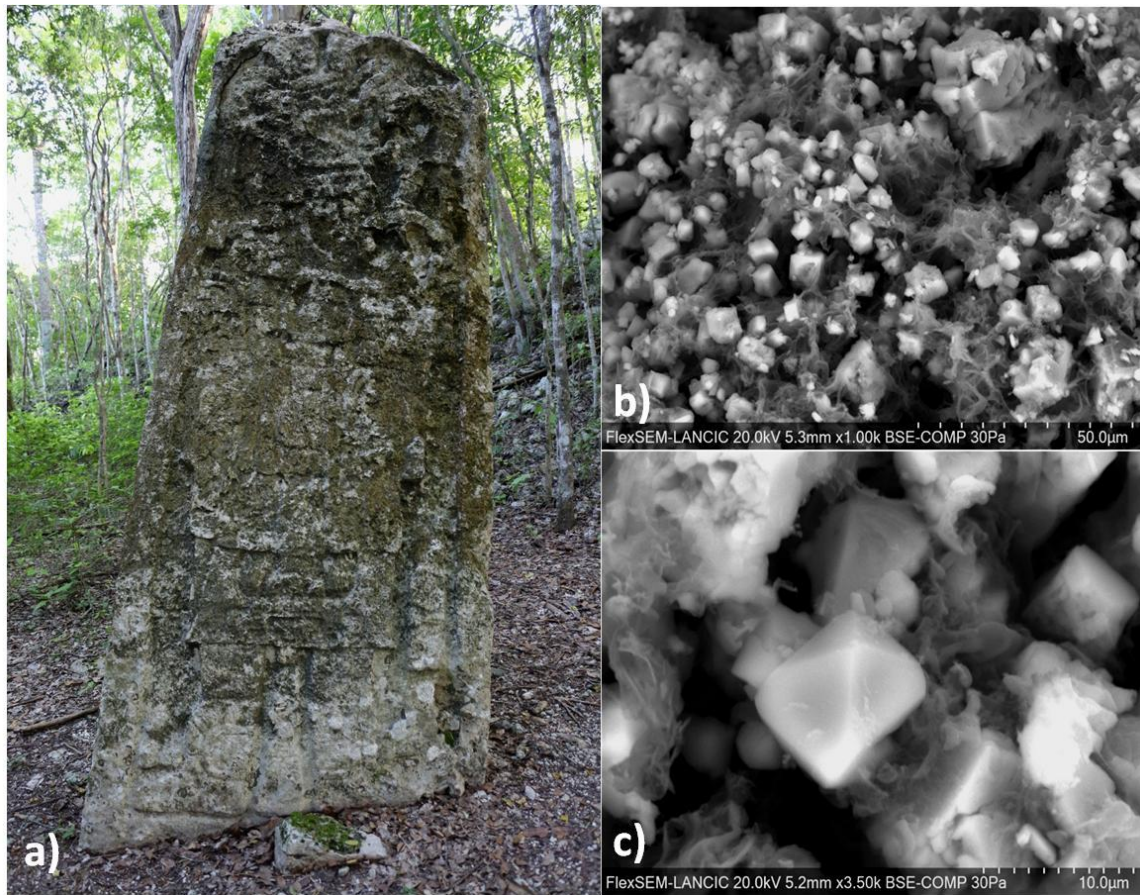


Figure 5. a) Digital photograph of the stela XVIII showing biological matter formed on the front face of the stela b) and c) micrographs of the weathering products of the stela XVIII obtained by electron microscopy.

## CONCLUSIONS

A non-destructive in-situ methodology using poultices of cotton and ion chromatography has been used to the extraction and identification of ions involved in the processes of mineral dissolution that occur in the rock and that cause the weathering of a series of stelae located in the archaeological site of Oxpemul. The analyses of the ratios of  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  and the mineral phases of calcite and dolomite found by XRD in the products of weathering revealed that the dissolution reactions of carbonates are the main chemical reactions involved in the processes of weathering that occur on both faces in all these stelae. The presence of mormorillonite revealed that hydrolysis processes in silicate minerals also is occurring in the stelae. In addition, the presence of mineral phases of Whewellite and Weddellite found by XRD and the presence of oxalate crystals found by electron microscopy revealed the influence of microorganisms on the weathering of the stelae through dissolution reactions of carbonates with the oxalic acid excreted by lichenic organisms. These results providing information that can help to the actions of intervention and /or conservation of these pre-Hispanic vestiges.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors of this research want to express their acknowledgements to the Center of Atmospheric Sciences from UNAM for chromatography analyses, and to the National Laboratory of Sciences for Research and Conservation of Cultural Heritage (LANCIC-CICORR-UACAM) and Network of interdisciplinary studies on the environment and conservation of Mexican heritage for their support. Yolanda Espinosa acknowledges to the program for teaching professional development, for the upper middle type (PRODEP), for the scholarship granted, for the development of this project. In addition, Yolanda Espinosa would like to thank Dr. Ildefonso Pech for his support in the paper discussion.

## REFERENCES

- Alfonso, A. T. (2016) 'Liquenes y rocas como ejemplo de interacción entre subsistemas terrestres', *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 24(2), pp. 143–152.
- Appelo, C. A. J. and Postma, D. (2005) 'Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd', *Ed. Balkema, Rotterdam*.
- Asare-Donkor, N. K., Ofori, J. O. and Adimado, A. A. (2018) 'Hydrochemical characteristics of surface water and ecological risk assessment of sediments from settlements within the Birim River basin in Ghana', *Environmental Systems Research*. SpringerOpen, 7(1), p. 9.
- Barzegar, R., Moghaddam, A. A., Tziritis, E., Fakhri, M. S. and Soltani, S. (2017) 'Identification of hydrogeochemical processes and pollution sources of groundwater resources in the Marand plain, northwest of Iran', *Environmental Earth Sciences*. Springer, 76(7), p. 297.

Braams, J. (1992) *Ecological studies on the fungal microflora inhabiting historical sandstone monuments*.

Bravo-Álvarez, H., Soto-Ayala, R., Sosa-Echeverría, R. and Sánchez-Álvarez, P. (2003) 'Efecto de la lluvia ácida en el material constituyente de los monumentos mayas mexicanos', *Ingeniería. Investigación y Tecnología*, 4.

Castro, R. D. T. and López, A. L. B. (2013) 'Enfoque químico del deterioro y biodeterioro de rocas calcáreas conformantes de monumentos patrimoniales de importancia histórica y cultural', *Revista Luna Azul*. Universidad de Caldas, (36), pp. 247–284.

Doherty, B., Pamplona, M., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A. and Brunetti, B. (2007) 'Durability of the artificial calcium oxalate protective on two Florentine monuments', *Journal of Cultural Heritage*. Elsevier, 8(2), pp. 186–192.

Estrada Medina, H., Jiménez Osornio, J. J., Álvarez-Rivera, O. and Barrientos Medina, R. C. (2019) 'El karst de Yucatán: su origen, morfología y biología', *Acta Universitaria*, 29, pp. 1–18. doi: 10.15174/au.2019.2292.

Folan, W. J., González Heredia, R., Morales López, A., Dominguez Carrasco, M., Zamora Cresencio, P., Barnes, E. B., Robichaux, H., Anaya Hernández, A., Gunn, J. D., Pruett, C. and others (2009) 'Las ruinas de Oxpemul: un sitio fortificado en la frontera entre el Petén campechano y el Río Bec', *Estudios de cultura maya*. UNAM, Instituto de Investigaciones Filológicas, 34, pp. 11–44.

Folan, W. J., Marcus, J., Pincemin, S., Carrasco, M. del R. D., Fletcher, L. and López, A. M. (1995) 'Calakmul: New Data from an Ancient Maya Capital in Campeche, Mexico', *Latin*

*American Antiquity*, 6(4), pp. 310–334.

Gómez-Bolea, A., Llop, E., Ariño, X., Saiz-Jimenez, C., Bonazza, A., Messina, P. and Sabbioni, C. (2012) ‘Mapping the impact of climate change on biomass accumulation on stone’, *Journal of Cultural Heritage*, 13(3), pp. 254–258.

Gomez, P. and Turrero, M. J. (1994) ‘Una revision de los procesos geoquimicos de baja temperatura en la interaccion agua-roca’, *Estudios Geologicos*, 50(5–6), pp. 345–357.

González-Gómez, W. S., Quintana, P., Gómez-Cornelio, S., García-Solis, C., Sierra-Fernandez, A., Ortega-Morales, O. and De la Rosa-García, S. C. (2018) ‘Calcium oxalates in biofilms on limestone walls of Maya buildings in Chichén Itzá, Mexico’, *Environmental Earth Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, 77(6), pp. 1–12.

Grossi, C. M. and Esbert, R. M. (1994) ‘Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliográfica’, *Materiales de Construcción*, 44(235), pp. 15–30.

Harris, B. (2001) *The weathering of limestone and the effect of airborne pollution*.

Hermiyanty, Wandira Ayu Bertin, D. S. (2017) ‘Las Ruinas de Oxpemul, Campeche: su redescubrimiento despues de 70 años en el olvido (1934-2004)’, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 8(9), pp. 1–58.

Hist, I. and Antropol, C. (2010) ‘Centro de Investigaciones Históricas y Sociales ’, *Estudios de Cultura Maya*, XXXVII, pp. 45–64.

Johnson, J. B., Montgomery, M., Thompson, G. E., Wood, G. C., Sage, P. W. and Cooke, M. J. (1996) ‘The influence of combustion-derived pollutants on limestone deterioration: 1. The dry deposition of pollutant gases’, *Corrosion science*. Elsevier, 38(1), pp. 105–131.

Lubelli, B., van Hees, R. P. J., Nijland, T. G. and Bolhuis, J. (2015) 'A new method for making artificially weathered stone specimens for testing of conservation treatments', *Journal of Cultural Heritage*. Elsevier Masson SAS, 16(5), pp. 698–704.

Mainou, L. S. (2012) 'El intemperismo de calizas en monumentos prehispánicos mayas. El caso de la cornisa del edificio 5N2, Río Bec', *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 64(1), pp. 49–60.

Martínez, E. and Galindo-Leal, C. (2017) 'La vegetación de Calakmul, Campeche, México: clasificación, descripción y distribución', *Botanical Sciences*, (71), p. 7.

Maurício, A. M., Pacheco, A. M. G., Brito, P. S. D., Castro, B., Figueiredo, C. and Aires-Barros, L. (2005) 'An ionic conductivity-based methodology for monitoring salt system in monument stones', *Journal of Cultural Heritage*, 6(4), pp. 287–293.

Morón-Rios, A., Gómez-Cornelio, S., Ortega-Morales, B. O., la Rosa-García, S., Partida-Martínez, L. P., Quintana, P., Alayón-Gamboa, J. A., Cappello-García, S. and González-Gómez, S. (2017) 'Interactions between abundant fungal species influence the fungal community assemblage on limestone', *PloS one*. Public Library of Science, 12(12), p. e0188443.

Palmas, L., Canaria, G., Palmas, L. and Canaria, G. (2014) 'Fundamentos conceptuales y didácticos meteorización química', *Meteorización Química*, 2014, pp. 230–238.

Sánchez-Ahuactzin, T., Vieyra, M. R., Ortega-Camacho, D., Escobar-Morales, S. and Terrones, L. M. H. (2018) 'Hydrogeochemical processes and trace elements in sediments at the south-eastern Mexican karst aquifer', *Marine and Freshwater Research*. CSIRO, 70(4),

pp. 513–530.

Sonkamble, S., Sahya, A., Mondal, N. C. and Harikumar, P. (2012) ‘Appraisal and evolution of hydrochemical processes from proximity basalt and granite areas of Deccan Volcanic Province (DVP) in India’, *Journal of hydrology*. Elsevier, 438, pp. 181–193.

Staines, B. de la F. and L. (2001) ‘La Pintura Mural Prehispánica Área Maya Volumen II, Tomo III’, in Leticia Staines (ed.) *La Pintura Mural Prehispánica Área Maya Volumen II, Tomo III*. Primera ed. México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Subramani, T., Rajmohan, N. and Elango, L. (2010) ‘Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India’, *Environmental monitoring and assessment*. Springer, 162(1–4), pp. 123–137.

Ta, M., Zhou, X., Guo, J., Wang, Y., Wang, X. and Xu, Y. (2019) ‘Hydrogeochemical characteristics and formation of the hot springs occurring in the plunging ends of an anticline in Chongqing, Eastern Sichuan Basin, China’, *Environmental Earth Sciences*. Springer, 78(15), p. 468.

de Turris, A., Ocando, L., de Romero, M. F. and Fernández, M. (2013) ‘¿Pueden los Microorganismos Impactar los Materiales de Construcción?: una Revisión’, *Gaceta Técnica*. Decanato de Ingeniería Civil, (10), pp. 23–33.

Vasu, D., Singh, S. K., Tiwary, P., Sahu, N., Ray, S. K., Butte, P. and Duraisami, V. P. (2017) ‘Influence of geochemical processes on hydrochemistry and irrigation suitability of groundwater in part of semi-arid Deccan Plateau, India’, *Applied Water Science*. Springer, 7(7), pp. 3803–3815.

Vergès-Belmin, V., Heritage, A. and Bourgès, A. (2011) 'Powdered cellulose poultices in stone and wall painting conservation-myths and realities', *Studies in conservation*. Taylor & Francis, 56(4), pp. 281–297.

Vergès-Belmin, V. and Labouré, M. (2007) 'Poultices as a way to eliminate the yellowing effect linked to limestone laser cleaning', in *Lasers in the conservation of artworks*. Springer, pp. 115–124.

Videla, H. A., Guiamet, P. S. and de Saravia, S. G. G. (2003) 'Biodeterioro de materiales estructurales de sitios arqueológicos de la civilización maya', *Revista del Museo de la Plata*, (44), pp. 1–11.

Voronina, V., Pel, L., Sawdy, A. and Kopinga, K. (2013) 'The influence of osmotic pressure on poulticing treatments for cultural heritage objects', *Materials and structures*. Springer, 46(1–2), pp. 221–231.

Woldemariyam, F. and Ayenew, T. (2016) 'Identification of hydrogeochemical processes in groundwater of Dawa River basin, southern Ethiopia', *Environmental monitoring and assessment*. Springer, 188(8), p. 481.

Wu, J., Li, P., Qian, H., Duan, Z. and Zhang, X. (2014) 'Using correlation and multivariate statistical analysis to identify hydrogeochemical processes affecting the major ion chemistry of waters: a case study in Laoheba phosphorite mine in Sichuan, China', *Arabian Journal of Geosciences*. Springer, 7(10), pp. 3973–3982.

El Yaouti, F., El Mandour, A., Khattach, D., Benavente, J. and Kaufmann, O. (2009) 'Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): A

geostatistical, geochemical, and tomographic study', *Applied Geochemistry*. Elsevier Ltd, 24(1), pp. 16–31.

Zehnder, K. and Arnold, A. (1989) 'Crystal growth in salt efflorescence', *Journal of crystal growth*. Elsevier, 97(2), pp. 513–521.

Zhang, F., Jin, Z., Yu, J., Zhou, Y. and Zhou, L. (2015) 'Hydrogeochemical processes between surface and groundwaters on the northeastern Chinese Loess Plateau: implications for water chemistry and environmental evolutions in semi-arid regions', *Journal of Geochemical Exploration*. Elsevier, 159, pp. 115–128.

## 10.- DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

Los resultados de la cromatografía iónica aplicada a las muestras de los extractos de las papetas colocadas en las estelas por los dos años de muestreo, permitieron identificar concentraciones de especies iónicas tales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  (Tabla 1 anexos) estos datos fueron tratados y convertidos a meq/L para aplicar una correlación de Pearson y determinar de a las especies iónicas con mayor correlación, y realizar un análisis de dispersión para determinar las reacciones químicas principales que se están llevando a cabo en las estelas IV, V, XVIII y XIX del sitio arqueológico de Oxpemul, (Tabla 2, anexos) estas reacciones parecen estar involucradas en la degradación de los minerales de la roca. Las condiciones ambientales de la selva favorecen los constantes ciclos de hidratación y secado que rigen estos procesos de degradación, lo que lleva a la pérdida de información histórica en los datos epigráficos impresos en la piedra.

En la Figura 2, 3 y 4 (anexos) se exponen los sistemas  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  de las caras frontal y posterior de cada estela, con la finalidad de reflejar el grado de disolución de los carbonatos. La tendencia en las muestras de las relaciones  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  revelaron que el principal proceso de degradación en la roca de las cuatro estelas de Oxpemul está dado por procesos de disolución de carbonatos. Esta tendencia indica que el calcio se está disolviendo de las fases de calcita y dolomita.

El comportamiento de las especies químicas en las estelas con respecto a la línea de ajuste parece indicar enriquecimiento de  $\text{HCO}_3^-$ , esta tendencia sugiere un intercambio directo de cationes, en las especies de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con los iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  que afectan a los minerales de silicatos, provocando reacciones de hidrolisis en la roca de las cuatro estelas.

