



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 2

Neiva, 19 de octubre de 2021.

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

Carlos Alberto Urango Rivero, con C.C. No 78033110 de Cereté.

Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado Titulado: **CARACTERIZACIÓN DEL AGUA LLUVIA EN EL PARQUE ARQUEOLÓGICO DE SAN AGUSTÍN PARA IDENTIFICAR LOS POSIBLES EFECTOS DE LA ACIDEZ EN LA ESTATUARIA.**

presentado y aprobado en el año 2021 como requisito para optar al título de: Magister en ingeniería y gestión ambiental.

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores" , los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE: Carlos Alberto Urango Rivero

Firma:

Vigilada Mineducación



**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS**



CARTA DE AUTORIZACIÓN

SC 7384-1 SA-CERE 997326 OS-CER 997555

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

2 de 2

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: CARACTERIZACIÓN DEL AGUA LLUVIA EN EL PARQUE ARQUEOLÓGICO DE SAN AGUSTÍN PARA IDENTIFICAR LOS POSIBLES EFECTOS DE LA ACIDEZ EN LA ESTATUARIA.

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Urango Rivero	Carlos Alberto

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Herrera Torres	Gabriel
Botero Rojas	Luz Marina

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
García Gómez	Ángela Goretty
Pastrana Bonilla	Eduardo

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Magister en ingeniería y gestión ambiental

FACULTAD: Ciencias e ingenierías

PROGRAMA O POSGRADO: Maestría en ingeniería y gestión ambiental.

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2021

NÚMERO DE PÁGINAS: 61

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



Diagramas: X Fotografías: X Grabaciones en discos___ Ilustraciones en general: X Grabados___ Láminas___
Litografías___ Mapas: X Música impresa___ Planos: X Retratos___ Sin ilustraciones___ Tablas o Cuadros: X

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

Español

Inglés

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. Acidez | Acidity |
| 2. Agua lluvia | Water rain |
| 3. San Agustín | San Agustín |
| 4. Parque Arqueológico | Archaeological Park |

, , ,

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

Este proyecto evaluó la caracterización fisicoquímica de las precipitaciones en el área de influencia del parque arqueológico San Agustín ubicado en el departamento del Huila, Colombia. Además, de las posibles fuentes antropogénicas asociadas que pueden generar variación en las características fisicoquímicas de precipitaciones y el posible efecto de las precipitaciones en la estuaria. Se determinó los parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad, nitratos, sulfatos, acidez, temperatura en cuatro puntos de muestreo (mesita A, B, C, D). Se realizó análisis de correlación de Pearson, componentes principales (ACP) y cluster (CA) para verificar relaciones significativas entre los parámetros en las muestras de agua lluvia y el origen común entre parámetros. Las variables conductividad, acidez y sulfatos presentan diferencias estadísticamente significativas en función del tiempo y estaciones de muestreo. El análisis estadístico multivariado, componente principal y conglomerados sugieren que las variaciones de los parámetros fisicoquímicos provienen generalmente de fuentes antropogénicas mixtas, industria de fabricación de ladrillos – agroindustria de la panela. La composición de piedra volcánica de la estuaria rico en compuestos de calcita influye en los procesos de deterioro causados por precipitaciones. Los resultados de este proyecto permiten presentar un diagnóstico inicial espacial comparativo en cuatro puntos de muestreo de la zona de estudio, evaluar el nivel de impacto que están soportando la estuaria por acción de las precipitaciones y serán útiles para seguir desarrollando estrategias de mitigación ambiental; respondiendo a la necesidad en manejo y conservación de los recursos. Asimismo, permitieron obtener mejor conocimiento de la dinámica de parámetros



fisicoquímicos y la relación con las diferentes fuentes antropogénicas aledañas.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

This project assessed the physicochemical portrayal of the precipitation in the influence area from archeological park San Agustin located in the department of Huila, Colombia. Moreover the possible anthropogenic source associated that can generate variation in the physicochemical features of the precipitations and the possible effect of it in the statuary. It was determined the physicochemical parameters: pH, conductivity, nitrate, sulphate, acidity, temperature in four sample spots (mesita A, B, C, D). It has been made the Pearson correlation analysis, main components (ACP) and cluster (CA) to verify meaningful relations between criterias in the rain samples and the common origin between criterias. The variables; conductivity, acidity and sulphates shows statistically differences meaningful in time function and sample stations. The statistic analysis multivariate, main component and conglomerate suggests that the variation of



the physicochemical parameters comes generally from anthropogenic mixed sources, bricks' fabric industry, agroindustry of panela. The composition of volcanic stone of the statuary rich on calcite components have influence in the deterioration processes caused by precipitations. The results of this project allow to reveal an initial comparative spacial diagnosis in four sample spots of the study zone, assess the impact level that are supporting the statuary by the action of the rain and will be useful to follow developing enviromental relief strategies; replying to the necessity in the managment and conservation of the resources. As well it has allowed to obtain a better knowledgment about physicochemical paramters dynamic and the relation with the different anthropogenic sources adjoining.

APROBACION DE LA TESIS

EDUARDO PASTRANA BONILLA

Nombre presidente Jurado:

Firma:

EDUARDO PASTRANA BONILLA

Nombre Jurado:

Firma:

ANGELA GORETTY GARCÍA GOMEZ

Nombre Jurado:

Firma:

**CARACTERIZACIÓN DEL AGUA LLUVIA EN EL PARQUE ARQUEOLÓGICO
DE SAN AGUSTÍN PARA IDENTIFICAR LOS POSIBLES EFECTOS DE LA
ACIDEZ EN LA ESTATUARIA**

CARLOS ALBERTO URANGO RIVERO

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL
NEIVA.
2021**

**CARACTERIZACIÓN DEL AGUA LLUVIA EN EL PARQUE ARQUEOLÓGICO
DE SAN AGUSTÍN PARA IDENTIFICAR LOS POSIBLES EFECTOS DE LA
ACIDEZ EN LA ESTATUARIA**

CARLOS ALBERTO URANGO RIVERO

Trabajo de grado presentado en la modalidad de trabajo de investigación, como
requisitos para optar al título de Magister en ingeniería y gestión ambiental

DIRECTOR

GABRIEL HERRERA TORRES

Ingeniero Sanitario

Msc Ambiental

CODIRECTOR

LUZ MARINA BOTERO ROJAS

Ingeniero Químico

Msc Gestión en la Industria de los Hidrocarburos

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL

NEIVA

2021

Nota de aceptación

Firma del jurado

Firma del jurado

Neiva, Julio de 2021

A Dios por sembrar esta semilla en este mundo

A mis padres por su esfuerzo y dedicación para formarme en los diferentes aspectos de mi vida.

Sobre todo a ese ser de luz que hace que mis días sean maravillosos. Con su amplia sonrisa. Gracias por ser mi cómplice mi confidente, mi amiga, por ayudarme a crecer por amarme, por ser tan tú, pero sobre todo gracias por nunca cortarme las alas, sí te lo dedico Esposa. Porque mi corazón te pertenece. Te amo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios ese ser incondicional y omnipotente que esta para todos cuando lo necesitamos.

A mi querido director Gabriel Herrera por su gran motivación e infinita paciencia.

Al profesor José Joaquín Pinedo Hernández, gracias por su apoyo en este proceso.

A los docentes y compañeros del programa de maestría de Ingeniería y Gestión Ambiental, universidad de Surcolombiana, gracias por todo en esta pequeña etapa que culmina con este documento y su aprobación.

TABLA DE CONTENIDOS

	Pag
RESUMEN	10
ABSTRAC	12
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
1.1 Formulación del problema	15
2. MARCO DE REFERENCIA	16
2.1 MARCO TEÓRICO	16
2.1.1 Precipitaciones seca y húmeda	
2.1.2 Características generales de la lluvia ácida	16
2.1.3. Mecanismo de formación de la lluvia ácida	18
2.1.4. Efectos adversos de la deposición ácida	20
2.1.5. Caracterización fisicoquímica de lluvia ácida	20
3. MARCO CONCEPTUAL	26
4. MARCO LEGAL	29
5. ANTECEDENTES	30

5.1.	Antecedentes a nivel Nacional	30
6.	OBJETIVOS	38
6.1	Objetivo general	38
6.1.1	Objetivos específicos	38
7.	METODOLOGÍA	39
7.1	Área de estudio	39
7.2	Recolección de muestras	39
7.2.1.	Caracterización fisicoquímica	40
7.3.	Análisis estadístico	41
8	RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
8.1.	Caracterización fisicoquímica del agua lluvia	43
8.2	Deterioro estuario	49
8.3	Medidas de prevención y conservación del patrimonio arqueológico	54
9	CONCLUSIÓN	57
10	REFERENCIAS	58

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Clasificación de la lluvia según los valores de pH	17
Tabla 2. Normas aplicables	29
Tabla 3. Antecedentes internacionales	36
Tabla 4. Parámetros analizados en muestras de agua lluvia	41
Tabla 5. Análisis de correlación de pearson	46
Tabla 6. Carga de los factores rotados del modelo de tres componentes	49

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Figura 1. a) Ubicación de puntos de muestreos en el parque arqueológico San Agustín, Colombia. b) Pluviómetro convencional de recolección de agua lluvia.	40
Figura 2. Parámetros fisicoquímicos por meses. a) T, b) pH, c) Conductividad, d) Sulfatos, e) Nitratos, f) Acidez, g) Rosa de vientos (1974-2001; IDEAM, 2016), h) Dirección y velocidad del viento.	46
Figura 3. Dendrograma obtenido por análisis de agrupamiento jerárquico para los sitios de muestreo (a) y parámetros (b).	49
Figura 4. Deterioro estatuario en el parque San Agustín.	53

RESUMEN

En este proyecto se realizó la caracterización fisicoquímica del agua lluvia para establecer las condiciones de acidez y sus efectos en la estatuaria presente en el parque arqueológico San Agustín en el departamento del Huila – Colombia. Se recolectaron muestras de agua lluvia en cuatro puntos de muestreo (mesita A, B, C, D), con posterior análisis de parámetros fisicoquímicos: acidez, nitratos, sulfatos, pH, temperatura y conductividad. Se realizó análisis de correlación de Pearson, componentes principales (PC) y Cluster (CA) para verificar relaciones significativas el origen común y relación entre parámetros. Las variables conductividad y sulfatos presentan diferencias estadísticamente significativas entre el mes de febrero y los diferentes meses donde se evaluó las precipitaciones ($P < 0.05$). Lo anterior indica que se presenta variaciones espacio temporal en función del tiempo, debido posiblemente a las diferentes actividades antropogénicas aledañas al parque arqueológico de San Agustín que pueden generar problemáticas de contaminación atmosférica y llegar afectar las características fisicoquímicas de las precipitaciones, a su vez deterioro en la estatuaria del parque San Agustín en el tiempo. El análisis estadístico multivariados, componente principal y conglomerados sugieren que las variaciones de los parámetros fisicoquímicos provienen generalmente de fuentes antropogénicas mixtas, industria de fabricación del ladrillos – agroindustria de la panela; generadoras de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre hacia la atmósfera.