Por lo que respecta al monitoreo ambiental, la Figura 5 (anexos), muestra las variaciones de la temperatura y humedad relativa en el sitio, se puede observar que existe un comportamiento inverso en los factores, pues mientras aumenta la temperatura la humedad relativa descende, este comportamiento es severo en las temporada de invierno y seca durante el año, este fenómeno permite que los ciclos de humectación y secado se vean presentes de manera constante en la roca, por lo que favorecen a los procesos de degradación

que implican disolución e hidrólisis de los compuestos minerales en la matriz de la roca caliza que conforma la estela.

Por otra parte los resultados de la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  permite observar que existe un incremento de este aerosol en las temporadas de lluvias, huracanes y frentes fríos que van de julio a diciembre (Figura 6 anexos), donde los vientos son el principal medio de transporte para la deposición de este ion en la roca, sin embargo al ser una especie hidroscolia, las constantes lluvias permiten el lavado de este ion entorpeciendo las reacciones químicas que pudieran afectar a la roca, además de que las concentraciones determinadas se consideran bajas.

De igual manera las concentraciones de  $\text{SO}_2$  son bajas, sin embargo se observa un incremento en la gráfica, esto se debe a que en la temporada de lluvia existe un acelerado crecimiento de materia orgánica, por lo que la fuente de  $\text{SO}_2$  deriva de esta. En ese sentido se determina que la presencia de ambas especies es de fuente natural, descartando cualquier proceso de contaminación atmosférica. La termografía digital (Figura 8 anexo), permite observar el comportamiento de la roca ante los procesos de hidratación en las diferentes temporadas del año la temporada de lluvia se observa un proceso de capilaridad de humedad que proviene del suelo y una hidratación dispersa por las precipitaciones pluviales y el crecimiento de biodeterioro que coloniza las irregularidades de la roca, mientras en la época de sequía se observa homogeneidad de humedad en la roca y temperaturas altas, que provocan ciclos de secado muy rápido y cristalización de sales constantes que terminan por erosionar la roca.

De acuerdo a la caracterización de la matriz de la roca mediante ED y FRX, permite observar que el calcio es el elemento mayoritario seguido por elementos de naturaleza terrígena como el aluminio, silicio, azufre, hierro, magnesio y estroncio (Figura 11 y 12 anexos).

La técnica de luminiscencia permite observar las áreas colonizadas por materia orgánica que tiene la capacidad de absorber la luz UV y generar bioluminiscencia, de acuerdo a estos patrones, se realizó la selección de diferente tono de bioluminiscencia, muestreando las diversas biocostras (Figura 14 anexos), obteniendo en los análisis de microbiología para la identificación especies relacionadas con los productos de degradación 8 tipo de cepa fúngicas y la identificación de: *Criптоthecia* sp. *Trentepohlia* sp, *Lecanographa* sp, Afin *Lecanora*,

*Criптоthecia* sp, Afin *Aspicilia*, *Rhizocarpon* sp, *Rhizocarpon* sp, *Criптоthecia* sp, *Lepraria* sp, Afin *Diploschistes*, *Lithothelium*, *Rhizocarpon* sp (Tabla 3 anexos), especies relacionadas con la formación de oxalatos de calcio característicos de la actividad metabólica de los microorganismos con el carbonato de calcio de la roca caliza.

Por su parte las frecuencias de vibración identificadas el FTIR, confirman enlaces funcionales correspondientes a compuestos originarios de la naturaleza de la roca, así como también, compuestos asociados a los productos formados por la degradación del material, entre los cuales fueron identificados: la calcita producto de la disolución de la roca como consecuencia de la humedad relativa con el CO<sub>2</sub> ambiental, wevelita, weddelita asociadas a la actividad metabólica de los microorganismos, así como también compuestos de procesos de hidrólisis como la caolinita, que se relaciona con la formación de arcillas como la montmorillonita observada en el análisis DRX (Figura 21, anexos).

La difracción de rayos X, determino al carbonato de calcio (calcita), como fase mineral principal, dolomita y aragonita, seguida por pequeñas cantidades de yeso y cuarzo (Figuras 22 y 23 anexos)

Por otra parte este análisis confirmo la presencia de productos de neoformación en las costras de líquenes verdes retirados en las cuatro estelas wevellita y weddellita, conocidos como oxalatos de calcio formados por la reacción del ácido oxálico excretado por los microorganismos y la fase de carbonato de calcio de la roca (Figuras 24 y 25) anexos.

## 11.- CONCLUSIONES

La metodología diseñada en este trabajo, basada en un conjunto de técnicas analíticas, adaptadas para el estudio de cuatro estelas del sitio arqueológico de Oxpemul, Campeche, ha demostrado ser útil para obtener información, sobre los principales factores ambientales que inciden en la degradación que sufre la roca de las estelas en este sitio.

El monitoreo de variables ambientales sugirió una relación inversa en la temperatura y humedad relativa en el sitio; esta condición, rige los ciclos de humectación y secado en la roca de las estelas de Oxpemul, volviendo a las piezas susceptible a procesos de degradación. Las bajas concentraciones de contaminantes atmosféricos ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_2^-$ ), sugieren que los procesos de degradación existentes en las estelas de Oxpemul ocurren de forma natural.

El análisis de imágenes térmico, ha demostrado ser una estrategia que permite determinar variaciones en los perfiles de humedad a lo largo del tiempo; estas variaciones parecen relacionarse con la aparición de áreas con productos de neoformación y de crecimiento microbiano, los cuales están relacionados con los patrones de deterioro en las estelas. Los microorganismos que se encuentran sobre las estelas han revelado patrones luminiscentes al interactuar con la luz UV.

Altos contenidos de Carbono, así como la presencia de cristales de oxalatos de calcio observados durante el análisis físico y químico elemental mediante SEM/EDS han demostrado estar relacionados con la intensa actividad microbiana sobre la superficie de las estelas. El análisis mineralógico, DRX y FTIR, indica que la fase de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) es la fase predominante en la matriz de la roca; además, se ha encontrado al yeso, wevellita y wedellita como los principales productos de neoformación, los cuales están relacionados con la degradación fisicoquímica y la actividad microbiana en las estelas.

Los resultados de la cromatografía iónica, permitieron obtener información de los iones asociados a los procesos activos de disolución de la matriz pétreo y de las sales recristalizadas en las estelas.

El análisis de dispersión aplicado a las especies iónicas determinó a las reacciones de disolución de carbonatos como los principales mecanismos de degradación en los minerales de la roca. Las relaciones  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{HCO}_3^-$  sugieren que los principales procesos de degradación se están llevando a cabo en los minerales de calcita y dolomita de la matriz rocosa. Por otra parte se reveló que existe un intercambio catiónico entre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con los iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  favoreciendo reacciones de hidrólisis que afectan a los minerales de silicatos, provocando la formación de material arcilloso como la caolinita observada en FTIR y montmorillonita en DRX .

Finalmente es conveniente resaltar el enorme reto que enfrenta nuestro país, para desarrollar estrategias de rescate y conservación del patrimonio construido en diversas zonas, pero sobre todo en zonas tropicales como Oxpeul en Campeche, debido a la diversidad de fenómenos ambientales que ocurren. En este sentido las estrategias y herramientas de trabajo aquí presentadas pueden ser incluidas en futuros protocolos de medición, para estudiar los procesos de degradación ambiental que impactan en estas piezas y poder emplear adecuados procesos de intervención, para lograr una mejor conservación y preservación de estos vestigios históricos.

## 10.- REFERENCIAS

- Alonso, F.J.; Ordaz, J.; Valdeón, L. y Esbert, R.M. (1987).- "Revisión crítica del ensayo de cristalización de sales". *Materiales de Construcción*, Vol. 37, nº 206, pp. 53-60.
- Alonso, F. J., Esbert, R. M., Ordaz, J., Vázquez, P. (2006). Analysis of stone material damages in buildings. *Recopar*,3, 23 - 32.
- Amoroso, G.G., Fassina, V. (1983). Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection. *Material Science Monograph*, 11, 453.
- Arnaiz, M., Martín, A. (1977). Alteración de materiales pétreos de obras monumentales, acción de la contaminación ambiental. Informe del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento (CSIC). N. 340, p 57
- Arnold, A. y Zehnder, K. (1989)."Salt weathering on monuments". *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Bari, pp. 31-58.
- Baedecker, P.A., Reddy, M. M. (1992) Effect of acidic deposition on the erosion of carbonate stone experimental result from the U.S. national acid precipitation assessment program (NAPAP). *Atmospheric Environment* 26 (2), 147-158.
- Bravo, A.H., Saavedra, M.I.R., Sanchez, P.A., Torres, R.J., Granada, L.M.M. (2000). Chemical composition of precipitation in a mexican maya region, *Atmospheric Environmental*. 34, 1197-1204.
- Bravo, A. H., Soto, R., Sosa, R., Sanchez, P. (2003). Efectos de la lluvia acida en el material constituyente de monumentos mayas mexicanos. *Ingeniería Investigación y Tecnología* 195205.
- Beck, K., y Al-Mukhtar, M. (2008). Formulation and characterization of an appropriate limebased mortar for use with a porous limestone. *Enviro Geol.* 56, 715-727.
- Borgia, G. C., Camaiti, M., Cerri, F., Fantazzini, P. y Piacenti, F. (2000). Study of water penetration in rock materials by NMR tomography: hydrophobic treatment effects. *Journal of cultural heritage*, 1, 128.

Camuffo, D., Del Monte, M., Sabbioni, C., Vittori, O. (1982). Wetting, deterioration, and visual features of Stone surfaces in an urban area. *Atmospheric Environment*, 16 (9), 2253-2259.

Carrasco-Vargas, R. (2004). Arquitectura y ritos funerarios mayas. *Arqueología Mexicana*. Edición especial 16. 14-17

Castro, Mora, J. (2002) Monografía geológica minera del estado de Campeche. Consejo de Recursos Minerales, Gerencia de Asistencia a la Minería.

Cataldo, R., De Donno, A., De Nunzio, G., Leucci, G., Nuzzo, L. y Siviero, S. (2005). Integrated methods for analysis of deterioration of cultural heritage: The Crypt of “Cattedrale di Otranto”. *Journal of Cultural Heritage*, 6, 31.

Chabas, A., Jeannette, D. (2001). Weathering of marbles and granites in marine environment: petrophysical properties and special role of atmospheric salts. *Environmental Geology*, 40, 359-368.

Criado-Boadó, F. (2008). Las humanidades en la actualidad. El patrimonio como ejemplo. En: *La investigación sobre el patrimonio cultural*. Saiz-Jimenez y Rogerio Candelera Eds. Red Temática CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural. 1-14.

Castro-Mora, Camara, B., De los Rios A., Urizal, Alvarez, M., Varas, M.J., Fort, R., Ascaso, C. (2011). Characterizing the Microbial Colonization of Dolostone Quarry: Implication for Stones Biodeterioration and Response to Biocide Treatments. *Environmental microbiology*.

Ché, I., Reyes, J., Pérez, T., Corvo, F. (2013). Uso de una cámara de ensayos acelerados para el estudio de la degradación de materiales en: *Patrimonio Cultural y Natural. Experiencias mexicanas en torno a su protección y su manejo*”. *Red Patrimonio, Revista Digital de Estudios en Patrimonio Cultural*. Nueva Época. Volumen I, Número 1. 1-13. El Colegio de ICOMOS-ISCC glosario en línea. (2008). <http://IrmH-ext.fr/icomos/consult/index.htm>.

Martín, L. (1992). Diagnóstico sobre el estado de alteración de los materiales pétreos de la catedral de granada. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Michoacán, A.C Universidad Autónoma de Campeche. México.  
www.colmich.edu.mx/red.ntal

Crispim, C.A. y Gaylarde, C.C. (2004). Cyanobacteria and Biodeterioration of Cultural Heritage: A Review. *Microbial Ecology*. 49 1-9

Delaleux, F., Cardell Fernandez, C., Torfs, K., Vleugels, G., Van Grieken, R. (2002). Damage functions and mechanism equations derived from limestone wathering in field exposure. *Water Air and Soil Pollution*. 139, 75-94.

Domínguez, M.R., Puc, L.de C., Folan, W. J., (2011). Oxpemul, Campeche: Un acercamiento a la temporalidad de su asentamiento. *Estudios de la cultura Maya*. Vol. XXXVII. ISSN: 0185-2574. Universidad nacional autónoma de México. Pp. 45-63

Escamilla Pérez, R. G. (2010). "Identificación de microorganismos relacionados con el Biodeterioro del baluarte de San Carlos, de la ciudad de San Francisco de Campeche, México." Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Campeche.

Escamilla Pérez, G., Reyes Trujeque, J. Pérez López, T., Monteón Padilla, V., López Alcantara, R. (2012). Identification of Microorganisms associated to the biodegradation of Historic Masonry Structure in San Francisco de Campeche City. México. (2012). In: *Cultural Heritage and Archaeological Issues in Materials Science*. MRS Symposium Proceedings. Volume 1374. José Luis Ruvalcaba Sil, Javier Reyes Trujeque, Adrián Velázquez Castro, Manuel Espinosa Pesqueira Eds. Cambridge University Press.

Espinosa-Morales, Y., Reyes-Trujeque, J., Arano, D., Domínguez Carrazco, R., Ruvalcaba Sil, J. L. Quintana Owen P. (2014), Deterioration of prehispanic stucco masks from the archaeological Mayan Site of Edzná, Campeche, Mexico. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1628, 207-216. Materials Research Society.

Espinosa-Morales, Y., Reyes, J., Arano, D., Domínguez, M. R., Rubalcava, J. L., BartoloPérez, P. (2013). Microscopic study of prehispanic stucco from the Maya City of Edzná, Campeche, México. *Acta Microscópica*. Vol.22 (4).

Espinosa, Y. (2013). Análisis del deterioro por cristalización de sales de materiales constituyentes de los mascarones de estuco policromado de la zona arqueológica de Edzna, Campeche. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Campeche. Centro de Investigación en Corrosión.

Elfving, P. The initial steps in the air pollution induced deterioration of calcareous stone. (1995). R. Pancella, Ed. *Proceeding of the 1995 LCP congress*.

Falcon, A.T. (2001). El patrimonio arqueológico de Campeche. Estudios de las pinturas murales de Ichmac, Xuelen y Chelemi. *La Pintura Mural Prehispanica en México. II área Maya. Tomo III*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones Estéticas.

Ferreti M. (2000). X-ray Fluorescence Applications for the study and conservation of Cultural Heritage. *Radiation in Art and Archaeometry*, Creagh D.C. and Bradley D.A. eds; Elsevier, Amsterdam 2000, p. 285-296

Fristsch, H.; Schamberg, E.; Pozzi, E. (1988). "Protezione dei materiali lapidei dal danneggiamento causato dai sali". *Recuperare*. Anno 7, n° 35. Edit. Peg. Propaganda Edit Grafica (Milán) pp. 331-335.

Flores, M., Lorenzo, J. y Gómez-Alarcón, G., (1997). Algae and bacteria on historic monuments at Alcalá de Henares, Spain. *International biodeterioration and biodegradation*, 40, 244.

Fort-González, R. (2009). La piedra natural y su presencia en el patrimonio histórico. *Fundamentos conceptuales y didácticos. Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*. 17, 16-25  
Gobbi, G., Sabrioni, C., Zappia, G. (1998), Sulphite quantification on Damaged Stone and mortars *Atmospheric Environment*, 32 (4), 783-789.

Grossi, C. M., Esbert, R. M., Diaz Pasche, F., Alonzo, F. J. (2003). Soiling of building Stone in urban environments. *Building and Environment*, 38, 147-159.

Hermosín, B. (1995). Efectos de la contaminación urbana sobre el patrimonio histórico. Deposición de compuestos orgánicos y formación de costras sulfatadas. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, España.

Jurado V., Miller, A. Z., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente D., Rogerio-Candelera, J. Reyes, J., Cañaveras, J. C., Sanchez-Moral, S., Saiz-Jimenez, C. (2014). Recolonization of mortars by endolithic organisms on the walls of San Roque church in Campeche (Mexico): A case of tertiary bioreceptivity. *Building and Construction Materials*. 53, 338-359.

Kucera, V., Tidblad, J., Kreislova, K., Knotkova, D., Faller, D., Snethlage, Yates, T., Henrik, J. (2007). UN/ECE ICP Materials Dose-reponse Functions for the multi-pollutant Situation. Springer Netherlands. 249-258.

Mauricio, A., Pacheco, A., Brito, P., Castro, B., Figueredo, C. y Aires-Barros, I. (2005). An ionic conductivity-based methodology for monitoring salt systems in monuments stones. *Journal of Cultural Heritage*.

Mateini, M. Moles, A. (2001). Fluorescencia de Rayos X. *Ciencia en Restauración: Método de Investigación*, Cap. 13 ed. Nerea Junta de Andalucía Consejería de Cultura y APH, Sevilla, 2001, pag 133-145.

Nalda, E., Balanzario, S. (2005). Kohunlich y Dzibanché los últimos años de investigación. *Arqueología Mexicana*. 42-47.

Lazzarini, L. y Laurenzi-Tabasso, M. (1986).- "II Restauro della pietra". CEDAM. Edit. Dott. Antonio Milani, Padova, 320 p.

Llull, J., (2005), Evolución del concepto y de la significación social del patrimonio cultural. *Escuela Universitaria "Cardenal Cisneros" Universidad de Alcalá*. 1-130.

Papida, S., Murphy, W. y May, E. (2000). Enhancement of physical weathering of building stones by microbial populations. *International biodeterioration and degradation*, 46, 305, 306.

Pérez Bernal, J. y Bello López, M. (2000). The fractal dimension of stone pore surface as weathering descriptor. *Applied surface science*, 161, 47.

Reddy, M. M. (1988). Acid rain damage to carbonate stone. A quantitative assessment based on the aqueous geochemistry on rainfall runoff from stone. *Earth Surface Processes and Landforms*, 13, pp. 335-354.

Reyes, J., Torres, F. Ché I., Corvo, F., Pérez, T., Bravo, H. Sánchez, P., Aguilar, D., Quintana, P. (2010). Dissolution of traditional mortars under artificial rain conditions: a laboratory test. *Proceeding of the 2<sup>nd</sup> Latin-Américan sposium on physical and chemical methods in archaeology, art, and cultural heritage conservation and archaeological and arts issues in materials science.-IMRC 2009. México.*

Reyes, J., Silva, I., Pérez, T., Corvo, F., Martínez, W., Alonso, E. M. y Quintana, P. (2012). El deterioro del Baluarte de San Pedro, un estudio de caso. *Revista ALCONPAT*, 2 (3), 170 – 184.

Riganti, V., Spechiarello, M., Rosseti, R., Tortelli, M., Vaniela, F., Zezza, U. (1991). Air pollution and microclimate influences on Stone decay of monuments in urban and extra urban areas (pavia, Lombardy, Italy). *Conservation of stone and other materials*, 1, 197203.

Rodríguez, O. (2000). La plaza de Calakmul. *Arqueología Mexicana*. 22-27

Schaffer, R.J. The weathering of natural building stones. *Publ. His Majesty's Stationery Office, London*, 149-150.

Sebastián, E., Cultrone, G., Benavente, D., Fernández Linares, L., Elert, K. y Rodríguez-Navarro, C. (2008). Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *Journal of cultural heritage*, 9, 73

Silva-León, I., Reyes, J., Pérez, T., Alonso, E., Bartolo-Pérez, P. (2015). Stratygraphyc Analysis of Weathering Cursts from the Historic Bastion of San Pedro, Camnpech (XVIII Century). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1628, (233-240). *Materials Research Society*.

Silva-León Isabel. (2016), El procesamiento de imágenes y la sistematización de datos como herramientas para la determinación del grado de deterioro en edificios históricos de San Francisco de Campeche. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma de Campeche.

Spraj, I., Folam, W., Gonzalez, R. (2005). Las ruinas de Oxpepul Campeche: su redescubrimiento después de 70 años en el olvido (1934-2004). Los investigadores de la cultura maya 13. Tomo I. Universidad Autónoma de Campeche. ISBN: 968-658541-9, 20-27.

Tittarelli, F., Moriconi, G. y Bonazza, A. (2008). Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to an urban environment. *Journal of Cultural Heritage*, 9, 204.

Valdés, C., Corvo, F., González, E., Pérez, J., Portilla, C., Cuesta, O. (2007), Mecanismo de deterioro de la piedra caliza coralina estructural del Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís y ensayos de productos para su conservación. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 38 (3), 381-388.

Vela, E. (2012). Mundo Maya. *Arqueología Mexicana*. Edición especial 44. 10-85.

Zanardini, E., Abbruscato, P., Ghedini, N., Readini, M. y Sorlini, C. (2000). Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. *International biodeterioration and biodegradation*.

ANEXOS

ESPECIES IÓNICAS

Tabla 1.- Especies iónicas identificadas en las caras frontal y posterior de cada estela mediante HPLC.

| Estela Frontal   | Ca <sup>2+</sup> meq/L | K <sup>+</sup> meq/L | Mg <sup>2+</sup> meq/L | Na <sup>+</sup> meq/L | Cl <sup>-</sup> meq/L | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> meq/L | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/L |
|------------------|------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| IV               | 0.101                  | 0.047                | 0.024                  | 0.014                 | 0.077                 | 0.064                               | 0.015                              | 1.808                               |
| V                | 0.073                  | 0.019                | 0.018                  | 0.036                 | 0.046                 | 0.026                               | 0.011                              | 1.130                               |
| XVIII            | 0.081                  | 0.017                | 0.025                  | 0.042                 | 0.061                 | 0.026                               | 0.006                              | 1.453                               |
| XIX              | 0.1310                 | 0.0422               | 0.0307                 | 0.0391                | 0.0855                | 0.0324                              | 0.0115                             | 2.2534                              |
| Estela posterior | Ca <sup>2+</sup> Meq/L | K <sup>+</sup> Meq/L | Mg <sup>2+</sup> Meq/L | Na <sup>+</sup> Meq/L | Cl <sup>-</sup> Meq/L | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Meq/L | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Meq/L | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Meq/L |
| IV               | 0.110                  | 0.014                | 0.026                  | 0.005                 | 0.015                 | 0.053                               | 0.003                              | 1.634                               |
| V                | 0.052                  | 0.020                | 0.015                  | 0.033                 | 0.043                 | 0.030                               | 0.004                              | 1.064                               |
| XVIII            | 0.081                  | 0.019                | 0.028                  | 0.051                 | 0.046                 | 0.022                               | 0.004                              | 1.471                               |
| XIX              | 0.067                  | 0.018                | 0.017                  | 0.032                 | 0.041                 | 0.013                               | 0.005                              | 1.077                               |

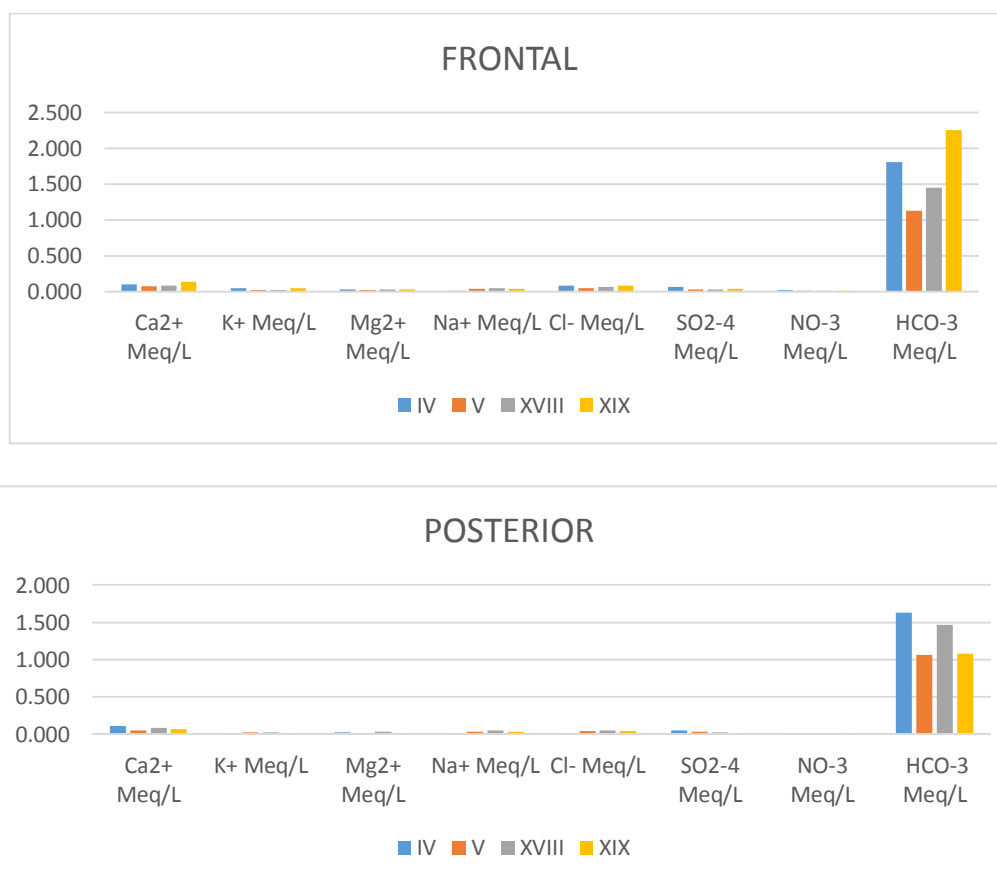


Figura 1.- Especies iónicas identificadas en los extractos de las papetas colocadas en las estelas IV, V, XVIII y XIX.

Tabla 2.- Correlación de Pearson general de las especies iónicas identificadas

| <i>Especies</i><br>Meq/L      | Ca <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sup>2-</sup> <sub>4</sub> | NO <sup>-</sup> <sub>3</sub> | HCO <sup>-</sup> <sub>3</sub> |
|-------------------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Ca <sup>2+</sup>              | 1.000            |                |                  |                 |                 |                               |                              |                               |
| K <sup>+</sup>                | 0.807            | 1.000          |                  |                 |                 |                               |                              |                               |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0.861            | 0.518          | 1.000            |                 |                 |                               |                              |                               |
| Na <sup>+</sup>               | -0.089           | -0.660         | 0.202            | 1.000           |                 |                               |                              |                               |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.935            | 0.870          | 0.868            | -0.293          | 1.000           |                               |                              |                               |
| SO <sup>2-</sup> <sub>4</sub> | 0.284            | 0.782          | 0.053            | -0.965          | 0.512           | 1.000                         |                              |                               |
| NO <sup>-</sup> <sub>3</sub>  | 0.428            | 0.818          | -0.044           | -0.815          | 0.433           | 0.780                         | 1.000                        |                               |
| HCO <sup>-</sup> <sub>3</sub> | 0.983            | 0.816          | 0.908            | -0.134          | 0.979           | 0.353                         | 0.377                        | 1.000                         |

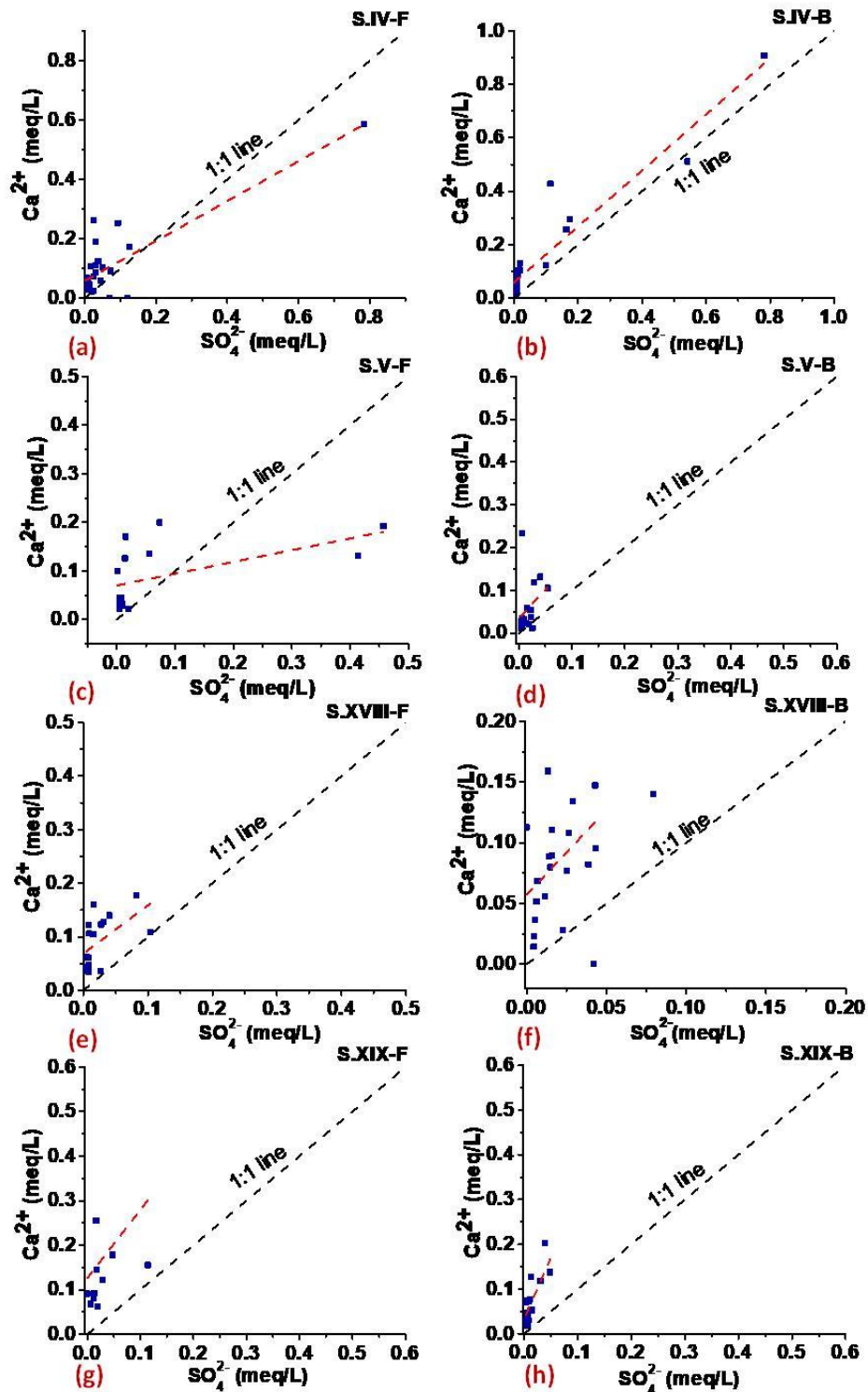


Figure 2. Diagrama de dispersión de la relación  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  cara frontal (a, c, e, g) cara posterior (b, d, f, h) de la estela IV (a, b), V (c, d), XVIII (e, f) y XIX (g, h).

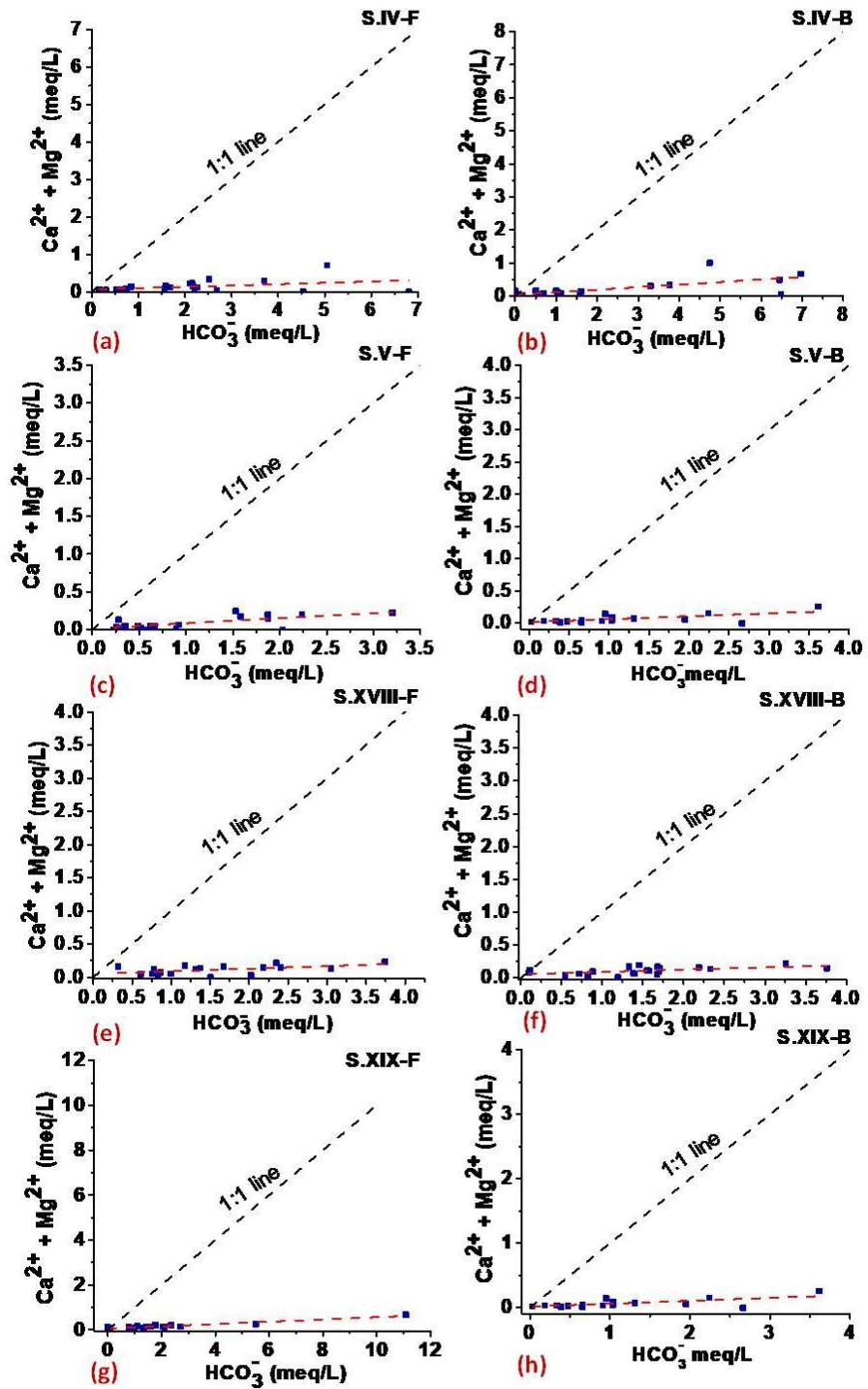


Figure 3. Diagrama de dispersion de la relación  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$  cara frontal (a, c, e, g) cara posterior (b, d, f, h) de la estela IV (a, b), V (c, d), XVIII (e, f) y XIX (g, h).