En el parque arqueológico San Agustín la composición de la estatuaria corresponde de piedra volcánica, material rico en compuestos de calcita. Razón por lo cual la exposición, debido a procesos de deposición seca y húmeda puede influir en el deterioro de la estatuaria. Los resultados de este proyecto permiten presentar un diagnóstico inicial espacial comparativo en cuatro puntos de muestreo de la zona de estudio, evaluar el nivel de impacto que están soportando la estatuaria por acción de las precipitaciones y serán útiles para seguir desarrollando estrategias de mitigación ambiental; respondiendo a la necesidad de conservación, manejo y gestión de los recursos. Asimismo, permitieron obtener un mejor conocimiento de la dinámica de parámetros fisicoquímicos y la relación con las diferentes fuentes antropogénicas aledañas.

Palabras Claves: Acidez, Agua lluvia, San Agustín, Parque Arqueológico.

ABSTRACT

In this project, the physicochemical characterization of rainwater was carried out to establish the acidity conditions and its effects on the statuary present in the San Agustín archaeological park in the department of Huila - Colombia. Rainwater samples were collected at four sampling points (table A, B, C, D), with subsequent analysis of physicochemical parameters: acidity, nitrates, sulfates, pH, temperature and conductivity. Pearson's correlation analysis, principal components (PC) and Cluster (CA) was performed to verify significant relationships, common origin and relationship between parameters. The conductivity and sulfate variables present statistically significant differences between the month of February and the different months where rainfall was evaluated ($P < 0.05$). The foregoing indicates that there are spatio-temporal variations as a function of time, possibly due to the different anthropogenic activities surrounding the San Agustín archaeological park that can generate atmospheric pollution problems and affect the physicochemical characteristics of rainfall, in turn deterioration in the statuary of the San Agustín park in time. The multivariate statistical analysis, main component and conglomerates suggest that the variations of the physicochemical parameters generally come from mixed anthropogenic sources, brick manufacturing industry - panela agroindustry; generating nitrogen oxides and sulfur oxides into the atmosphere. In the San Agustín archaeological park, the composition of the statuary corresponds to volcanic stone, a material rich in calcite compounds.

Reason why exposure, due to dry and wet deposition processes can influence the deterioration of the statuary. The results of this project allow to present an initial comparative spatial diagnosis in four sampling points of the study area, to evaluate the level of impact that the statuary is bearing due to the action of rainfall and will be useful to continue developing environmental mitigation strategies; responding to the need for conservation, management and management of resources. Likewise, they allowed to obtain a better knowledge of the dynamics of physicochemical parameters and the relationship with the different nearby anthropogenic sources.

Key Words: Acidity, Water rain, San Agustín, Archaeological Park

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, las precipitaciones húmedas o secas y el papel de los contaminantes en el aire es motivo de preocupación para diferentes campos de las ciencias. Esta preocupación se ha centrado principalmente en los efectos adversos para el medio ambiente y la salud humana, pero también en los detrimentos a los monumentos históricos, especialmente a aquellos que son vulnerables a la contaminación por fenómenos naturales entre ellos las precipitaciones húmedas (lluvias).

El Parque Arqueológico San Agustín, localizado en el departamento del Huila es considerado uno de los referentes arqueológicos de gran importancia histórica de Colombia, hasta el punto de ser clasificado por la UNESCO en 1995 Patrimonio de la Humanidad, al constituir una muestra de conjuntos funerarios monumentales, tallados en piedra hace más de mil años. En las cercanías del parque se encuentran localizadas fuentes antrópicas de contaminación atmosférica como la industria ladrillera en el municipio de Pitalito, la industria panelera en el municipio de Isnos, los rellenos sanitarios de los municipios vecinos y el parque automotor que circula por vías aledañas, que ha tenido un gran crecimiento en estos últimos años debido al gran interés turístico y de tránsito para los departamentos del centro y sur oriente del país. Estas fuentes antrópicas de contaminación con el pasar del tiempo puede llegar a generar deterioro en las estatuas del parque, en especial por las precipitaciones húmedas como se ha reportado en otros países (Bravo et al., 2006) y a nivel nacional en la región de la Candelaria en la capital del país (Caucalí y Ibarra, 2008), donde los contaminantes presentes en la atmósfera,

como por ejemplo dióxido de carbono (CO_2), genera acidez natural al disolverse en el agua lluvia, así como dióxido nitrógeno (NO_2) y azufre (SO_2) considerados principales precursores de la lluvia ácida ($\text{pH} < 5.6$).

A pesar que el parque Arqueológico San Agustín posee un valioso patrimonio arqueológico, expuesto a las diferentes condiciones climáticas y la posible contaminación atmosférica no se presentan reportes de la caracterización fisicoquímica del agua lluvia y su relación con las posibles fuentes antrópicas en esta área que permite establecer un punto de referencia de la calidad del aire y los potenciales o posibles agentes contaminantes que en función del tiempo podrían generar efectos negativos en la estuaria, es que planteamos la siguiente pregunta.

¿Las precipitaciones húmedas en el área de influencia del parque arqueológico San Agustín presentaran características de acidez que podrían llegar a causar efectos negativos en la estuaria del parque?

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Precipitación seca y húmeda

La precipitación seca corresponde al retorno de gases y material particulado (polvo atmosférico) que es emitido hacia la atmósfera. Se caracteriza por presentarse a distancias considerables del foco emisor producto del efecto del viento. La precipitación húmeda se considera como la lluvia, nieve o la niebla, (medio físico) que permiten la deposición o lavado de gases a la superficie de la tierra. Actualmente representa mayor importancia debido a las condiciones de acidez que puede generar diferentes efectos negativos en el ambiente (Duarte, 2006; Ruiz y Benavides, 2007).

Las precipitaciones húmedas de carácter ácidas se presentan en dos etapas. 1) Fotoquímica (fase gaseosa), donde mediante la acción de la radiación ultravioleta se presenta la formación de trióxido de azufre (SO_3) y dióxido de nitrógeno (NO_2), producto de la oxidación de los gases SO_2 y NO_2 . 2) Catalítica (fase líquida), donde los óxidos de nitrógeno forman ácido nítrico (HNO_3) generando acidez en el agua lluvia y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) se forma a partir de la conversión del SO_2 catalizado por sales de Fe y Mn presentes en las gotas de agua en la atmósfera.

2.1.2. Características generales de la lluvia ácida.

La lluvia ácida es el nombre que se le da a cualquier precipitación de la atmósfera que sea de naturaleza anormalmente ácida ($\text{pH} < 5.6$). El término se convirtió en común durante la década de 1980 cuando los efectos adversos se reflejaron en el medio ambiente. En el peor de los casos, la lluvia ácida puede afectar a las poblaciones de peces, provocar la degradación e incluso la muerte de lagos y arroyos; causa erosión en los edificios y es peligroso para la salud humana (Driscoll et al. 2001). Normalmente puede llegar a la superficie de la tierra como deposición húmeda o seca. La deposición húmeda, en forma de lluvia, nieve, niebla y granizo, se caracteriza como lluvia ácida cuando los valores de pH son menores que 5.6. Sin embargo, también está se puede presentar como gases ácidos y partículas que se depositan directamente desde la atmósfera que pueden ser dañinas para la salud humana si se inhalan (Rodhe et al. 2002; Likens et al. 2012).

La lluvia normal absorbe dióxido de carbono (CO_2) de la atmósfera, formando ácido carbónico que es ligeramente ácido, producto de la reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, donde el valor de pH generalmente es 5,6 (Kumar, 2004). La lluvia ácida tiene un pH típico de entre 4,2 y 4,4. La mayor acidificación de la lluvia se debe a la presencia de SO_2 ó NO_2 en la atmósfera. Cuando estos son absorbidos por la humedad de la atmósfera, pueden formar ácido sulfúrico o ácido nítrico, ácidos mucho más fuertes que el ácido carbónico, y estos pueden conducir a niveles de

acidez mucho más altos (Likens et al. 2005). Acorde a las unidades de pH la lluvia se puede clasificar en cuatro categorías (Tabla 1).

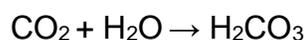
Tabla 1. Valores de pH como indicador de acidez del agua lluvia

Tipo de lluvia	Unidades de pH
Lluvia no ácida	pH > 5.6
Lluvia ligeramente ácida	4.7 < pH ≤ 5.6
Lluvia medianamente ácida	4.3 < pH ≤ 4.7
Lluvia fuertemente ácida	pH ≤ 4.3

Fuente: IDEAM, 2017

2.1.3. Mecanismo de formación de la lluvia ácida

La lluvia ácida principalmente se forma por la acción o la presencia del ácido sulfúrico y nítrico; donde los óxidos de azufre como SO₂ y SO₃, junto con los óxidos de nitrógeno como NO y NO₂ conocidos como NO_x son los precursores fundamentales de estos ácidos. El SO₂ y NO_x son solubles en agua y relativamente estables en la atmósfera. El SO₂ presenta un tiempo de residencia entre 2 a 4 días, donde puede desplazarse a distancias mayores a 1000 km del lugar de emisión. Los NO_x absorben energía en el rango ultravioleta y son característicos por la formación de contaminantes secundarios que generan acidez. No obstante, el agua lluvia presenta una acidez natural producto de la siguiente reacción



Donde, el ácido carbónico (H_2CO_3) corresponde a un ácido débil que genera disminución de las unidades de pH.

En ausencia de contaminación atmosférica la proporción de CO_2 (0.037%, volumen) en la atmósfera es mayor que la del SO_2 ($2 \times 10^{-8}\%$) y los NO_x (NO , NO_2 y NO_3) 10^{-10} a $10^{-6}\%$. No obstante, la acidez en el agua lluvia se refleja con la mayor contribución del SO_2 seguida del NO_2 (Herrera, 1999).

Acorde a Figueruelo y Dávila (2004) para el SO_2 se pueden presentar dos formas para la oxidación como son homogénea y heterogénea, la primera es característica en fase gaseosa, mientras que la segunda se presenta en fase líquida y fase gaseosa con participación de iones metálicos que actúan como catalizadores).

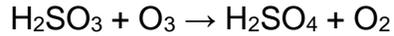
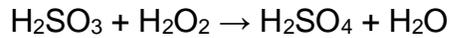
✓ Fase gaseosa, ocurre por la reacción de SO_2 ó SO_3 presente en la atmósfera los cuales se absorben en la superficie del material particulado con anticipación.

Las reacciones que las gobiernan son:

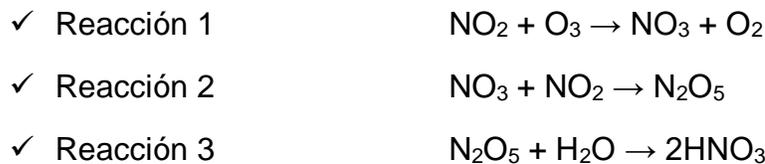


✓ Fase líquida, la presencia de agua en la atmósfera en forma de neblina, niebla, aerosol o nubes hace que se presente la oxidación de SO_2 a H_2SO_3 donde posterior por la acción de H_2O_2 (peróxido de hidrogeno) oxida el H_2SO_3 a H_2SO_4 .





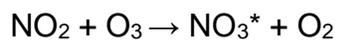
Referente al HNO_3 la producción de este en la atmósfera se presenta por la emisión de óxidos de N_2 desde fuentes antrópicas (Allegri 1986). A partir de la reacción NO_2 y O_3 (ozono troposférico), el HNO_3 se puede formar en función de la secuencia de reacciones.



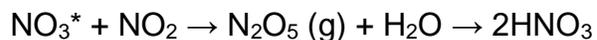
Cabe resaltar, que en presencia de radiación solar y radicales HO^* , el NO_2 se oxida a HNO_3



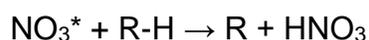
Mientras que en horas de la noche el NO_2 se oxida mediante O_3 , formando diferentes óxidos de N_2 como por ejemplo NO_3^* que debido a su inestabilidad por reacciones fotolíticas se descompone.

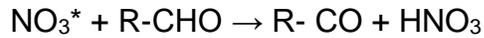


Posterior el radical NO_3^*



Además, el HNO_3 se puede formar por la reacción del radical NO_3^* con alcanos o aldehídos





En general, existen dos tipos de contaminantes: los contaminantes primarios característicos de ingresar a la atmósfera directamente desde la fuente de origen, por ejemplo óxidos de azufre. El otro tipo son los denominados contaminantes secundarios, producto de reacciones químicas del vapor de agua con sustancias como nitrógeno, óxidos de azufre y nitrógeno en la atmósfera. Aunque también pueden llegar a formarse por la reacción entre dos o más contaminantes primarios.

2.1.4. Efectos adversos de la deposición ácida

Orozco Berrenetxea et al. (2004) reporta que las precipitaciones de carácter ácido pueden generar diferentes efectos negativos en diferentes matrices ambientales.

- Ecosistemas acuáticos: el efecto se presenta por una disminución del pH, asociado generalmente a la sobresaturación de la capacidad de neutralización y no se alcanza el equilibrio incrementando la acidez en el ecosistema. Lo anterior, ocasiona vulnerabilidad de las distintas especies de peces, infertilidad, aumento de la tasa de mortalidad, pérdida de zooplancton y fitoplancton, lo que a futuro podría erradicar con las especies sobrevivientes por la por disminución de alimento, generando efectos en la cadena trófica.
- Suelos: produce una disminución del pH lo cual genera pérdida por lixiviación de iones K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} fundamentales para el crecimiento de las plantas. No

obstante, puede ocasionar disponibilidad de metales pesados comúnmente tóxicos y no biodegradables como Hg, Pb, Zn, Cd, Mn, etc., generando problemas en la cadena trófica debido a procesos de bioacumulación y biomagnificación.

- Flora: generalmente los efectos se reflejan en las plantas como la vulnerabilidad a plagas y enfermedades por la falta de nutrientes; generados por la defoliación progresiva, deterioro de corteza y color en las hojas. En cultivos, el comportamiento difiere según el tipo de especie, produciendo efectos negativos como pérdida de follaje, aunque en otros puede generar efectos positivos a causa del aporte de nitrógeno como fertilizante.
- Salud humana: la exposición indirecta de los contaminantes SO_2 y NO_x precedentes de la lluvia ácida al ingresar al sistema respiratorio genera efectos negativos en la salud empeorando o provocando enfermedades como por ejemplo bronquitis, asma, síndrome de Krupp, entre otras.
- Materiales y construcciones: debido a la acidez de la lluvia se pueden presentar efectos como deterioro de la herencia cultural en estructuras a base de hormigón, piedra caliza, mármol y areniscas. Así como el aumento de la velocidad de corrosión de metales, detrimento de monumentos históricos y arqueológicos; generando un costo muy alto en los planes de mantenimiento y para la sociedad como son los casos de monumentos.

2.1.5. Caracterización fisicoquímica de lluvia ácida

Acorde a la nota técnica por el IDEAM, realizada por los autores Ruiz y Benavides en el año 2007 referente a lluvia ácida se encuentra que los parámetros de mayor interés para monitoreo de esta matriz ambiental son nitratos (NO_3^-), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}), sulfatos (SO_4^-), calcio (Ca^{2+}), compuestos orgánicos volátiles y metales pesados, entre otros. Sin embargo, parámetros como pH, conductividad, nitratos y sulfatos son los más utilizados en Colombia para el monitoreo de precipitaciones.

- ✓ El pH refleja la acidez, inducida en el caso del agua lluvia por el contenido de ácidos de cloro, así como de elementos de azufre y nitrógeno. Además, CO_2 , entre otros.
- ✓ La conductividad, capacidad de una sustancia para transportar la electricidad, en función de los iones disueltos (principalmente ácidos) y donde la temperatura juega un papel primordial en la determinación. Por ende, el valor de la conductividad es de gran utilidad en el contenido de sólidos disueltos. Conductividades mayores a $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ en agua lluvia indican características ácidas, por lo cual se debe implementar sistemas de monitoreos de agentes contaminantes.
- ✓ El contenido de NO_3 y SO_4 en el agua lluvia indica el efecto de fuentes de contaminación atmosférica antrópicas como, por ejemplo, transporte automotor, actividades industriales, agroindustrial donde se destaca la

quema de biomasa. Valores entre 0,4 a 2,0 mg/L en nitratos y 2,0 a 8,0 mg/L en sulfatos, indican características ácidas en el agua lluvia.

3. MARCO CONCEPTUAL

A continuación, se presenta un conjunto de conceptos básicos fundamentales como referentes teóricos empleados en el contexto del trabajo, entre ellos:

- ✓ **Ácido:** aumento de la concentración o actividad del catión hidronio de una sustancia o compuesto químico cuando se disuelve en agua, lo cual genera un $\text{pH} < 7$. (Rubin y Tung, 2011).

- ✓ **Calidad del aire:** se entiende como los niveles de las características fisicoquímicas, ruidos o clases de energía que no representan riesgo o que garantizan un ambiente óptimo para las personas y elementos de cualquier naturaleza (Manahan, 2007).

- ✓ **Contaminación atmosférica:** incremento de agentes contaminantes (sustancias químicas o partículas) en la atmósfera con niveles o grados de contaminación que alteran la composición del medio y pueden generar riesgos o efectos negativos para el ambiente (Mosqueira, 2009).

- ✓ **Conductividad:** parámetro mediante el cual se puede conocer el contenido de sólidos e iones disueltos que actúan como electrolitos capaces de conducir

fluido eléctrico y cuyo valor representa el contenido iónico en una solución (Gray, 2004).

- ✓ **Lluvia:** fenómeno hidrometeorológico de precipitación de agua contenido en las nubes característico con diámetro > 0,5 mm (OMM, 1993).

- ✓ **Lluvia ácida:** precipitaciones húmedas con valores de pH < 5.6 producto de la formación de ácido nítrico, ácido sulfuroso y ácido sulfúrico en la atmósfera (Reboiras, 2006).

- ✓ **Meteorología:** estudio de las condiciones atmosféricas en relación a la dinámica de las precipitaciones y otros factores en un tiempo y lugar específico (Holton, 2004).

- ✓ **Nitrato:** compuesto químico formado por nitrógeno y oxígeno. Característicos de ser inodoros, incoloros e insípidos y ser parte fundamental de fertilizantes.

- ✓ **Sulfatos:** sustancias químicas características por presentar átomos de oxígeno como tetraedro alrededor de un átomo central de azufre.

- ✓ **Precipitación:** fenómeno mediante el cual el agua que se pierde en la superficie terrestre retorna en forma de lluvia, nieve o granizo (Spiro y Stigliani, 2005).

4. MARCO LEGAL.

A continuación, se relacionan algunos de los actos administrativos que tiene relación con el desarrollo de este proyecto.

- **RESOLUCIÓN 650, MARZO 29 DE 2010.**

Por la cual se adopta el protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire.