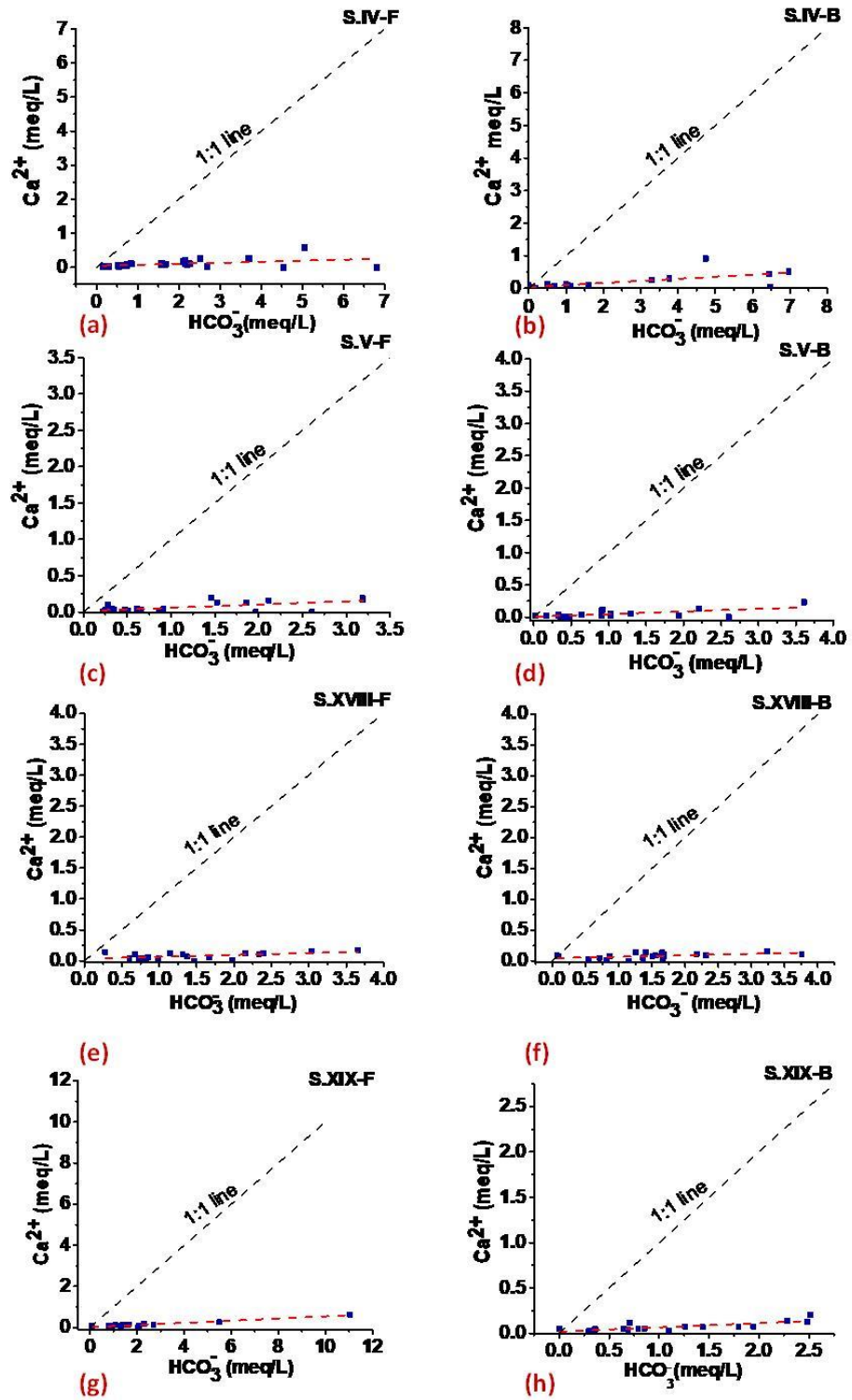


Figure 4. Diagrama de dispersión de la relación  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  cara frontal (a, c, e, g) cara posterior (b, d, f, h) de la estela IV (a, b), V (c, d), XVIII (e, f) y XIX (g, h).

## MONITOREO AMBIENTAL

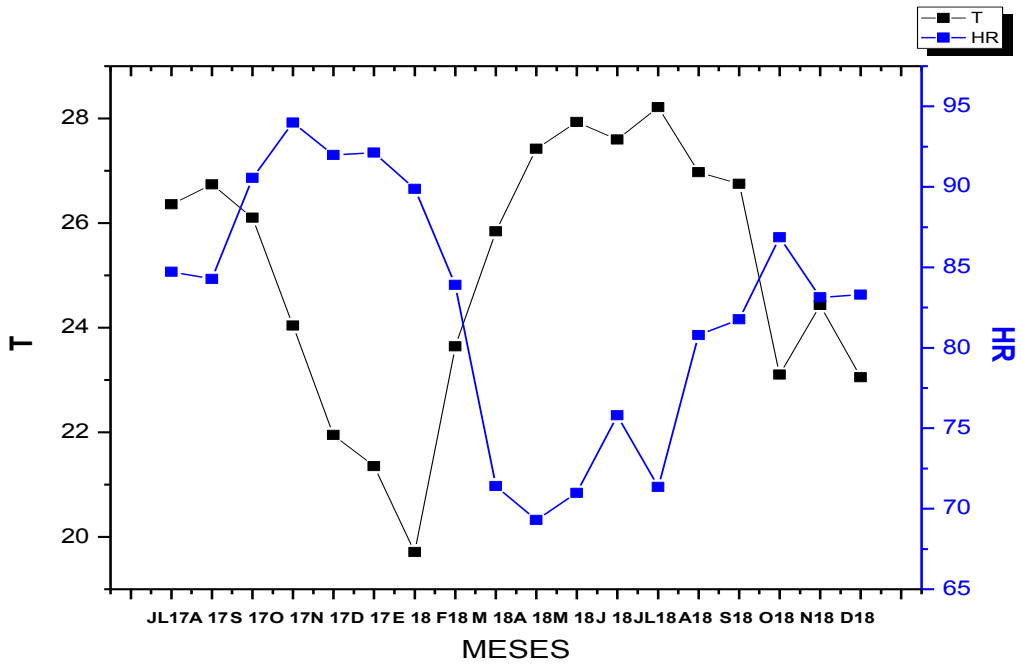


Figura 5.- Variaciones de temperatura y humedad relativa en dos años de muestreo en el sitio arqueológico de Oxpemul Campeche.

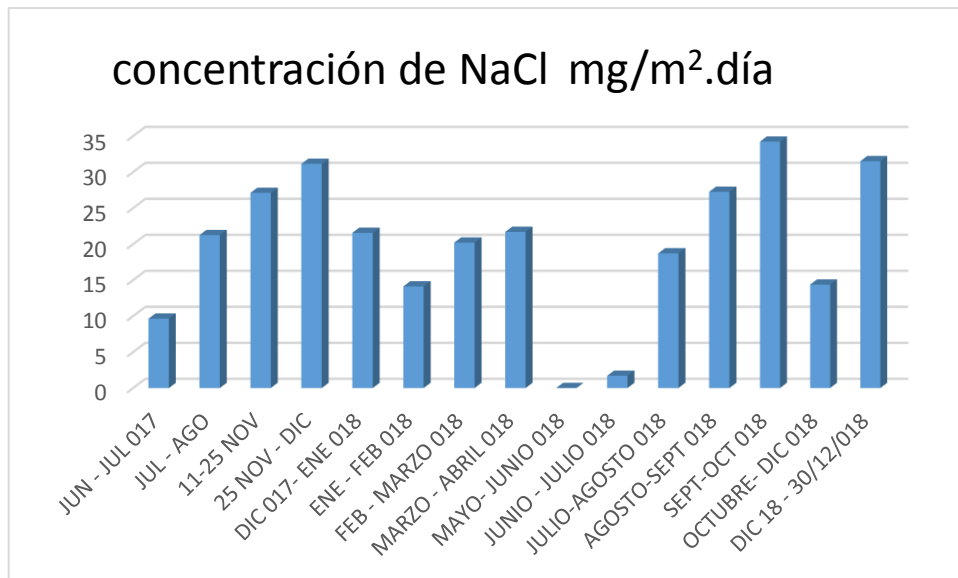


Figura 6.- Gráfica de la concentración de iones cloruros mediante el método de candela húmeda en el sitio arqueológico de Oxpemul Campeche.

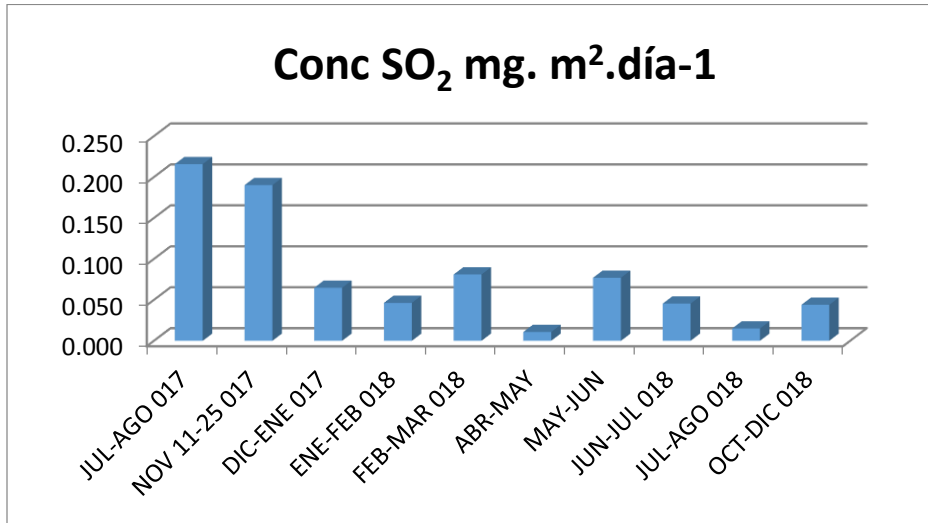


Figura 7.- Concentraciones de SO<sub>2</sub> mediante el método de platos de sulfatación en el sitio arqueológico de Oxpemul Campeche

# TERMOGRAFÍA DIGITAL

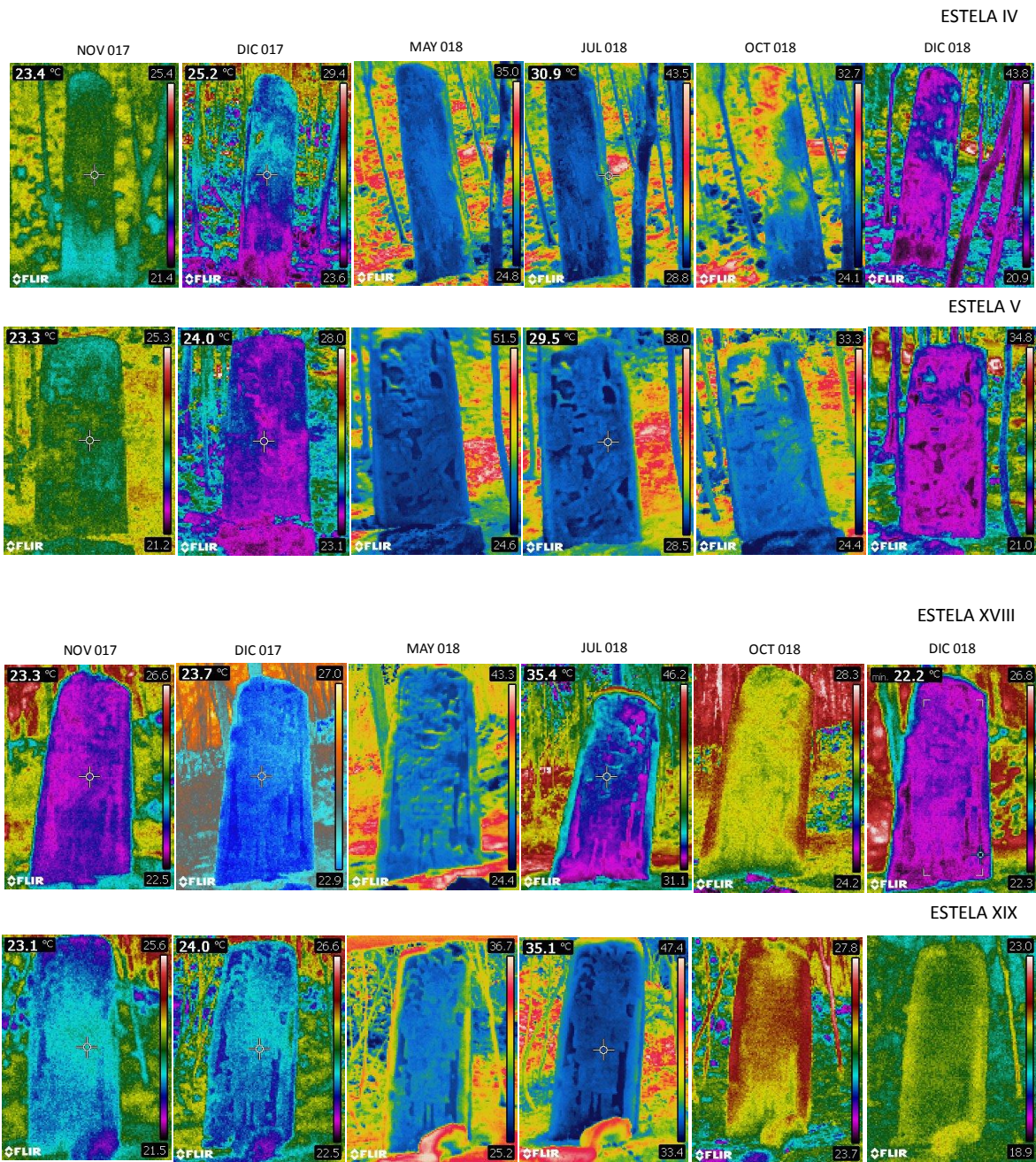


Figura 8.- Áreas de expansión y contracción de la humedad relativa, identificada mediante termografía digital

## CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LA ROCA

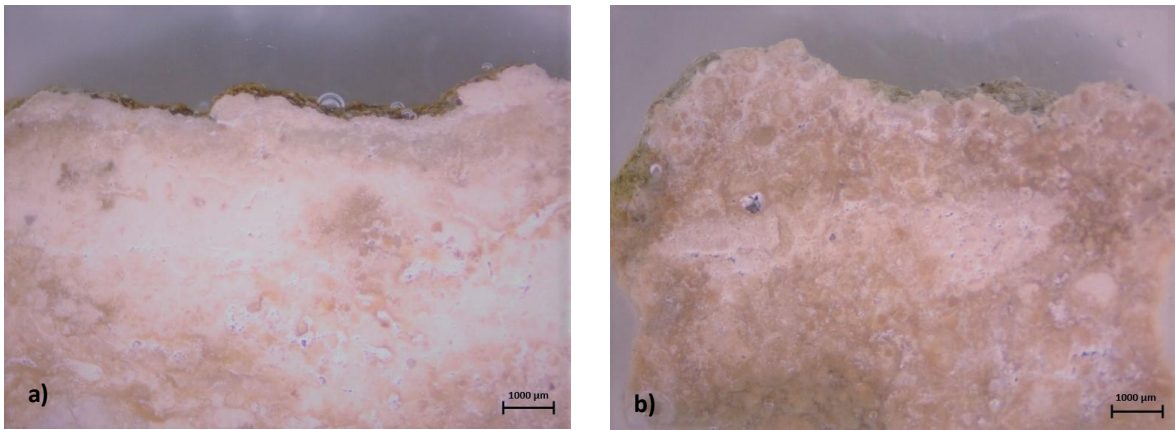


Figura 9.- Perfil estratigráfico de los fragmentos retirados de la estela IVa) y estela XVIII b).

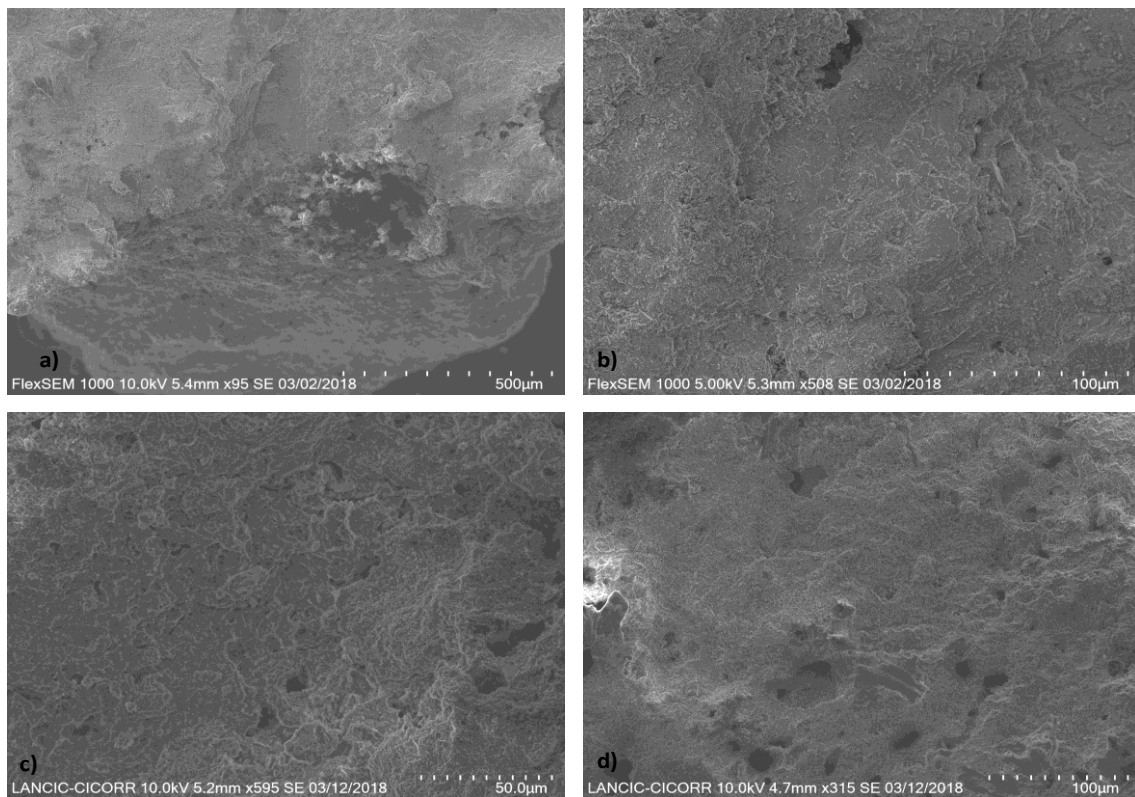
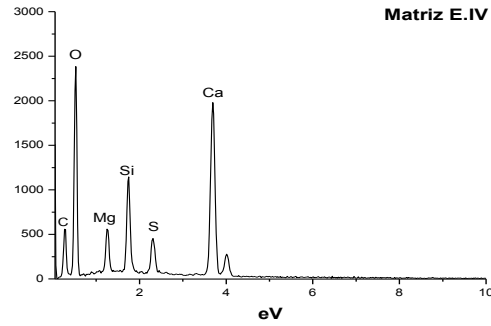
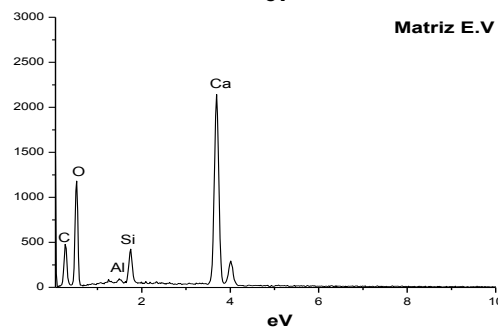


Figura 10.- Micrografía de la matriz de la roca caliza de las estelas IV a), V b), XVIII c) y XIX c).

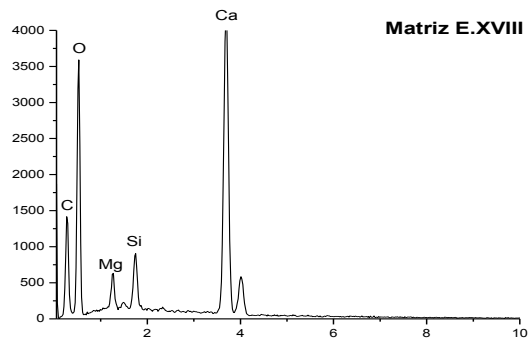
## CARACTERIZACION ELEMENTAL DE LA ROCA Y PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN



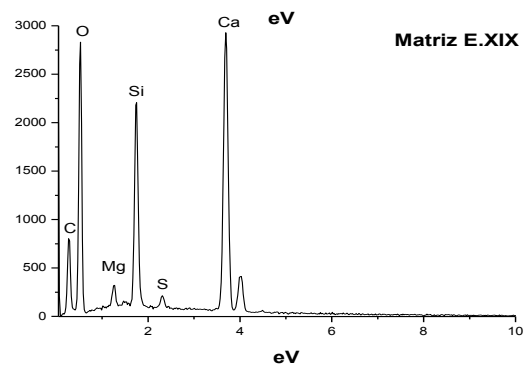
| Elemento | Wt%   |
|----------|-------|
| O        | 60.70 |
| Ca       | 10.45 |
| C        | 21.28 |
| Si       | 3.30  |
| Mg       | 1.98  |
| S        | 1.25  |
| F        | 1.03  |



| Elemento | Wt%   |
|----------|-------|
| O        | 49.13 |
| Ca       | 34.82 |
| C        | 12.88 |
| Si       | 2.69  |
| Al       | 0.19  |
| Mg       | 0.16  |



| Elemento | Wt%   |
|----------|-------|
| O        | 51.50 |
| Ca       | 27.70 |
| C        | 13.76 |
| Si       | 2.69  |
| Mg       | 2.70  |
| S        | 0.10  |
| Al       | 0.05  |



| Elemento | Wt%   |
|----------|-------|
| O        | 51.22 |
| Ca       | 24.63 |
| C        | 14.49 |
| Si       | 8.15  |
| Mg       | 0.95  |
| S        | 0.56  |

Figura 11.- Espectros EDS y % Wt de la matriz caliza de las estelas de Oxpemul Campeche

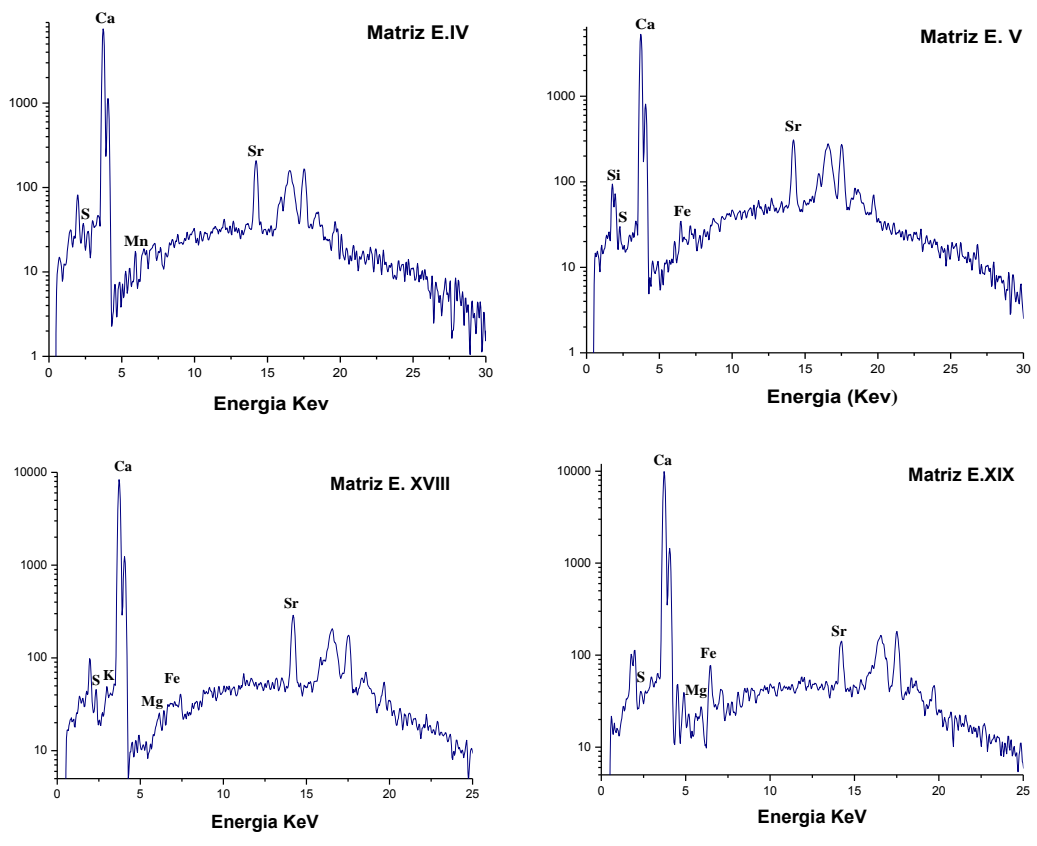


Figura 12.- Espectros FRX de la matriz de las estelas IV, V, XVIII Y XIX

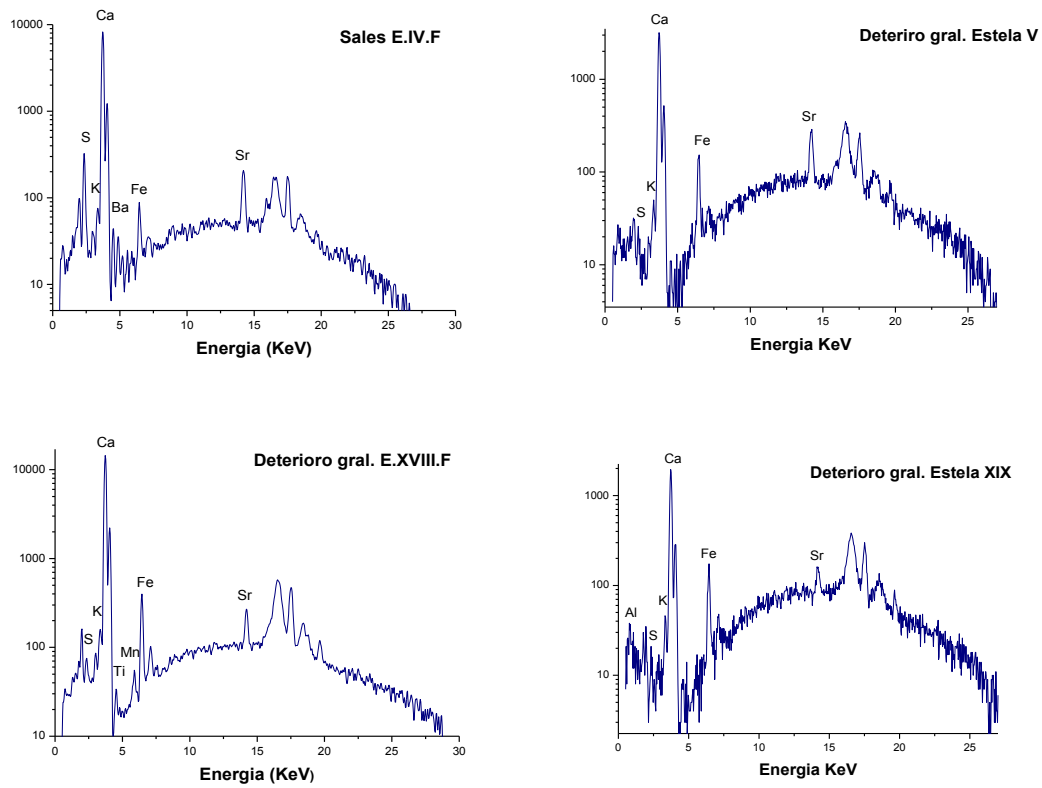


Figura 13.- Espectro FRX de los productos de degradación en la superficie de las estelas IV,V, XVIII y XIX

LUMINISCENCIA 354 NM (bioluminiscencia)

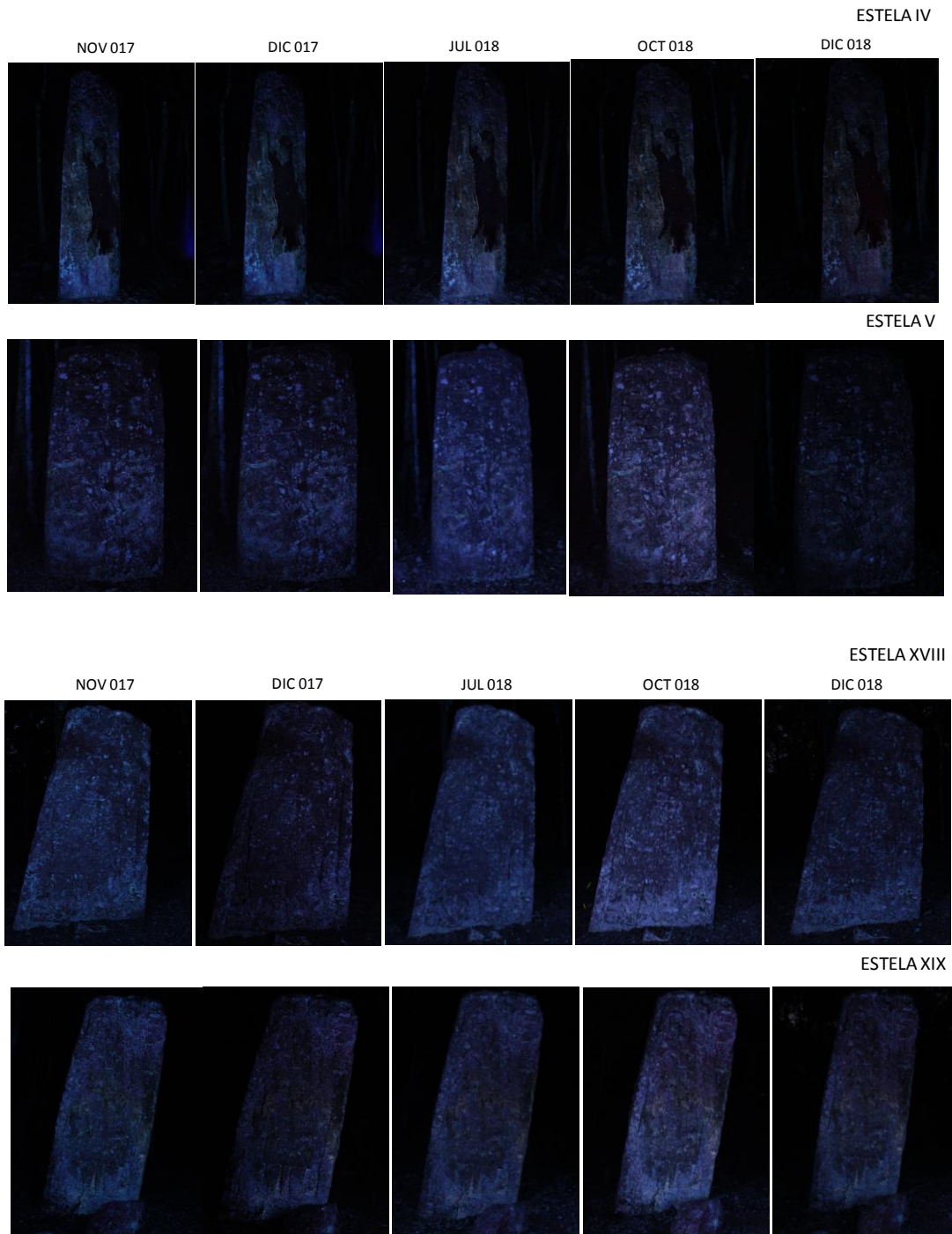


Figura 14.- Fotografía luz UV 354 nm, luminiscencia a la luz ultra violeta en las estelas IV, V, XVIII y XIX