En la presente resolución todos sus artículos tienen aplicabilidad en el proyecto, debido a que este protocolo permitirá conocer cómo se debe monitorear y llevar el seguimiento de la calidad del aire.

- **RESOLUCIÓN 610 DEL 24 DE MARZO DE 2010.**

Por la cual se establece la norma de calidad del aire o nivel de inmisión, para todo el territorio nacional en condiciones de referencia.

Esta resolución aplica en su totalidad con el proyecto dado que, en temas de calidad de aire, establece los valores máximos permisibles de ciertas sustancias que modifican las características del recurso, haciendo que su calidad sea mala.

- **DECRETO 948 DEL 5 DE JUNIO DE 1995.**

Por el cual se reglamentan, parcialmente la Ley 23 de 1973, los artículos 33, 73, 74, 75 y 75 del Decreto- Ley 2811 de 1974; los artículos 41, 42, 43, 44, 45, 48 y 49 de la Ley 9 de 1979; y la Ley 99 de 1993, en relación con la prevención y control de la contaminación atmosférica y la protección de la calidad del aire.

Todos los capítulos de este decreto tienen incidencia en este proyecto menos los siguientes: Capítulo V, VII, VIII, IX, XI, XII y XIII. Frente a lo que resta del decreto, es de gran importancia puesto que se denota diferentes normas o estándares para la contaminación atmosférica, así como las diferentes fuentes que pueden existir. Por otro lado, dictaminan la prohibición de ciertas sustancias tóxicas en los diferentes procesos industriales y en fuentes móviles y con esto medidas de control por las emisiones que estas generan, en caso tal de ser utilizadas. También establecen las funciones de las autoridades ambientales, los departamentos y municipios frente a la calidad del aire de la en la que se encuentren. La información anteriormente nombrada es de gran interés para el desarrollo del proyecto, dado que con esto se tiene una mayor claridad de los tipos de contaminación y fuentes contaminantes que se puedan presentar en la zona de estudio, así como saber cuáles son las obligaciones de las diferentes entidades en caso tal en que se llegue a necesitar alguna solicitud o apoyo frente al tema de calidad del aire.

- **DECRETO 2811 DEL 18 DE DICIEMBRE DE 1974**

Por el cual se dicta el Código Nacional de recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente e incide en la regulación y el manejo de los recursos naturales renovables a partir de los artículos 73 y 191 donde le corresponde al gobierno mantener la atmósfera en condiciones adecuadas con el fin de no causar daños o interferencia al desarrollo de la vida humana, animal o vegetal, y de la misma manera para el proyecto es fundamental conocer las condiciones ambientales mediante los bioindicadores e identificar los sectores que puedan estar afectando la calidad del aire.

5. ANTECEDENTES

5.1. Antecedentes a nivel Nacional

Diferentes reportes a nivel nacional muestran la problemática o efectos por las aguas lluvias. Entre ellos se encuentran el reporte realizado por Caucalí y Ibarra (2008) en la zona de la Candelaria en la capital del país (Bogotá), donde la caracterización fisicoquímica en función de los parámetros como pH, nitratos y sulfatos mostró que las aguas lluvias presentaron características ácidas en el área de estudio considerando los valores de referencia IDEAM; específicamente el 26% de las aguas de lluvias en función del pH (<5.6), 56% respecto a la concentración de nitratos y 60% respecto a la concentración de sulfatos. Respecto a los efectos en la fachada en especial como punto de referencia la catedral primada, susceptible a sufrir mayor deterioro mecánico, debido a que la estructura contempla el 95% de cuarzo, característico de resistencia a $\text{pH} < 5.6$.

Otro estudio que hace aportes sobre el tema fue realizado por Acosta y Barahona (2008) donde se evaluó el efecto que tiene el agua lluvia en ciertas plantas en la Candelaria - Bogotá, encontrando que los parámetros pH, nitratos y sulfatos no cumplen con los criterios de referencia por el IDEAM considerando las aguas lluvias con carácter ácido y lo cual genera efectos en las especies de plantas principalmente por características morfológicas como coloración amarilla de hojas y en algunas plantas como arboloco se presentaron efectos como debilitamiento, a diferencia de otras como el caucho

que fueron más resistentes al efecto por las aguas lluvias. Coligado en esta misma área, López y Herrera (2011) reportaron que la acidez mantiene una relación espacio temporal y condiciones climatológicas para la zona de estudio.

Asociado a la misma dinámica anterior de efecto de las precipitaciones y su relación con las especies de plantas, Ángel y Aparicio (2015) reportaron que mediante el análisis de pH y la conductividad del agua lluvia no se presentaba efecto en las especies de plantas evaluadas (líquenes) al no presentar valores superiores a los de referencia por IDEAM en el parque natural Chicaque; sino que la presencia mínima de estas especies se debía a condiciones ambientales como humedad, temperatura y radiación.

De igual forma se encuentran estudios que las variaciones espaciotemporales de iones negativos SO_4^{2-} y Cl^- son objetos de fuentes naturales (emisiones volcánicas, aerosoles del suelos y sales marinas) como es caso en el departamento de Popayan – Colombia (Burbano y Figueroa, 2014).

Otro estudio referente corresponde al reportado por Rúgeles y Zapata, 2016 en la Serranía del Majuy, donde la caracterización fisicoquímica y el análisis de bioindicadores (líquenes) demostró efecto en la dinámica poblacional de las comunidades de líquenes por las variaciones climáticas.

5.2. Antecedentes internacionales

A continuación, se presentan algunos referentes internacionales asociados a la problemática de las precipitaciones ácidas y su relación con el deterioro o efecto en los monumentos arqueológicos.

- *Efecto de la lluvia ácida sobre el material de construcción de la zona arqueológica El Tajín en Veracruz, México*, reportado por Bravo et al. (2006) donde se propone un mecanismo químico asociado a la lluvia ácida por el cual la caliza de El Tajín es disuelta, indicando un deterioro en función del tiempo y exposición.
- *Composición química de la precipitación en una región maya mexicana*, reportado por Bravo et al. (2000) demostrando la características de acidez del agua lluvia mediante caracterización de pH, Cl^- , conductividad, NH_4^+ , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y K^+ , asociadas a fuentes antrópicas de contaminación.
- *Impacto del clima insular subtropical en la apariencia y estética de los edificios de mármol blanco*, reportado por Chiao et al. (2020) donde se evalúa cómo afecta el clima de la isla subtropical al mármol blanco, encontrando que se experimenta el deterioro de la apariencia y la estética de los edificios de mármol blanco, generado por las características ácidas de las lluvias en la zona.
- *Mármoles translúcidos para aplicaciones de envolventes de edificios: Efectos de la intemperie en la ligereza y el acabado de la superficie cuando se exponen a lluvia ácida simulada*, propuesto por Rosso et al. (2016) con resultados donde los principales hallazgos demuestran cómo los ácidos degradan enormemente las tipologías de mármol, disminución tanto en la distinción de imagen como en los valores de

brillo, color y modificaciones de características estadísticamente significativas.

6. OBJETIVOS.

6.2. Objetivo general.

- Evaluar los parámetros fisicoquímicos del agua lluvia a partir de las mediciones de las variables pH, conductividad, sulfatos y nitratos en las inmediaciones del parque arqueológico de San Agustín, para identificar las posibles condiciones de acidez y sus efectos en la estatuaria presente en el parque.

6.2.1. Objetivos específicos.

- Caracterizar el agua lluvia en inmediaciones del parque arqueológico de San Agustín, a partir de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, sulfatos, nitratos y acidez.
- Evaluar las posibles fuentes de contaminación del agua lluvia mediante análisis estadísticos de correlación de Pearson y los componentes principales.
- Analizar de manera cualitativa el deterioro de la estatuaria presente en el parque San Agustín
- Proponer medidas de prevención y conservación del patrimonio arqueológico presente en el parque.

7. METODOLOGÍA

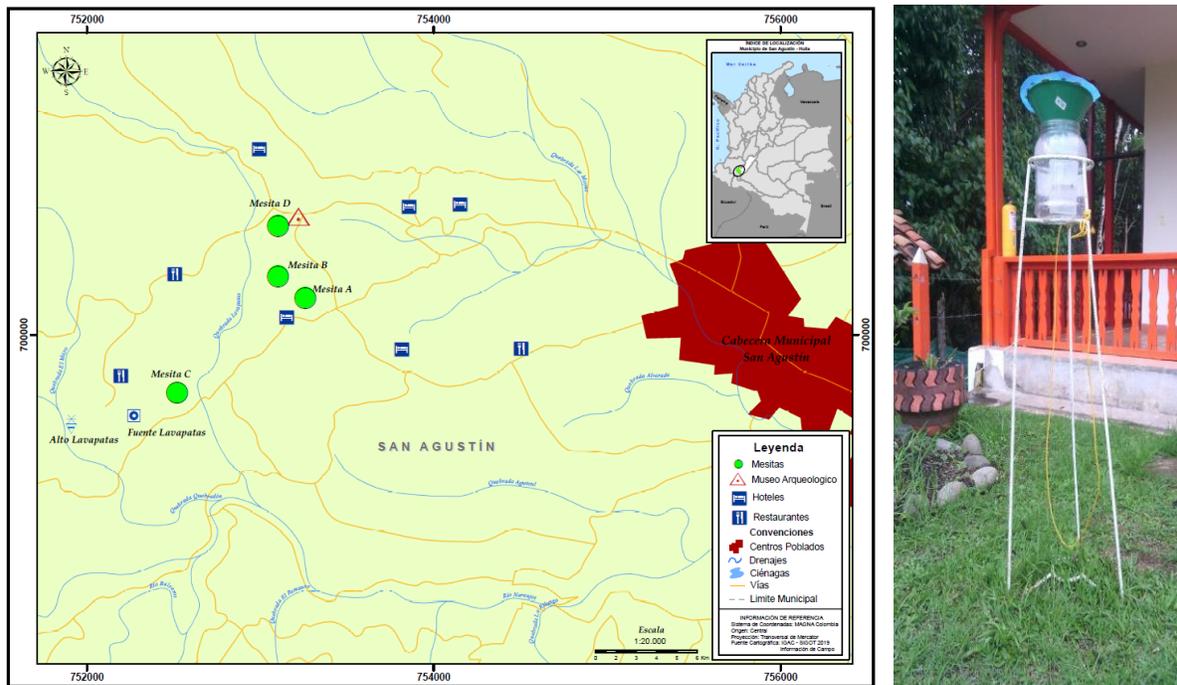
7.1. Área de estudio.

El área de estudio comprende una de las zonas arqueológicas de mayor importancia en Colombia; el Parque arqueológico San Agustín localizado con coordenadas geográficas 1°55'00,0" 76°14'40,2", altura de 1.730 msnm, al sur del departamento del Huila y en el municipio del mismo nombre. Conformado por cuatro mesitas (A, B, C, D), tres predios, un museo arqueológico y el denominado bosque de las estatuas. Los diferentes estilos que se presentan en esta área arqueológica corresponden al naturalista, arcaico, expresionista y abstracto (Dolmatoff, 1972) donde el desarrollo del pueblo escultor se clasifica como el arcaico, el Formativo, el clásico regional y el Reciente (Duque y Cubillos, 1979).

7.2. Recolección de muestras

Se realizó un muestreo de precipitaciones (agua lluvia) entre los meses de febrero y junio de 2017, considerando diferentes puntos de muestreos (mesitas A, B, C, D) del parque arqueológico (Figura 1a). La recolección de la muestra fue en función de las precipitaciones presentadas y volumen recolectado (300 mL) para su posterior análisis en laboratorio. Para la ubicación de las estaciones de muestreos previamente fue solicitado permiso al Instituto Colombiano de Antropología e Historia (ICANH), con sede en la ciudad de Bogotá; entidad encargada de avalar todos los proyectos de investigación concernientes al parque arqueológico de San

Agustín. La recolección de las muestras de precipitación se realizó mediante pluviómetros de una estación meteorológica convencional (Ángel y Aparicio, 2015); obteniendo una única muestra compuesta en cada estación y representativa en función del nivel de precipitación (Figura 1b).



a)

b)

Figura 1. a) Ubicación de puntos de muestreos en el parque arqueológico San Agustín, Colombia. b) Pluviómetro convencional de recolección de agua lluvia.

7.2.1. Caracterización fisicoquímica

La tabla 4 muestra la caracterización fisicoquímica de muestras de agua lluvia acorde a los parámetros de análisis (pH, conductividad, Nitratos, sulfatos), determinados mediante métodos normalizados (APHA, 2012).

Tabla 4. Parámetros analizados en muestras de agua lluvia

Parámetros	Métodos	Equipos	Medición	Análisis	Preservación
Conductividad	Electrométrico	Multiparámetro	<i>In-situ</i>	Inmediato	N/A
pH	Electrométrico	Hanna HI 991301	<i>In-situ</i>	Inmediato	N/A
Iones Sulfato	Espectrofotométrico	Espectrofotómetro	<i>Ex-situ</i>	<28 días	Refrigeración
Iones Nitrate	Espectrofotométrico	de haz visible modelo DR-2800	<i>Ex-situ</i>	<48 horas	HCl Refrigeración

7.3. Análisis estadístico

Los resultados son presentados como la media \pm desviación estándar para el análisis de muestra por triplicado. Se utilizó una prueba t Student para evaluar si existen diferencias significativas entre las concentraciones de parámetros fisicoquímicos en las estaciones de muestreo. El análisis de correlación de Pearson, componentes principales (PC) y cluster (CA) se utilizaron para verificar las relaciones significativas entre parámetros y el origen común entre estos. CA jerárquico se desarrollo de acuerdo con el método de vinculación promedio entre

grupos y la correlación de Pearson como una medida de similitud. Los resultados se informan en forma de un dendograma, lo que proporciona un resumen visual de los grupos. Los resultados del PC se interpretaron de acuerdo con las fuentes antropogénicas hipotéticas de la zona de estudio. El criterio de significación será $p < 0.05$. El análisis estadístico se realizó utilizando el software estadístico SPSS v23.0.0.0. Además, se realizó análisis de información meteorológica de los parámetros velocidad y dirección del viento en el área de estudio mediante la base de datos compilada de las estaciones 21015030 y Betania TV-21010230, establecidas por el IDEAM para monitoreo.

8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

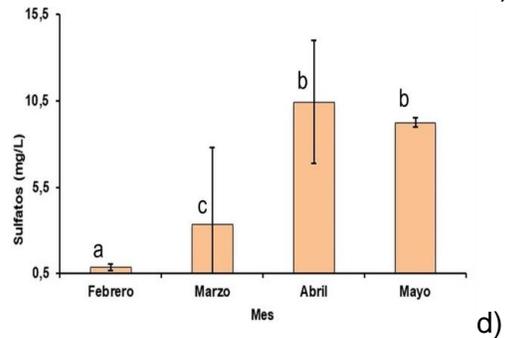
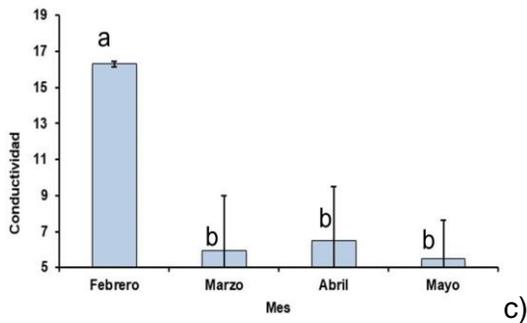
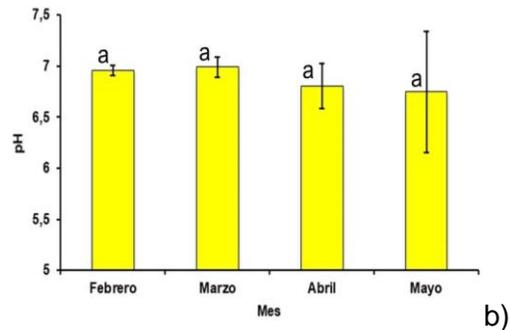
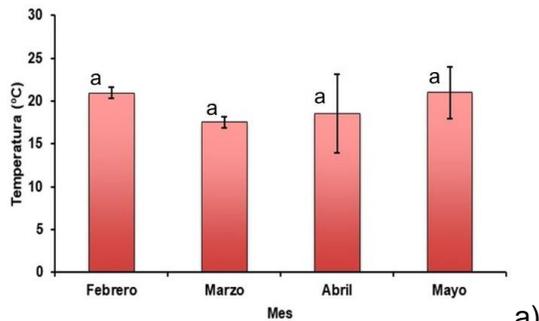
8.1. Caracterización fisicoquímica del agua lluvia

La variación de los parámetros fisicoquímicos en función del tiempo se indica en la figura 2. Las variables conductividad y sulfatos presentan diferencias estadísticamente significativas entre el mes de febrero y los diferentes meses donde se evaluó las precipitaciones ($P < 0.05$). La mayor concentración de acidez se presentó en febrero con diferencia significativa con respecto a los otros meses. Cabe resaltar, en este mes la precipitación no es frecuente y se esperaría incrementos de acidez respecto a la depositación húmeda. Sin embargo, el pH y la concentración de sulfatos y nitratos para este mes no fueron superiores a otros meses, debido posiblemente al carácter básico que pueden presentar partículas de polvo atmosférico (Sanchez et al., 2001; Ruiz y Benavidez, 2007), razón por la cual la acidez se debe posiblemente al incremento de las concentraciones de iones carbonatos (CO_3^{2-}) producto de la disolución de CO_2 en el agua lluvia generado por las emisiones del parque automotor o material particulado. Asociados a los valores más altos de conductividad para el mismo mes que la acidez; corroborando la alta correlación entre estas variables y la no correlación con los iones sulfatos y nitratos (Tabla 5). pH fluctuó entre 6.58 a 7.16 indicando que las precipitaciones se clasifican como lluvia no ácida ($\text{pH} > 5.6$). El comportamiento del pH respecto al periodo lluvioso se atribuye al lavado

atmosférico que se presenta en esta época, a diferencia que en la temporada seca se puede atribuir a los fuertes vientos que la caracterizan.

Las concentraciones de iones sulfato y nitratos se incrementaron en el mes de Abril, asociado esto a la baja de precipitación, vientos ligeros y características atmosféricas secas, condiciones propicias para la concentración de contaminantes que se depositan a posterior por vía húmeda a partir de este mes. Sin embargo, la concentración de iones sulfato en el mes de Mayo disminuyó, ligada esta situación al lavado atmosférico continuo producto de la intensidad y frecuencia de las lluvias. En general, la zona de San Agustín hace parte del Macizo andino y comprende dentro de esta, cuatro de los ríos más importantes de Colombia como son el río Magdalena, Caquetá, Cauca y Patía, por lo cual es considerada como una región húmeda y con frecuentes precipitaciones. Lo anterior indica, bajas temperaturas y pocas horas de insolación en la época húmeda que pueden influir en la acumulación de contaminantes presentes en la atmósfera generando mayor concentración de estos en las precipitaciones. Además, el análisis integrado de la rosa de los vientos (dirección y velocidad del viento) (figura 2g-h), indica que el 80% del tiempo las velocidades oscilaron entre 0.1-1.5 m/s (velocidades bajas), beneficiando a que los contaminantes generados por las diferentes fuentes antropogénicas (industrial, agroindustrial, transporte automotriz) no se dispersen. Finalmente al comparar la concentración promedio respecto a los límites permisibles del IDEAM, se encuentra que las precipitaciones se pueden clasificar como lluvia no ácida en función del parámetro conductividad (<20 $\mu\text{s}/\text{cm}$) y pH (>5.6). Zona de alta contaminación en función del parámetro SO_4 (3 – 8 mg/L). Baja contaminación acorde a la concentración de NO_3 (0.4 – 1.3

mg/L). Resultados similares fueron obtenidos por Ángel y Aparicio (2015) en el parque natural Chicaque donde el pH y la conductividad se encontraron por debajo de los límites permisibles por IDEAM. No obstante, difiere de los reportes realizados por Bravo et al. (2000) donde el agua lluvia en una región Maya mexicana, presenta características de acidez asociadas a fuentes antrópicas de contaminación y superan los valores de referencia IDEAM. Así como los reportados por Caucalí y Ibarra (2008) para el sector la Candelaria-Bogotá, donde los parámetros como pH, nitratos y sulfatos superan los valores de referencia IDEAM; sin embargo, no generan un efecto negativo mediante acción química en los monumentos sino que se encuentran expuestos en mayor medida a procesos mecánicos, lo cual se podría llegar a presentar en las estatuas del Parque San Agustín.