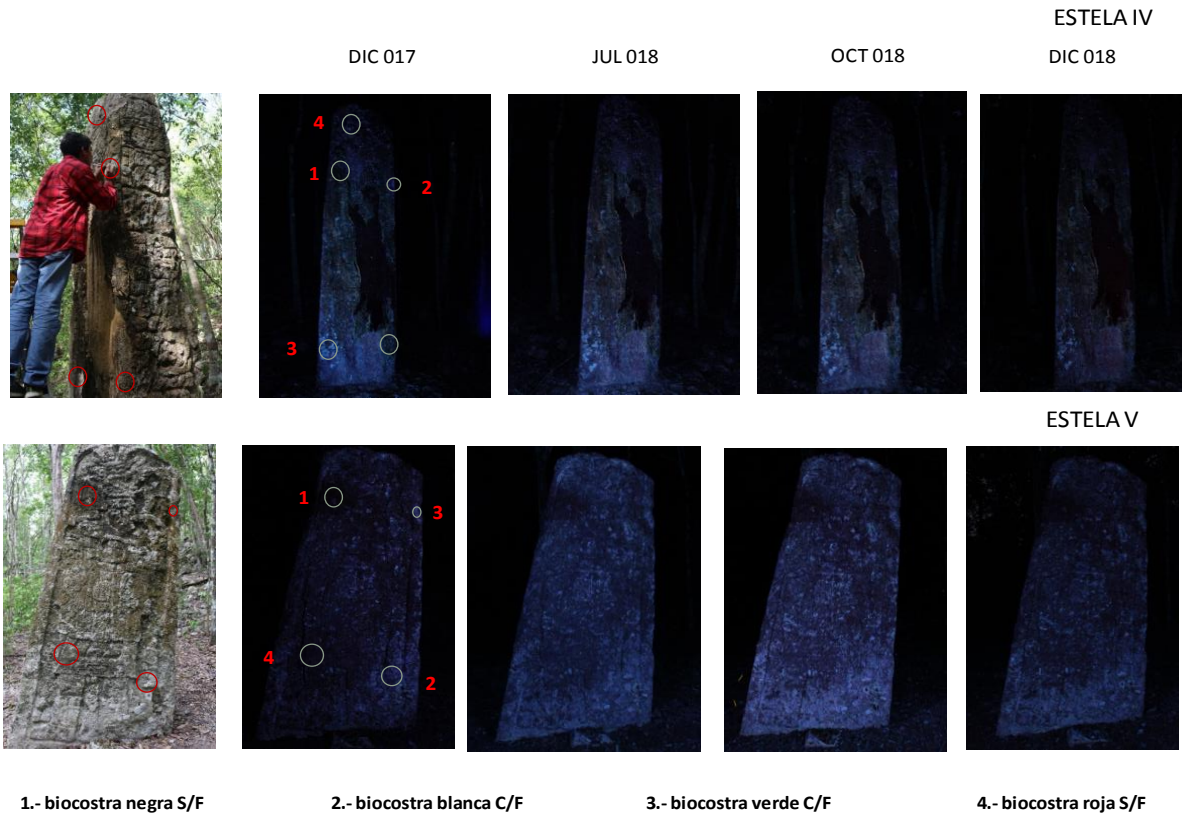


Figura 15.- Selección de organismos luminiscentes en las estelas del sitio arqueológico de Oxpemul Campeche

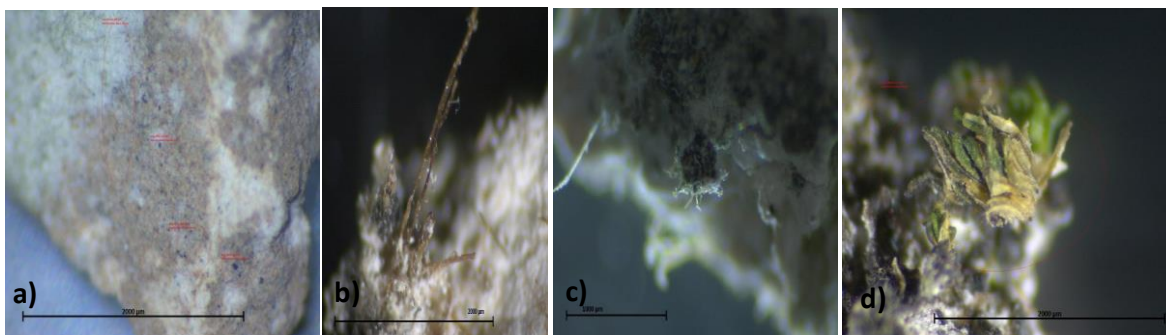
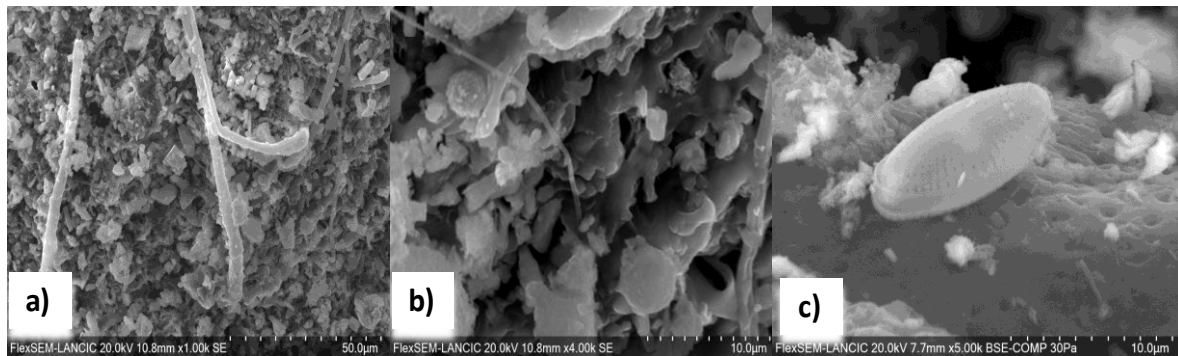
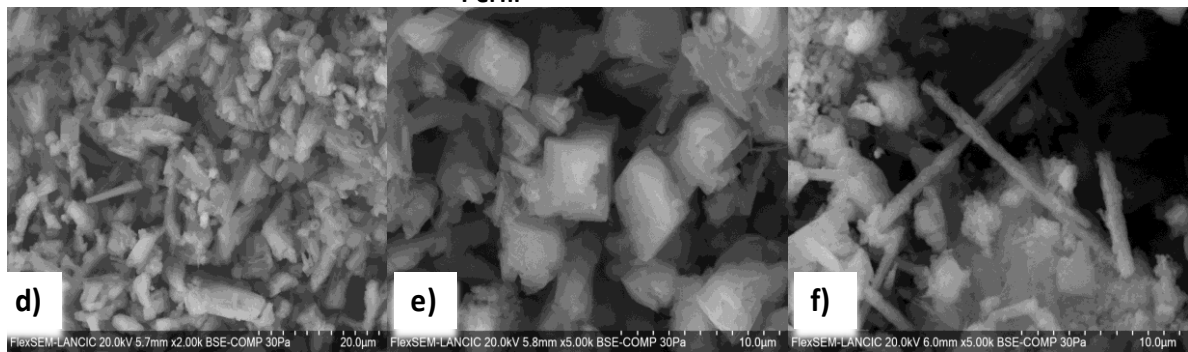


Figura 16.- Algunas costras de degradación retiradas de las estelas del sitio arqueológico de Oxpemul. a) sales estela V, b) biofilm estela V, c) biocostra estela XVIII, d) líquen verde estela XIX

Estela IV  
Superficie



Perfil



Interior

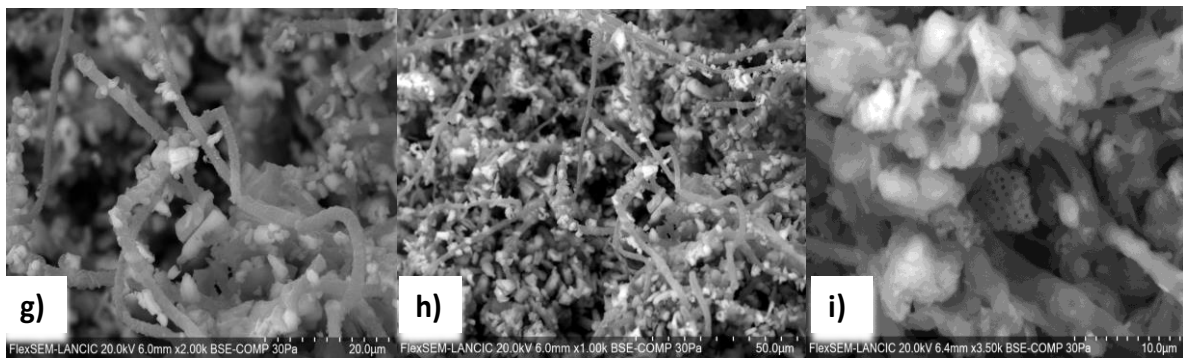
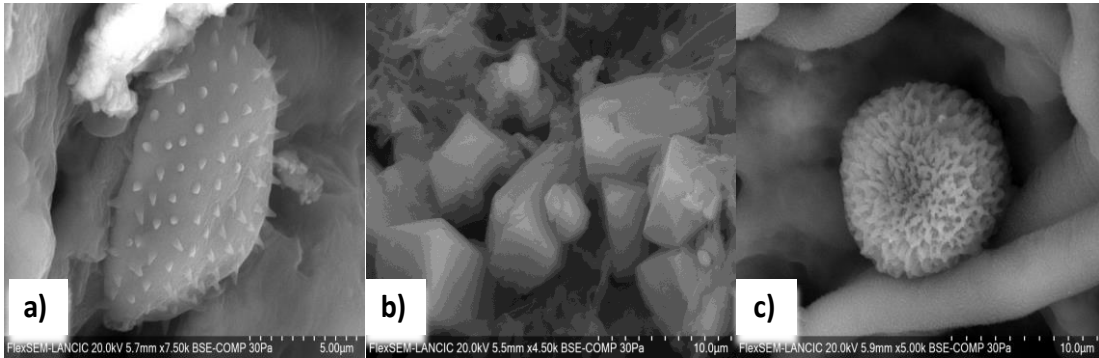
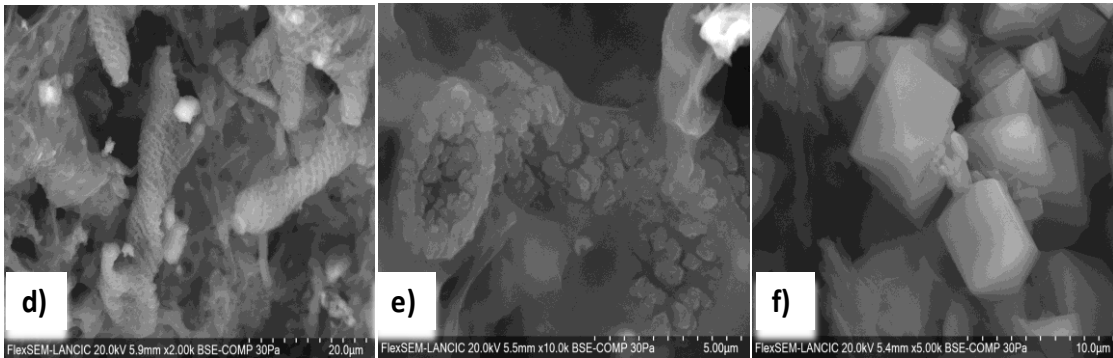


Figura 17.- Micrografías obtenidas mediante MEB de líquen negro en la estela IV donde se observa: a) cristales de calcita, b) cianobacteria, c) Diatomea, presencia de algas pluricelulares, d) cristales de yeso, e) cristales de oxalatos, f) cristales de yeso, g y h) hifa saturada de cristales de calcita, i) biofilm, filamentos cianobacterias. Hoffland, E. et al 2004, Ruibal, C. et al 2008, Gomez-Cornelio et al 2012.

Estela V  
Superficie



Perfil



Interior

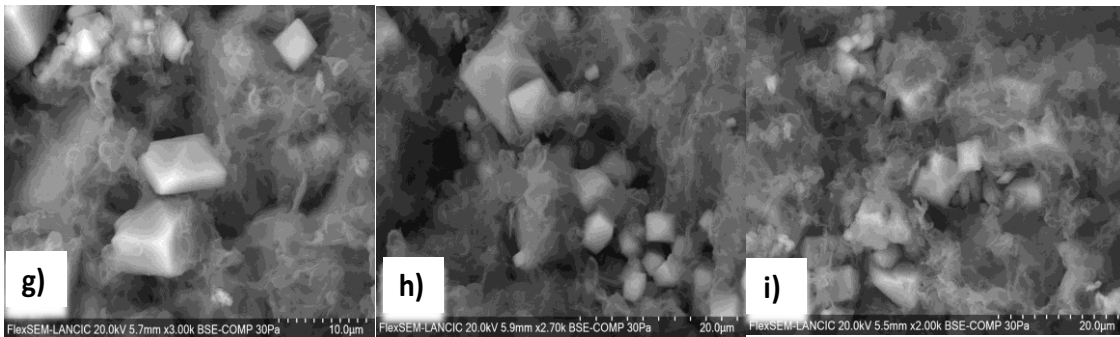
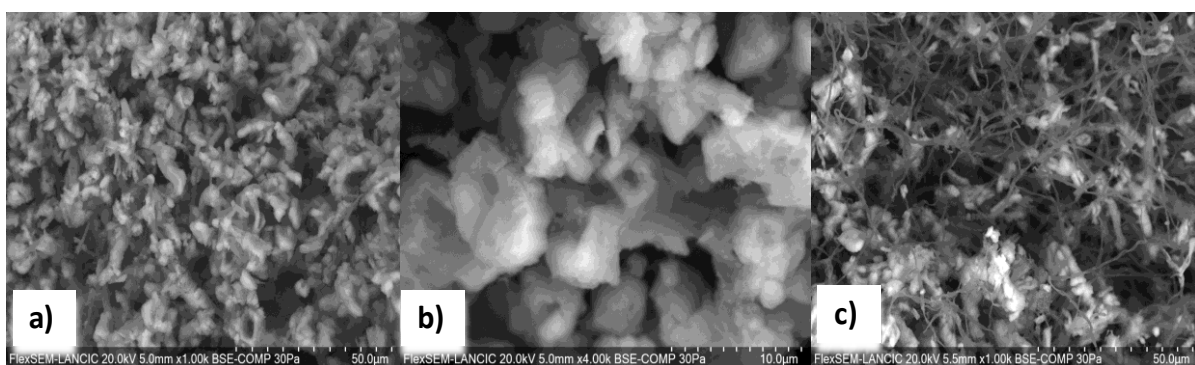


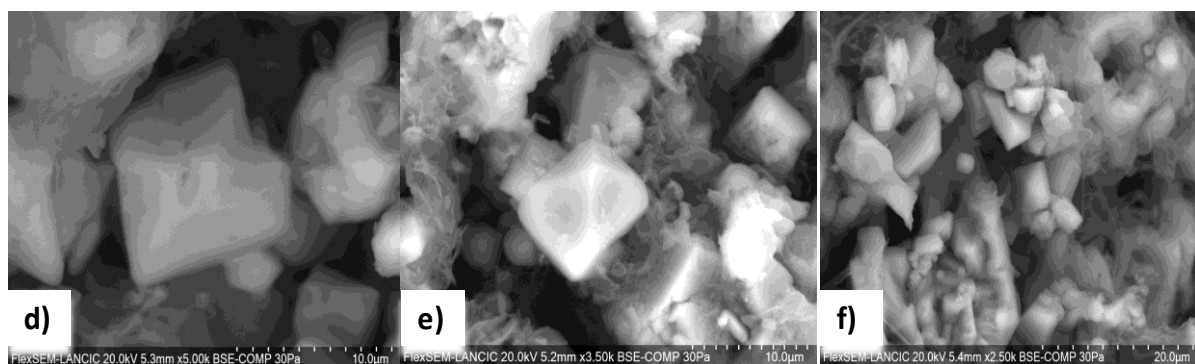
Figura 18.- Micrografías obtenidas mediante MEB de líquen verde en la estela V donde se observa: a y c) Diatomea, presencia de algas pluricelulares, b),f), g), h), i) cristales de oxalato de calcio, d) Filamentos heterotróficos de las actinobacterias, e) filamento fúngico con cristales de calcio. Hoffland, E. et al 2004, Ruibal, C. et al 2008, Gomez-Cornelio et al 2012.