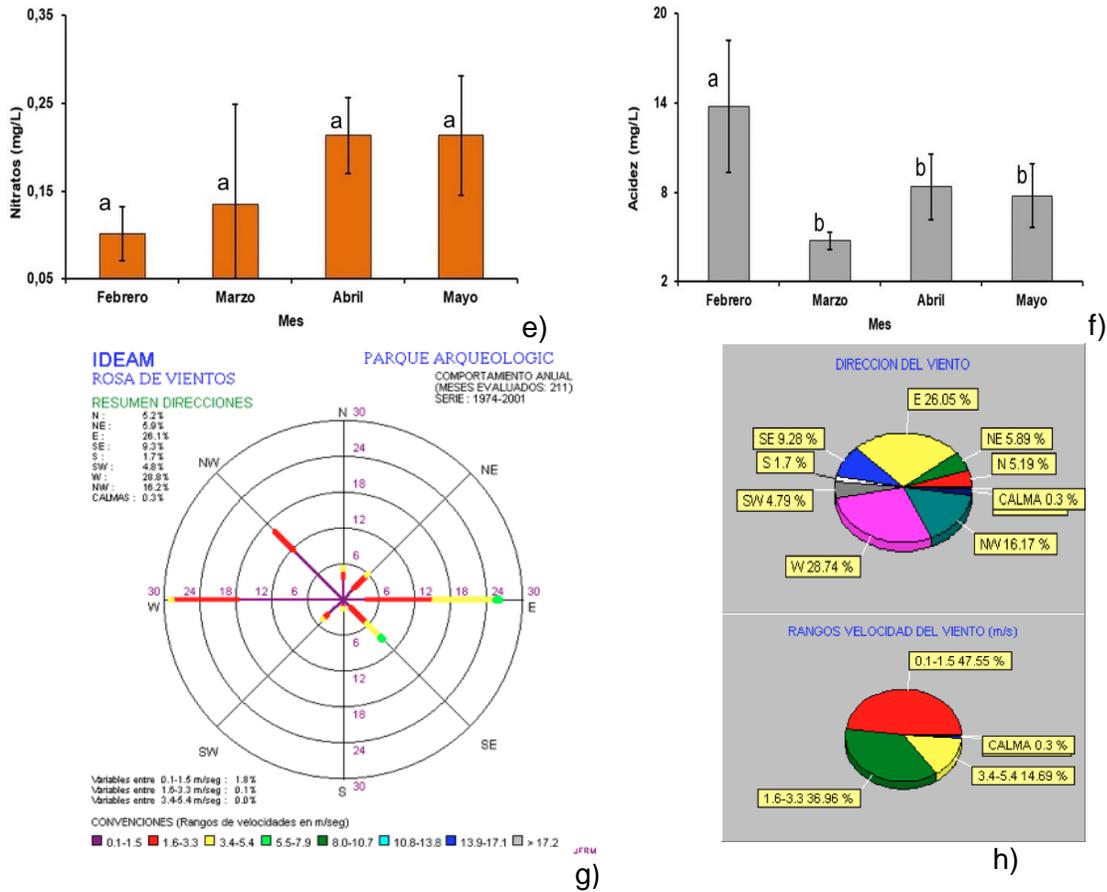


Figura 2. Parámetros fisicoquímicos por meses. a) T, b) pH, c) Conductividad, d) Sulfatos, e) Nitratos, f) Acidez, g) Rosa de vientos (1974-2001; IDEAM, 2016), h) Dirección y velocidad del viento.

Tabla 5. Análisis de correlación de pearson

	Acidez	Conductividad	NO ₃	pH	SO ₄	Temperatura
Acidez	1	0,693*	0,061	-0,295	-0,282	0,157
Conductividad		1	-0,258	0,294	-0,406	0,416
NO ₃			1	-0,315	0,187	-0,259
pH				1	-0,203	0,355
SO ₄					1	0,214
Temperatura						1

Para identificar y analizar las posibles fuentes de origen, se aplicó análisis de correlación de Pearson y componentes principales (PCA). Los resultados de PCA se muestran en la tabla 6. El método PCA conduce a una reducción de la dimensión inicial del conjunto de datos a tres componentes que explica el 83.34 % de la variación de datos. El primer componente principal (PC1), con altas cargas de conductividad y acidez explicó 38.45% de la varianza total. PC1 podría explicarse como una fuente antropogénica compuesta (industria de fabricación del ladrillos – agroindustria de la panela) ya que estas son fuentes de generación de gases a la atmósfera, como óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, material particulado, etc.. que podrían influir en forma significativa en la conductividad y acidez. Sin embargo, la correlación altamente significativa entre las variables conductividad y acidez (Tabla 5) y la no correlación con SO_4 y NO_3 , indican posiblemente otras fuente de contaminación, ligado posiblemente a las emisiones de CO_2 por parte de parque automotor y quema de bioamasa que conllevan a la formación de ácidos débil producto de la reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ generando variaciones en la acidez; además, material particulado con iones carbonatos o alta concentración de carbonatos (principalmente Ca y Mg) que contribuyen a neutralizar la acidez del agua lluvia e incrementan la conductividad (Herut et al. 2000). Sin embargo, para corroborar esta hipótesis se debe realizar estudios de concentración de iones bicarbonatos y correlacionar con los parámetros de acidez y conductividad, considerando de igual modo las variables como Cl, K, Na. PC2 representa 25.83 % de la variabilidad total de los datos, atribuido a pH como variable representativa; mientras que PC3 representa el 19.06%, atribuido a iones

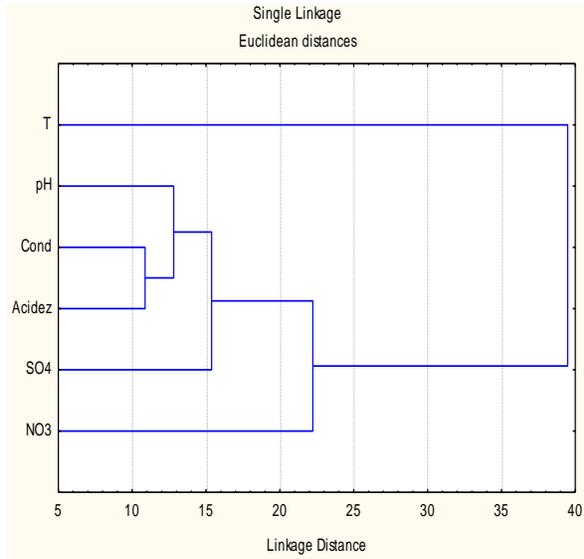
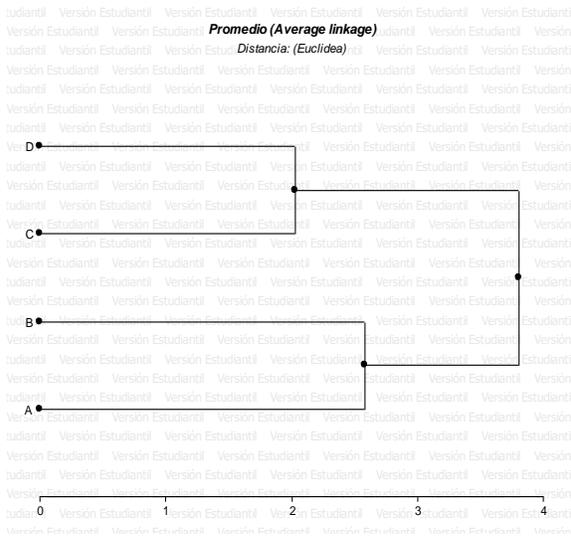
SO₄ y temperatura. La no correlación del pH con NO₃ y SO₄ infiere que no podría ser atribuido a concentraciones de agentes secundarios; sino que puede estar asociado a la presencia de CO₂ en la atmósfera que genera el ácido débil bicarbonato producto de la reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Cabe resaltar que el SO₄ es moderadamente compartido por PC2 y PC3, lo que sugiere que su fuente probable puede ser de naturaleza diversa (agroindustria de la panela y fabricación de ladrillos), así como también para el contenido de nitratos que pueden ser el origen de este tipo de contaminantes. Se realizó un análisis de cluster jerárquico en función de la información evaluada de PCA donde se pueden distinguir tres grupos o grupos principales en el dendograma obtenido a partir de la figura 2a. El Grupo I está compuesto por conductividad y acidez, lo anterior se encuentra acorde con PC1. Por lo tanto, el grupo I probablemente esté asociado con fuentes antropogénicas como emisiones de CO₂ o equilibrio con el presente en la atmósfera (Galloway et al., 1993). El segundo grupo está compuesto por pH, indicando similitud con PC2. pH no presentan correlación estadísticamente significativa con otro parámetro por lo que no se generan a partir de fuentes similares a las indicadas en PC1; así como para el grupo III, donde posiblemente la fuente antropogénica de contaminación como industria panelera y ladrilleras ubicadas al noreste y sureste genere emisiones de contaminantes en especial NO_x que ligados a la dirección y velocidad del viento puedan transportar y dispersar en el área de estudio.