## Estela XVIII

### Superficie



### Perfil



### Interior

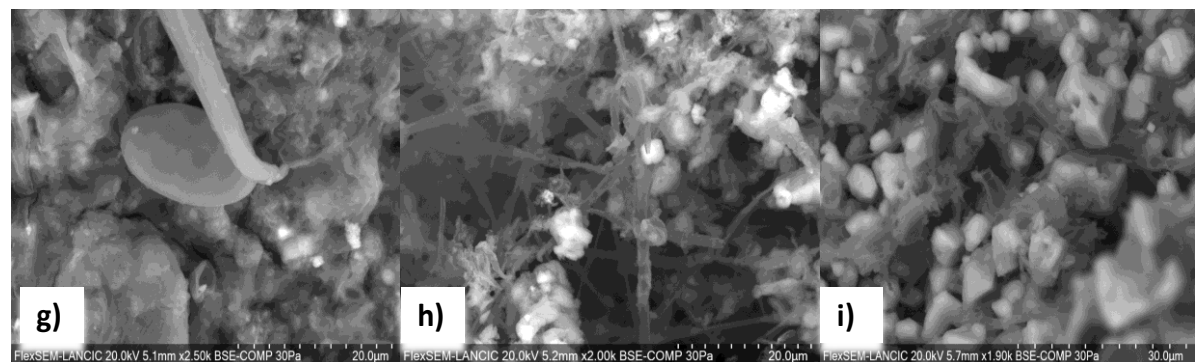
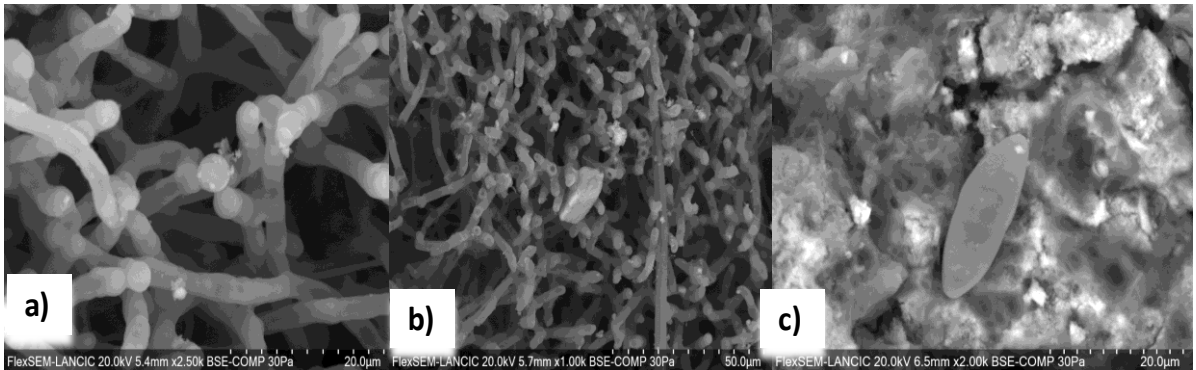


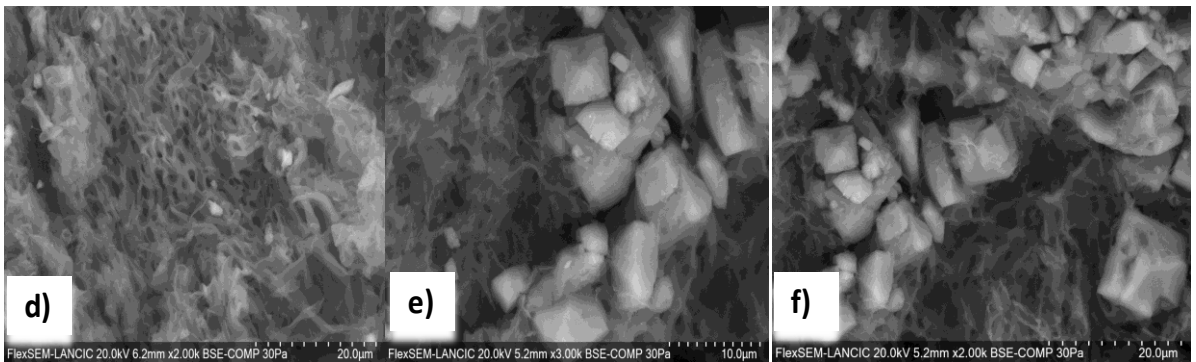
Figura 19.- Micrografías obtenidas mediante MEB de líquen verde en la estela XVIII donde a y b) cristales de calcita, c) filamentos de cianobacterias, d), e), f), h), y i), cristales de oxalato de calcio, g) diatomea pluricelular. Hoffland, E. et al 2004, Ruibal, C. et al 2008, Gomez-Cornelio et al 2012.

## Estela XIX

### Superficie



### Perfil



### Interior

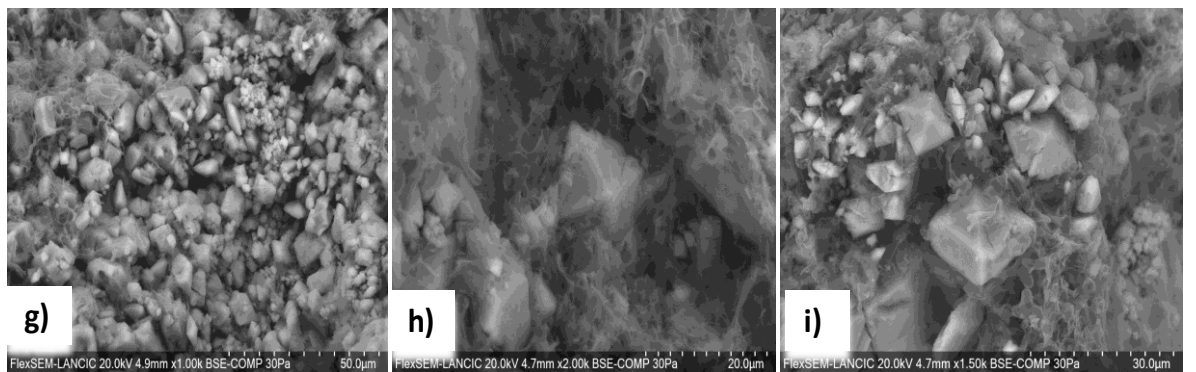


Figura 20.- Micrografías obtenidas mediante MEB de líquen verde en la estela XIX donde se observa: a), b) y d) Componentes filamentosos heterotróficos del crecimiento de biopelículas de hongos, c) diatomea pluricelular, e), f), h), i) cristales de oxalatos de calcio, g) cristales de calcita. Hoffland, E. et al 2004, Ruibal, C. et al 2008, Gomez-Cornelio et al 2012.

Tabla 3.- Resultados de análisis microbiológico, identificación de especies

| Estela  | Sito de colecta                    | Color                      | Fluorescencia | Identificación            | No. de cepas fúngicas aisladas |
|---------|------------------------------------|----------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------------|
| IV.1    | Cara frontal arriba derecha        | Líquén: verde              | Si            | <i>Criптоthecia</i> sp.   | 3                              |
| IV.2    | Cara frontal izquierda             | Rojo                       | No            | <i>Trentepohlia</i> sp.   | 1                              |
| IV.3    | Cara frontal abajo izquierda       | Blanco                     | Si            |                           | 1                              |
| IV.4    | Cara frontal izq abajo             | Peritecios                 | No            | <i>Lecanographa</i> sp.   | 2                              |
| IV.5    | Cara frontal parte media           | negro                      | No            |                           | 3                              |
| IV.6    | Cara frontal parte media izquierda | Negro hojuela              | No            |                           | 1                              |
| V.1     | Cara frontal arriba centro         | Líquén:                    | No            | Afin <i>Lecanora</i>      | 6                              |
| V.2     | Cara frontal arriba centro         | Líquén: verde              | Si            | <i>Criптоthecia</i> sp.   | 2                              |
| V.3     | Cara frontal izquierda arriba      | Líquén:                    | Si            | Afin <i>Asphicilia</i>    | 1                              |
| V.4     | Cara frontal arriba centro         | Negro                      | No            |                           | 0                              |
| V.5     | Cara frontal izquierda arriba      | Rojo                       | No            |                           | 2                              |
| V.6     | Cara frontal derecha abajo         | Liquen: Verde orilla negra | No            | <i>Rhizocarpon</i> sp.    | 2                              |
| V.7     | Cara frontal centro en medio       | Negro                      | No            |                           | 1                              |
| V.8     | Cara frontal derecha arriba        | Rosa debajo verde          | Si            |                           | 2                              |
| XVIII.1 | Cara frontal centro                | Liquen: Verde orilla negra | No            | <i>Rhizocarpon</i> sp.    | 3                              |
| XVIII.2 | Cara frontal derecha arriba        | Liquen: Blanco             | Si            | No identificado           | 7                              |
| XVIII.3 | Cara frontal derecha arriba        | Rojo                       | No            |                           | 3                              |
| XVIII.4 | Cara frontal arriba centro         | Liquen: Verde              | Si            | <i>Criптоthecia</i> sp.   | 7                              |
| XVIII.5 | Lateral izquierda                  | Liquen: verde              | Si            | <i>Lepraria</i> sp.       | 13                             |
| XVIII.6 | Cara frontal arriba                | Negro                      | No            |                           | 3                              |
| XVIII.7 | Lateral izquierdo arriba           | Liquen Banco debajo verde  | Si            | Afin <i>Diploschistes</i> | 2                              |
| XIX.1   | Cara frontal arriba                | Liquen: Costra blanca      | Si            | <i>Lithothelium</i>       | 2                              |
| XIX.2   | Cara frontal izquierda abajo       | Liquen: Verde orilla negra | No            | <i>Rhizocarpon</i> sp.    | 2                              |
| XIX.3   | Cara frontal abajo                 | Liquen: gris fondo negro   | Si            | No identificado           | 0                              |
| XIX.4   | Lateral izquierda abajo            | Liquen: peritecios negros  |               |                           | 6                              |
| XIX.5   | Lateral izquierda en medio         | Roja                       | No            |                           | 9                              |
| XIX.6   | Cara frontal pierna                | negro                      | No            |                           | 2                              |
| XIX.7   | Cara posterior media               | Liquen: verde              | Si            | No identificado           | 9                              |

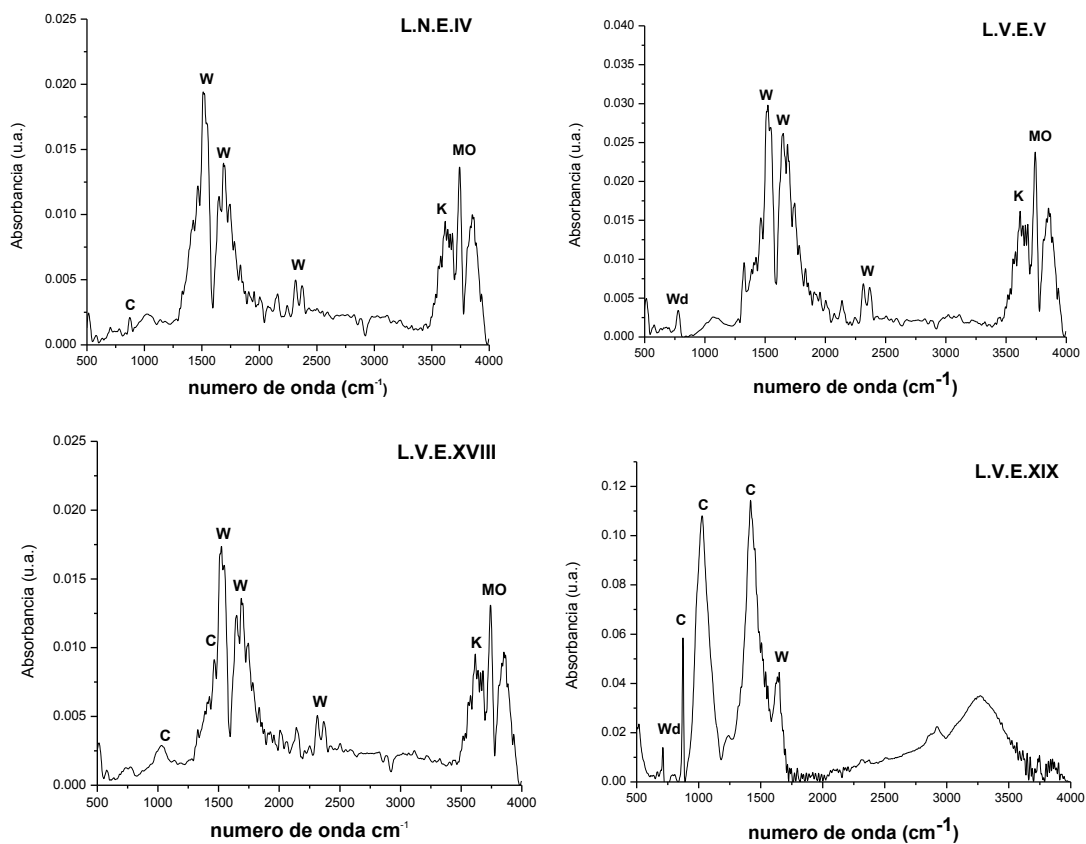


Figura 21.- Espectros infrarrojo. biocostra de degradación: L.V: líquen verde, L.N: líquen negro, E: estela

Tabla 4.- Frecuencias de vibración identificadas en los espectros de infrarrojo de las biocostras retirada de la superficie de las estelas.

| Enlace | cm <sup>-1</sup>     | Compuesto asociado                                                |
|--------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| C=O    | 876,1032, 1422, 1431 | Calcita (C)CaCO <sub>3</sub>                                      |
| C=O    | 1527, 1644, 2353     | Wevelita (W)CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O     |
| C=O    | 1325, 720            | Weddellita (Wd)CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O |

|      |            |                                                                               |
|------|------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Si-O | 3623, 3735 | Caolinita (K)Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> |
|------|------------|-------------------------------------------------------------------------------|

### FASES MINERALES: BIOCOSTRAS

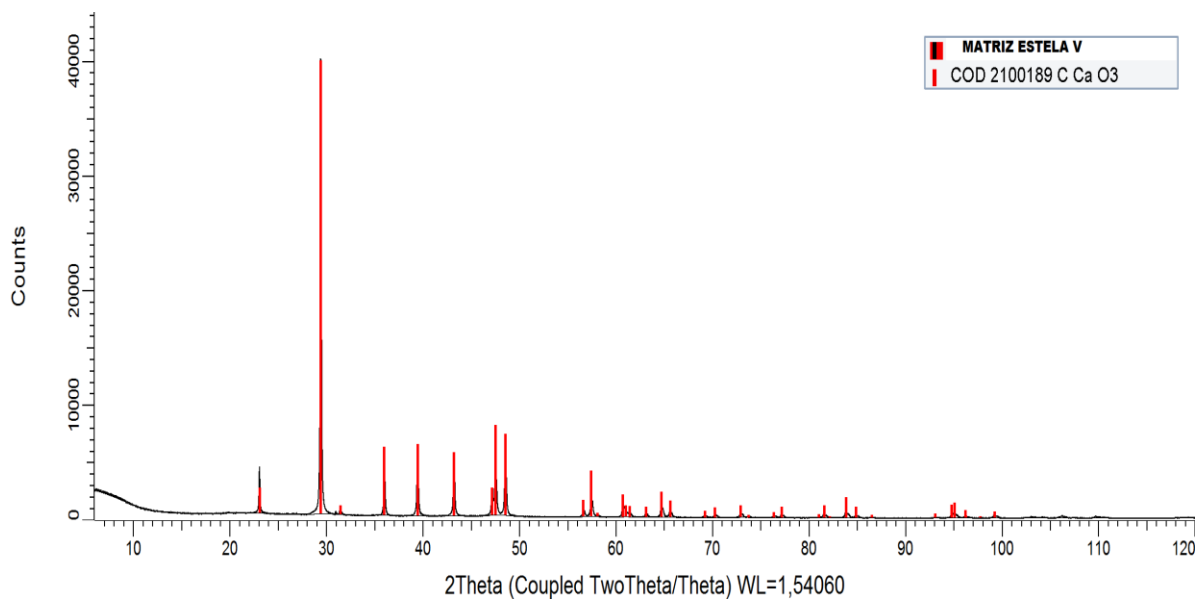
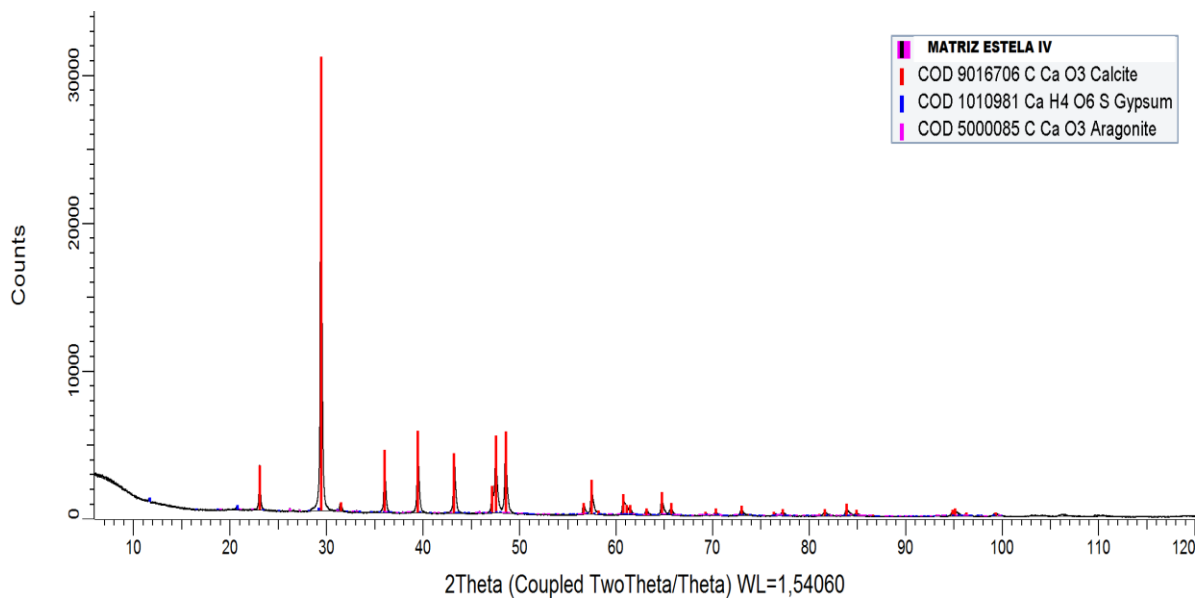


Figura 22.-Composición mineral de la matriz de roca caliza de las estelas IV y V

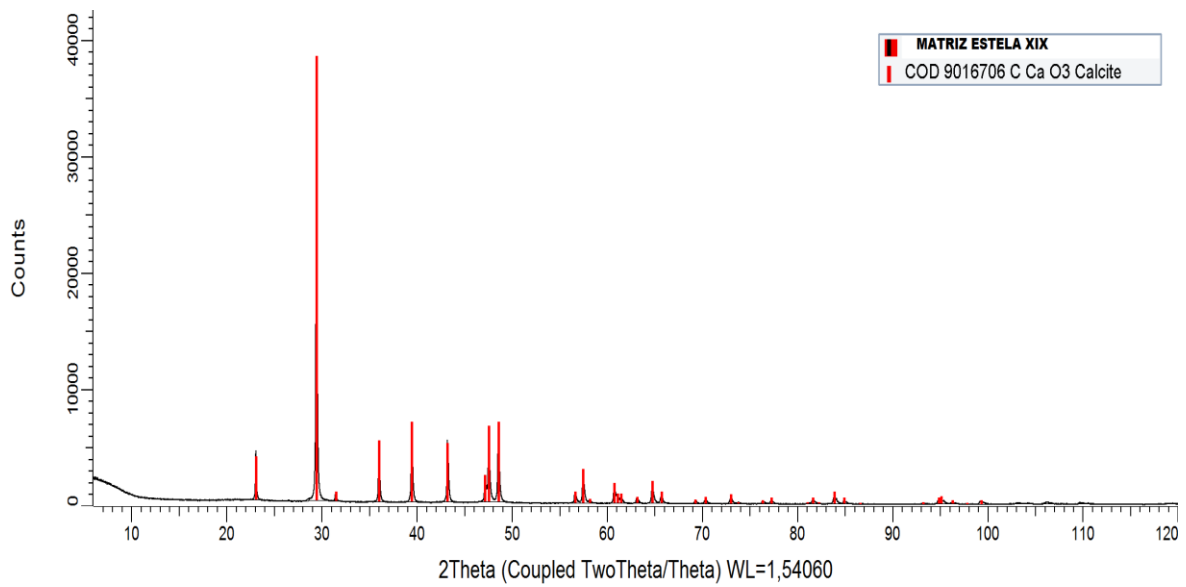
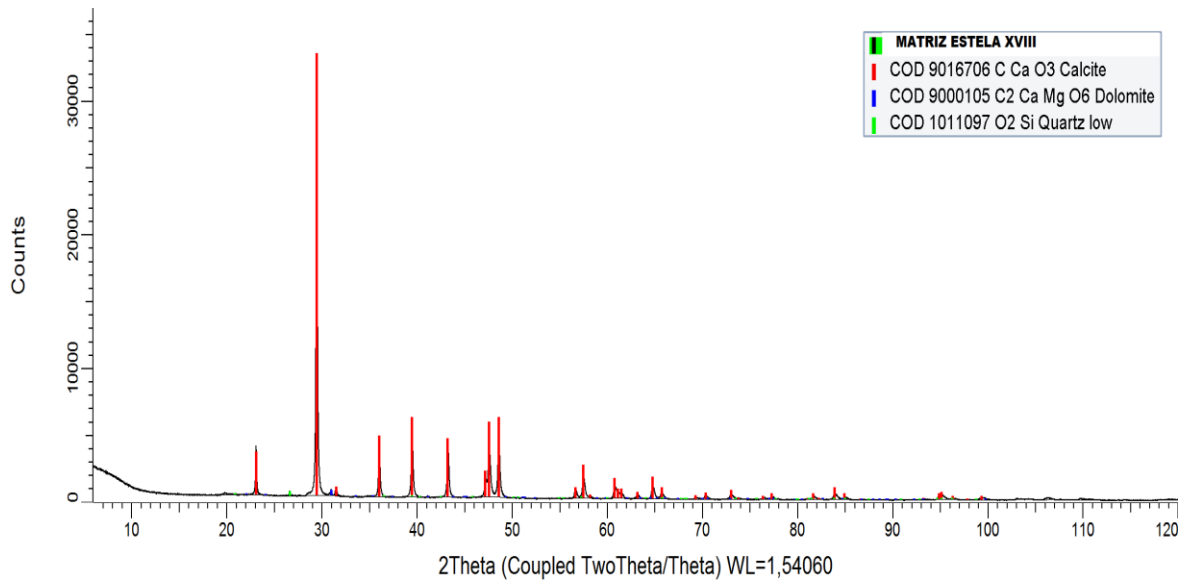


Figura 23.-Composición mineral de la matriz de roca caliza de las estelas XVIII y XIX

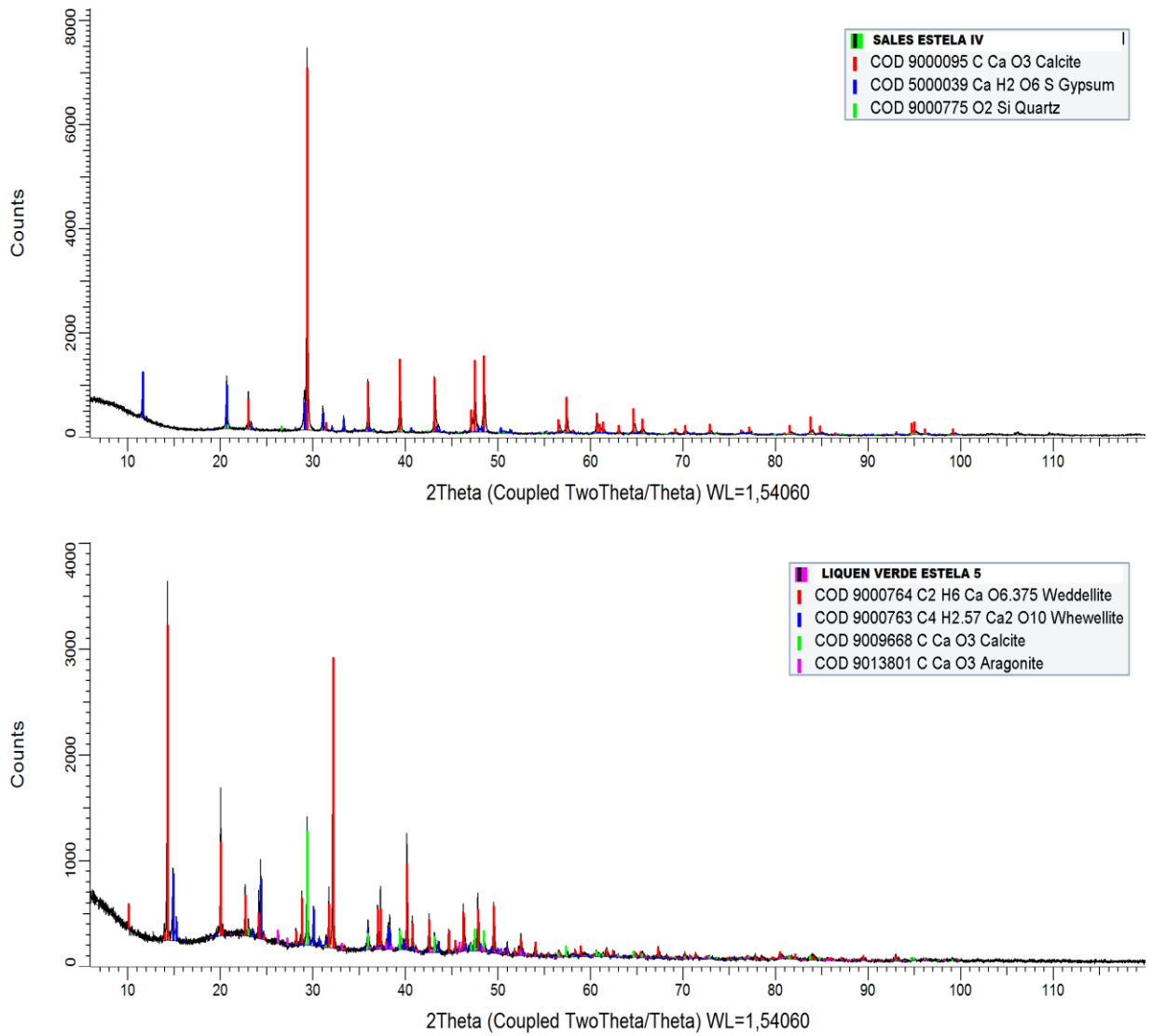


Figura 24.-Composición mineral de sales blancas en la estela IV y liquen verde de la estela V

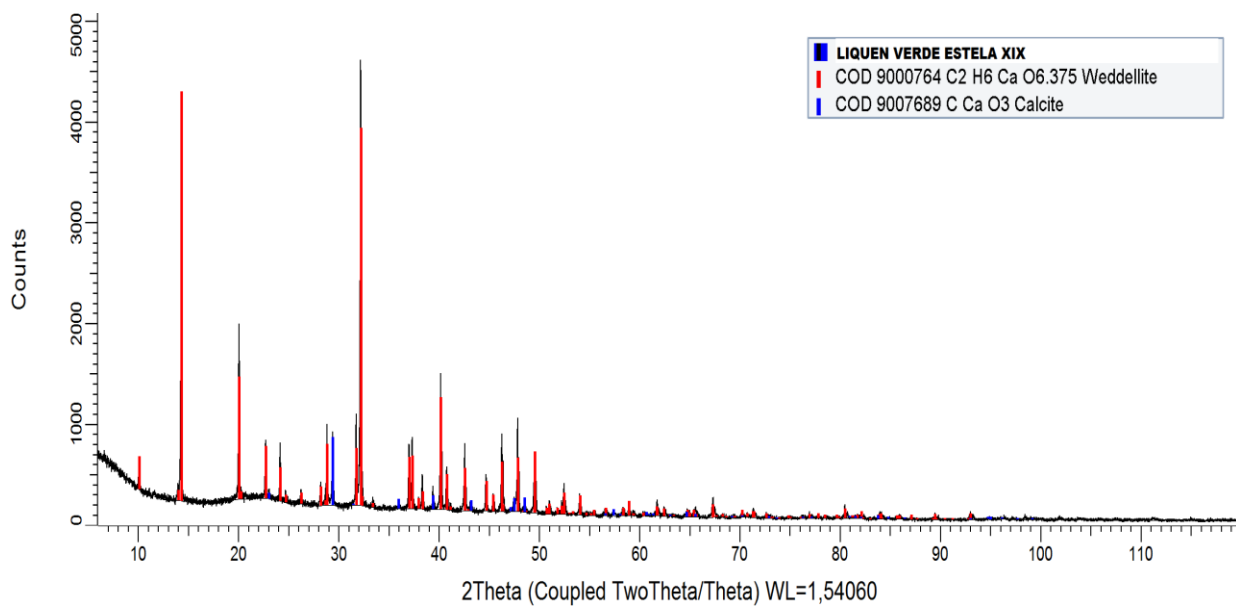
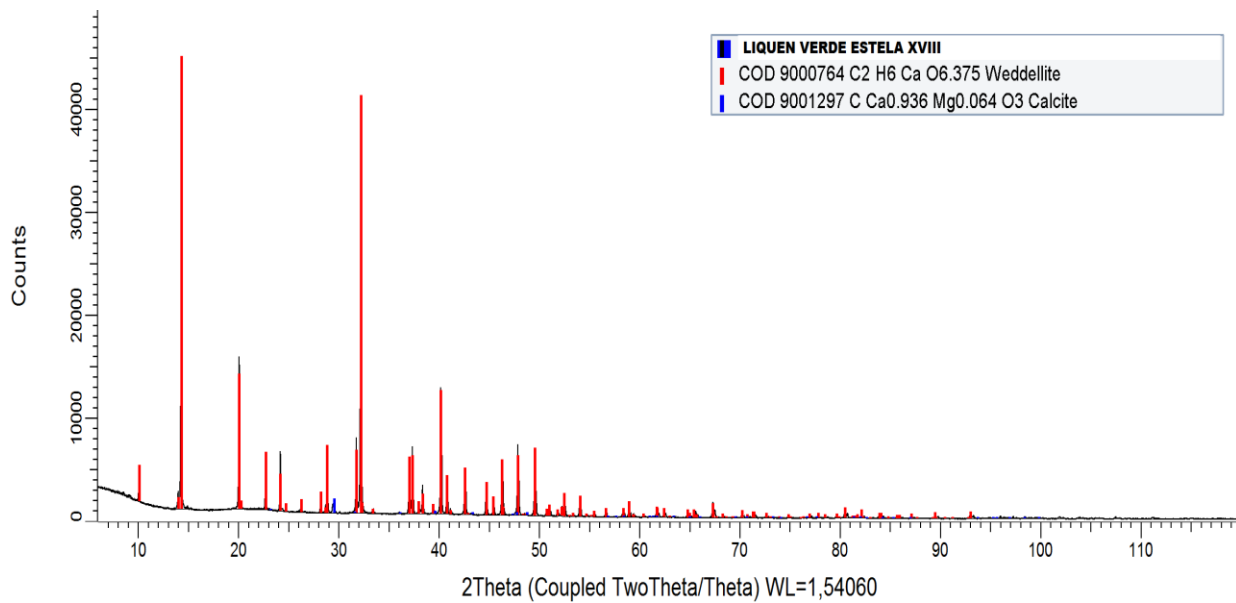


Figura 25.-Composición mineral de liquen verde retirado de las estelas XVIII y XIX

Tabla 5.- Fases minerales identificadas en algunas biocostras de la estela IV y XVIII

| Muestras   | FASES MINERALES                 |                                   |                                                    |                            |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
|------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | Calcita<br>(CaCO <sub>3</sub> ) | Aragonita<br>(CaCO <sub>3</sub> ) | Dolomita<br>[CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] | Cuarzo (SiO <sub>2</sub> ) | Yeso<br>(CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O) | Whewellita<br>(CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O) | Weddellita<br>(CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O) | Moscovita<br>[KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )<br>(OH) <sub>2</sub> ] | Montmorillonita<br>(Na,Ca) <sub>0.33</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub><br>(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O |
| EV-L.B     | X                               |                                   |                                                    |                            |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV-SALES   | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV-L.V     | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV-INTER   | X                               | X                                 | X                                                  | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV-L.V     | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV-L.B     | X                               |                                   | X                                                  |                            |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.V | X                               |                                   |                                                    |                            |                                                |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.N | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.B     | X                               |                                   |                                                    |                            |                                                |                                                                   |                                                                    | X                                                                                          |                                                                                                                                           |
| EV SALES   | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.V     | X                               |                                   |                                                    | X                          | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.B | X                               |                                   | X                                                  |                            |                                                |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.V | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV SALES   | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.V     | X                               |                                   |                                                    |                            |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.N | X                               |                                   | X                                                  | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.R     | X                               | X                                 |                                                    | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.G |                                 |                                   |                                                    |                            |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.V | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.N | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.R | X                               |                                   | X                                                  | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV SALES   | X                               |                                   |                                                    | X                          | X                                              | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.V     | X                               |                                   |                                                    |                            |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.N     | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.R     | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.V | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.N | X                               |                                   | X                                                  | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.R |                                 |                                   |                                                    | X                          |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.B     | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV SALES   | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.V     | X                               |                                   |                                                    | X                          | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.N | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV L.R     | X                               |                                   |                                                    |                            | X                                              |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EV INTER   | X                               |                                   | X                                                  |                            |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.B | X                               |                                   |                                                    |                            |                                                |                                                                   | X                                                                  |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.V | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                | X                                                                 | X                                                                  |                                                                                            | X                                                                                                                                         |
| EXVIII L.N | X                               |                                   | X                                                  | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |
| EXVIII L.R | X                               |                                   |                                                    | X                          |                                                |                                                                   |                                                                    |                                                                                            |                                                                                                                                           |