Finalmente, los puntos de muestreo se analizaron también mediante métodos de agrupación (Fig. 3a) y se organizaron en dendograma para identificar grupos similares (Fig. 3b). Los sitios de muestreo podrían agruparse en dos grupos, grupo

1 con 2 estaciones, que representan 50%; ubicadas hacia interior del parque (A y B). Grupo 2 con 2 estaciones, ubicadas hacia las afueras del parque (D y C) curiosamente ubicada frente al sector de las ladrilleras (norte) y la agroindustria de la panela (sur), donde se presentaron la mayor concentración de sulfatos, nitratos y acidez.

Tabla 6. Carga de los factores rotados del modelo de tres componentes

Parámetro	PC1	PC2	PC3
Acidez	0.385	-0.552	0.316
Conductividad	0.630	-0.155	0.074
NO ₃	-0.312	-0.389	0.193
pH	0.290	0.584	-0.194
SO ₄	-0.420	0.220	0.617
T	0.312	0.360	0.662
Valores propios	2.30	1.55	1.14
% varianza	38.45	25.83	19.06
% acumulativo	38.45	64.28	83.34



a)

b)

Figura 3. Dendrograma por agrupamiento jerárquico para los sitios de muestreo (a) y parámetros (b).

8.2. Deterioro estatuario

Considerando que las precipitaciones húmedas en función de la caracterización no presentaron características de acidez, el deterioro estatuario se evaluó mediante inspección visual con registro fotográfico y conocimiento de los componentes de la estructura para establecer los posibles efectos en función del tiempo de variables de contaminación.

Basado en lo anterior se conoce que en el parque arqueológico San Agustín la composición de la estatuaria corresponde de piedra volcánica, material rico en compuestos de calcita, vulnerables a daños causados por las lluvias de carácter ácido e inclemencias del clima (Steiger, 2015). Razón por lo cual la exposición, debido a procesos de deposición seca y húmeda puede influir en el deterioro de la

estatuaria. La tasa de erosión total de un material expuesto al ambiente exterior consta de dos componentes: disolución química y desintegración granular. La última consiste en la pérdida de granos sólidos del material debido a las fuerzas mecánicas de la gravedad, el viento, los ciclos térmicos, etc, lo cual podría estar presentándose en la estatuaria del parque en función del tiempo y características meteorológicas (Mossotti et al., 2001). Asociados con la interacción de los contaminantes como lo son gases o material particulado, el depósito o contacto estos con la superficie del material estructural de la piedra puede generar reacciones en especial en estructuras ricas en carbonatos o empobrecer las características físicas al presentar ennegrecimiento lo cual beneficia la oxidación del SO_2 a sulfato que a futuro pueden generar ataques químicos que se podrían presentar en el parque San Agustín como se observa en el registro fotográfico (Figura 4a).

La estatuaria del parque San Agustín generalmente presenta superficies porosas y rugosidad superficial asociados a espacios vacíos y estructura del material rocoso que favorecen el depósito de partículas como se puede observar en la figura 4b; donde la deposición seca del SO_2 y NO_x podrían ser agentes de deterioro muy importante que pueden afectar a largo plazo la estatuaria (Grossi y Brimblecombe, 2004) (Figura 4 c-d).

Sin embargo, factores como la humedad higroscópica de la roca juegan un papel fundamental en el proceso debido a que a menor tamaño de poro y mayor superficie, mayor nivel de absorción de contaminantes (Livingston, 2016). Por lo

cual se debe realizar monitoreo continuo de las variables anteriormente mencionadas para conocer el efecto de fuerzas mecánicas; aunque los niveles encontrados de estos parámetros se encuentren bajo la normatividad.

La disolución química a menudo facilita la desintegración granular al atacar las fases de unión intergranular que mantienen unidos los granos (Comité et al., 2017). La deposición húmeda, o lluvia ácida, se considera el precursor fundamental de este proceso y se define como la presencia de acidez en el agua de lluvia en exceso de los ácidos naturales como resultado de las actividades humanas. Cabe resaltar que los resultados de pH en la zona de estudio indican lluvia no acida. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la contribución antropogénica consiste principalmente de ácido sulfúrico y nítrico procedente de las reacciones de oxidación gases de azufre y nitrógeno producto de las actividades que se desarrollan en zonas aledañas al parque San Agustín. El contacto de tal solución con piedra de carbonato neutraliza esta acidez a través de la reacción:



Lo mismo sería válido para el NO_3^- , o cualquier otro anión ácido presente (Comité et al., 2017). Dado que esta reacción implica solo la disolución de una sal neutra, no hay cambio en el pH ni en las concentraciones de las especies de carbonato, sino que hay una ganancia neta en la concentración de SO_4^{2-} , por lo tanto, se presenta la disolución del carbonato, por lo cual se puede considerar un efecto que puede llegar a implicar efectos a largo plazo (Livingston, 2016).

Lo anterior indica que la estatuaria del parque San Agustín se encuentra expuesta a estos procesos en función del tiempo por lo cual se puede presentar deterioro de las características físicas reflejado posiblemente como se observa en la figura 4 c-d; indicando que independiente de los programas de monitoreo y restauración, la continua exposición principalmente por las precipitaciones húmedas puede llegar a generar efectos negativos severos.

Cabe resaltar, que incluso en ausencia de cualquier acidez antropogénica, la piedra con iones carbonato se disolverá en el agua de lluvia, ya que la calcita tiene una ligera solubilidad en agua pura, que en teoría es de 11 mg/L a 25°C. Esto se incrementa en presencia de dióxido de carbono atmosférico y a la presión atmosférica de CO₂ de 101.5 Pa (10^{-3.5} bar), alcanza 43 mg/L (Butler, 1982) que para el caso de estudio podría ser el componente principal de la acidez del agua lluvia, considerando valores de pH hasta 5.6. Esta leve cantidad de disolución se vuelve muy significativa a lo largo de los periodos geológicos (disolución natural) y recibe el nombre de efecto karst. Finalmente, para comprender la falta contraintuitiva de la correlación entre las variables fisicoquímicas de la lluvia y los efectos sobre la estatuaria del parque San Agustín, la pérdida por disolución química de los materiales escultóricos, se debería utilizar un enfoque (escorrentía frente a lluvia y deposición seca) en la estatuaria para conocer el balance de masa frente a estos tres fenómenos y así conocer cuál es de mayor contribución en el deterioro. Cabe resaltar que la estatuaria no es la única en recibir efectos negativos por la lluvia; la vegetación y el suelo atacados por la lluvia ácida puede generar efectos como pérdida de nutrientes (K, Mg y Ca)

y exposición a plagas y enfermedades por pérdida de cubierta cerosa en hojas, respectivamente.



a)



b)



c)



d)

Figura 4. Deterioro estatuario en el parque San Agustín.

8.3 Medidas de prevención y conservación del patrimonio arqueológico.

Monumentos y esculturas son testimonios de la historia y pertenecen a nuestro patrimonio cultural. Fueron construidos para desafiar el tiempo, pero la degradación progresiva da evidencia de una pérdida irreparable de nuestro pasado. La decadencia no se puede evitar, pero se puede limitar. Muchas investigaciones se centran en la preservación de monumentos a través de la evaluación de la intemperie y la comprensión de las causas para encontrar soluciones. El parque arqueológico de San Agustín es uno de centros históricos emblemáticos en Colombia, no obstante, las inclemencias del clima pueden llegar a generar degradación progresiva en su estatuaria. Razón por lo cual se debe realizar estrategias de control, manejo específico y conservación ya que hace parte del listado mundial de patrimonios declarado por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura –UNESCO- 1995 al presentar un testimonio único y excepcional de una civilización desaparecida, así como también patrimonio nacional de la humanidad otorgado por el consejo de Monumentos nacionales.

Dentro de las estrategias de preservación y conservación se pueden plantear las siguientes:

Desde un punto de vista ambiental se pueden realizar diferentes investigaciones con la finalidad de prevenir, preservar y conservar la estatuaria, entre ellos: Estudios de evaluación de pérdida de peso y aumento de la concentración de Ca y otros elementos en el agua de escorrentía debido a la disolución por efecto de

agua de lluvia. Degradación progresiva de piedras simulando el efecto de las lluvias ácidas enriquecidas en ácidos sulfúrico y nítrico. Correlaciones entre la pérdida de peso, el contenido de carbonato u otro elemento y la microestructura permitiendo establecer la influencia de las características de piedra intrínsecas tales como la porosidad, área de superficie específica y composición mineral (o química). Modelos de predicción de la pérdida de material de acuerdo con los parámetros químicos y dependiendo de las condiciones ambientales. Modelos de dispersión de contaminantes desde las fuentes antropogénicas que pueden afectar indirectamente la estatuaria del parque San Agustín. Entre otros estudios científicos que permitirían tomar decisiones a priori a los entes gubernamentales encargados para establecer mecanismos de restauración, preservación y conservación de la estatuaria permitiendo así la interacción de la parte académica científica con el entorno social, cultural e histórico.

El deterioro antropogénico no solo se presenta por fuentes de contaminación o condiciones medioambientales; sino que se puede llegar a presentar en contra de los monumentos al realizar grafitis, rayones, manchas, inscripciones, incisiones e inclusive fracturas. Lo anterior demuestra la falta de cultura y conocimiento que presenta la sociedad frente al valor histórico que representa la estatuaria del parque San Agustín. Razón por lo cual no simplemente estrategias de prevención a través de personal, límites físicos o judicializaciones (Artículo 18, Capítulo III del decreto 833 de 2002) no es idóneo para evitar este tipo de eventos. Lo anterior indica que se deben adoptar otras estrategias de prevención con el ánimo de preservar y conservar como por ejemplo encapsulamiento mediante material de

vidrio o acrílico, el cual permitiría proteger de la fuente de deterioro quizás el más perjudicial (ser humano). Sin embargo, se debe tener en cuenta que se deben evaluar el efecto de este tipo de estrategias en función de las condiciones ambientales en especial la humedad por lo cual se debería contar con sistemas de control de temperatura, extracción, etc.... que permitan mantener un ambiente de preservación y conservación.

En términos generales, existen acciones establecidas de conservación preventiva y la restauración basada en la Política Pública del Patrimonio Cultural de mueble en Colombia (2013). Sin embargo, para cumplir a cabalidad y poder mantener el regalo histórico de nuestros ancestros debe existir interrelación entre diferentes disciplinas (política, social, científica, académica, etc...) que permitan implementar estrategias y tomar decisiones a los entes gubernamentales para la preservación y conservación de la estatuaria del parque San Agustín.

9. CONCLUSIÓN

La caracterización fisicoquímica de las precipitaciones húmedas demuestra que no se presentan lluvias de carácter ácido por lo que el deterioro de la estatuaria en el parque San Agustín se presenta por efectos de deposición seca y procesos mecánicos en función del tiempo.

Las concentraciones de parámetros fisicoquímicos en las muestras de precipitaciones mostraron variabilidad espacial, siendo más alta en zonas con fuentes antrópicas más cercanas.

El análisis estadístico multivariados sugiere un origen mixto de los parámetros fisicoquímico por influencia de las fuentes antropogénicas. Generalmente, la conductividad y las concentraciones de acidez, SO_4 y NO_3 se encuentran asociadas a las industrias de producción del ladrillo y panela ubicadas al sureste y noreste del parque San Agustín.

En general, se deben implementar estrategias que vinculen diferentes disciplinas (política, social, científica, académica, etc....) para reducir el deterioro estatuario; así como proporcionar una base de conocimientos para enfocar de manera efectiva las políticas de protección y gestión de los riesgos futuros a la que puede estar expuesta la estatuaria del Parque San Agustín.

10. REFERENCIAS

Acosta Ochoa, D. M., & Barahona Pardo, L. (2008). Estudio preliminar sobre los efectos que pueden causar la lluvia ácida en las especies vegetales Caucho Sabanero (*Ficus Soatensis*) Arboloco (*Smallanthus Pyramidalis*) y Cajeto (*Cythorexylum Subflavescens*) en la estación piloto de la Universidad de La Salle localidad 17, La Candelaria. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/331

Angel, M y Aparicio M. (2015). determinación de comportamiento ácido en las precipitaciones del parque natural Chicaque y su posible afectación a la vegetación. Facultad De Ingeniería Ambiental, Universidad Santo Tomás. Retrieved from <https://repository.usta.edu.co/handle/11634/340>

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 25th ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation; 2012.

Allegri T.H. (1986). Acid Rain. In: Handling and Management of Hazardous Materials and Waste. Springer, Boston, MA. https://bbibliograficas.ucc.edu.co:2160/10.1007/978-1-4613-1959-7_14.

Butler, J., 1982. Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications. Addison-Wesley, Reading MA.

Bravo, A.H., Soto, A.R., Sosa E., Alarcon, J., Sanchez, A.P., Ruíz, J., 2006. Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico. Environmental Pollution. 144, 655 – 660.

Bravo, A.H., Soto, A.R., Torres, J.R., Sanchez, A.P., 2000. Effects of wet acidic deposition on carbonate stone from Maya Monuments, Mexico (paper # 939). Air & Waste Management. A & WMA'93rd. Annual Conference & Exhibition Proceedings (CD-ROM).

Burbano, M., & Figueroa, A. 2014. Variabilidad espacio-temporal de aniones (SO_4^{-2} y Cl^-) en el agua lluvia de Popayán, Colombia. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 15.

Caucalí, C., Ibarra, N. 2008. Diagnóstico de lluvia ácida en el sector histórico de la Candelaria Bogotá D,C y sus efectos sobre la fachada de la catedral primada de Colombia. Universidad de La Salle.
https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/660

Comité V., Alvarez de Buergo M., Barca D., Belfiore C.M., Bonanza A., La Russa M.F., Pezzino A., Randazzo L., Ruffolo S. Damage monitoring on carbonate Stone: Fiel exposure tests contributing to pollution impact evaluation in two Italian sites. Construction and Building Materials. 152 (2017), 907-922.

Chiao, Y., Chen, P., Liao, W. 2020. Impact of subtropical island climate on the appearance and aesthetics of white marble buildings. Journal of Building Engineering. 31, 101334.

Driscoll, C.T., Lawrence, G.B., Bulger, A.J., Butler, T.J., Cronan, C.S., Eagar, C., et al., 2001. Acidic deposition in the northeastern United States: Sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. *BioScience* 51, 180-198.

Dolmatoff, G. (1972). *San Agustín a cultura of Colombia*. Praeger Publishers New York.

Duarte AF. Aspectos da climatologia do Acre, Brasil, com base no intervalo 1971-2000. *Revista Brasileira Meteorologia*. 2006;21(3b):308-17.

Duque, L., Cubillos, J. 1979. *Arqueología de San Agustín, Alto de los Ídolos Montículos y Tumbas*. Fundación de Investigación Arqueológica. Banco de la República, Bogotá.

Figueruelo, J y Dávila., 2004. *Química – física del ambiente y de los procesos medioambientales*”. M. Editorial Reverté, S.A. 304

Ford, D., Williams, P.D., 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Revised Edition. John Wiley & Sons Ltd., Chicester, UK.

Galloway, J.N., Savoie, D.L., Keene, W.C., Prospero, J.M. 1993. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for NSS sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean *Atmos. Environ.*, 27:2, 235-250

Gray, James R. (2004). «Conductivity Analyzers and Their Application». En Down, R.D; Lehr, J.H., ed. Environmental Instrumentation and Analysis Handbook. Wiley. pp. 491-510. ISBN 978-0-471-46354-2. Consultado el 20 de mayo de 2021.

Grossi C.M., Brimblecombe P. Aesthetics of simulated soiling patterns on architecture, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 3971–3976.

Herrera - Londoño, M.L. Lluvia ácida aspectos fisicoquímicos y ambientales. Cali: FAID, 1999, p. 13

Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., Rosenfeld, D. 2000. Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel. Atmospheric Environment, 34: 8, 1281-1292

Holton, J.R., 2004: An Introduction to Dynamic Meteorology. Libro: 4.^a ed. Ámsterdam: Elsevier Academic Press. 529 pp.

ICANH. (2011). Parque Arqueológico Nacional de San Agustín. San Agustín: Instituto Colombiano de Antropología e Historia.

IDEAM. (2017). Boletín informativo sobre el monitoreo de los fenómenos de variabilidad climática "Niño" y "Niña". Colombia.

Likens, G.E., Buso, D.C., Butler, T.J., 2005. Long-term relationships between SO₂ and NO₃ and NO_x concentration in bulk deposition at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. J. Environ. Monitoring 7, 964-968.

Likens, G.E., Butler, T.J., Rury, M.A., 2012. Acid rain. In: Anheier, H.K., Juergensmeyer, M. (Eds.), Encyclopedia of global studies. Sage Publications, Los Angeles, CA, pp. 17-19.

Livingston R.A. Acid rain attack on outdoor sculpture in perspective. Atmospheric Environment 146 (2016) 332-345.

López, V.L., Herrera, G., 2011. Diagnóstico de Lluvia Ácida y Condiciones Meteorológicas Asociadas en el Barrio La Candelaria – Bogotá D.C. Publicaciones E Investigación, 5(1), 101-119. <https://doi.org/10.22490/25394088.589>

Mossotti, V.G., Eldeeb, A.R., Reddy, M.M., Fries, T.L., Coombs, M.J., Schmiermund, R.L., Sherwood, S.I., 2001. Statistical Compilation of NAPAP Chemical Erosion Observations. Open File Report 98e755. U.S. Geological Survey, Reston, VA.

Mosqueira S. Introducción a la Química y el ambiente. Ed. Patria. México, 2009.

Manahan, S., Leyva, I. Introducción a la química ambiental. España: Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.

Orozco Berrenetxea, C., Pérez Serrano, A., González Delgado, Ma., Rodríguez Vidal, F., Alfayate Blanco., 2004. Contaminación ambiental. Una visión desde la química". J. Ed. Thomson, Paraninfo, S.A. 349.

OMM, "Atlas Internacional de Nubes", Volumen I: "Manual de observación de nubes y otros meteoros", Publicaciones de la OMM, n.º 407, Ginebra, 1993.

Reboiras, M. D. (2006). Química: la ciencia básica. Editorial Paraninfo. ISBN 9788497323475. Consultado el 16 de Mayo de 2021.

Rodhe, H., Dentener, F., Schulz, M., 2002. The global distribution of acidifying wet deposition. Environ. Sci. Technol. 36, 4382 - 4388.

Rosso, F., Jin, W., Pisello, A., Ferrero, M., Ghandehari, M., 2016. Translucent marbles for building envelope applications: Weathering effects on surface lightness and finishing when exposed to simulated acid rain. Construction and Building Materials, 108, 146 – 153.

Ruiz, P., & Benavidez, H. (2007). Documento técnico de respaldo a la información sobre lluvia ácida. IDEAM.

Rubin, Mark G.; Tung, Rebecca C. (2011-09). Exfoliación química. Elsevier España. ISBN 9788480868914. Consultado el 24 de Abril de 2021.

Rubinson J. Química Analítica Contemporánea. Editorial Pearson Educatiun. 2000.

Rúgeles Ferreira, M. A., & Zapata Cristancho, N. M. (2016). Diagnóstico de condiciones de acidez del agua lluvia en la finca 'Innovación Andina' – zona sur de la Serranía del Majuy (2016-II), por medio de métodos fisicoquímicos y análisis de comunidades líquénicas como bioindicadores. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/186

Sánchez L., Morales J., Barroso O., Quiva D., Mesa J., Portillo D., Cano Y. e Iriarte N. (2001). Evaluación de la composición química de muestras de lluvia en la

ciudad de Maracaibo. V Congreso Venezolano de Química. Maracaibo, Venezuela. 1 al 5 de abril, 2001. pp. 701-704.

Spiro T y Stigliani W. Química medioambiental. Segunda edición, 2005. ISBN: 84-205-3905-8.

Steiger, M., 2015. Air pollution damage to stone. In: Brimblecombe, P. (Ed.), Urban Pollution and Changes to Materials and Building Surfaces. Imperial College Press, pp. 65 -102.