

#### UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DEL POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

#### MAPEO DEL RIESGO DE RECESIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL DE ROCA POR DEPOSITACIÓN SECA Y HUMEDA DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO

# TESIS

#### QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

#### DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA (FÍSICA DE LA ATMÓSFERA)

#### **PRESENTA:**

## JAVIER OMAR CASTILLO MIRANDA

#### **COMITÉ TUTORAL:**

Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez (Director de Tesis) Centro de Ciencias de la Atmósfera Dr. Ricardo Torres Jardón Centro de Ciencias de la Atmósfera Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez Facultad de Química

Ciudad Universitaria Cd. Mx.

mayo 2018



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por la beca doctoral que permitió la realización de este trabajo y los proyectos **SEMARNAT/CONACYT** 2006: 23801 y 23496.

Al **Posgrado en Ciencias de la Tierra** y al **Centro de Ciencias de la Atmósfera**, por haber tenido la oportunidad de convivir con gente talentosa que forma esta gran comunidad universitaria.

Al **Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez**, por ser mi tutor, por todo el apoyo y amistad, que me ha brindado a través de todos estos años; y sobre todo por guiarme y compartirme sus conocimientos.

Al **Dr. Ricardo Torres Jardón** y al **Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez** por ser parte de mi comité tutoral, por todo el apoyo, amistad, comentarios, consejos que me brindaron.

Al **Dr. Rodolfo Sosa Echeverría**, al **Dr. Héctor Víctor Cabadas Báez** y al **Dr. José Agustín García Reynoso** por ser parte de mi jurado de evaluación y por sus valiosas observaciones que permitieron mejorar este trabajo de tesis.

Al **Dr. José Agustín García Reynoso** por su valiosa aportación y apoyo con información y datos del Modelo MCCM y a la **M. C. Bertha Eugenia Mar Morales**, por su amistad e importante apoyo con el sistema de información geográfico ArcGIS.

Al **Ing. Luis Alejandrino Torres Montes** y **Químico Manuel Reyes García** del Laboratorio de Química Arqueológica y Conservación del Instituto de Investigaciones Antropológicas, UNAM; por la información proporcionada.

Al **Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México**. Por apoyo para localizar información.

A la Dirección de Registro Público de Monumentos y Zonas arqueológicas y a la Coordinación Nacional de Monumentos Históricos del Instituto Nacional de Antropología e Historia. A la Coordinación Nacional del Servicio Meteorológico Nacional de la Comisión Nacional del Agua. Por la información proporcionada.

A la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía Manuel del Castillo Negrete (ENCRyM) CONACULTA/INAH. Por la información proporcionada.

Al Lic. Carlos Contreras González por su apoyo en el área de soporte técnico de computación.

Mi agradecimiento al **área secretarial** y **administrativa** del **Posgrado en Ciencias de la Tierra** y del **Centro de Ciencias de la Atmósfera**, por su apoyo en tramites académicos y administrativos.

# **DEDICATORIAS**

A mi mama **Noemí Miranda** por su amor, comprensión y palabras de aliento que me motivaron a concluir esta etapa profesional. A mi papa **José B. Castillo**, por contar con él hasta el último momento, seguramente desde el cielo siempre contare con su apoyo.

> A mis hermanos: **José G. y Heriberto** por ser un ejemplo de superación y contar con su apoyo en todos los aspectos.

A mi familia: Sobrinos (**José Eduardo**, **Mauricio y Alejandro**; a mis primas y primos (**Elías Tobon Camargo**, por su amistad y apoyo incondicional); tíos y tías.

A mis **amigos** y **compañeros** por sus muestras de amistad y que de alguna forma contribuyeron a este trabajo.

# ÍNDICE

	Pag.
RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	2
1. 1. Dianteemiente del nuchlame	3
1.2. Justificación	4
1.2. Justificación	5
1.4. Objective general	S
1.4. Objetivo general.	0
1.5. Objetivos específicos	0
2. ANTECEDENTES	7
2.1. Patrimonio cultural	7
2.1.1. Monumentos y zona de monumentos	7
2.1.2. Clasificación del patrimonio	8
2.2. Geología de rocas en construcciones	9
2.2.1. Definición y origen de las rocas	9
2.2.2. Rocas sedimentarias	10
2.2.3. Rocas ígneas	10
2.2.4. Rocas metamórficas	11
2.2.5. Intemperismo de rocas ígneas	13
2.3. Métodos para medir el intemperismo y la erosión de la superficie de las rocas	13
2.4. Recesión superficial de rocas carbonatadas y volcánicas	18
2.5. Deterioro de roca en México.	21
2.6. Selección de la función de daño	22
2.6.1. Procesos de disolución de roca caliza	23
2.6.1.1. Efecto karst	24
2.6.1.2. Depositación seca	24
2.6.1.3. Efecto de la acidez	25
2.6.2. Modelos teóricos para la disolución de roca caliza	25
2.6.2.1. El modelo de Livingston	25
2.6.2.2. El modelo de Webb	26
2.6.2.3. El método de Baedecker	27
2.6.2.4. El modelo de Lipfert	28
2.6.3. Velocidades de depositación	30
2.6.3.1. Resistencia de la superficie a la depositación de SO <sub>2</sub>	30
2.6.3.2. Velocidades de depositación de componentes de nitrógeno	31
2.7. Descripción y características del Modelo Regional de Calidad del Aire	
Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM)	31
2.7.1. Descripción de MCCM	32
2.7.2. Dinámica	32
2.7.3. Transporte turbulento en la capa limite (PBL)	34
2.7.4. Química de la fase gaseosa	35
2.7.4.1. Química inorgánica	36
2.7.5. Frecuencia de fotólisis	39
2.7.6. Depositación seca	40

2.8. Zona de estudio
2.8.1. Características geográficas y climáticas.
2.8.2. Contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México
2.8.3. Descripción de algunos sitios del patrimonio arqueológico, histórico y
artístico
<b>3. MÉTODOS</b>
3.1. Clasificación y selección de los sitios del patrimonio cultural
3.1.1. Tipos y propiedades de las rocas del patrimonio histórico de la Zona 51
Metropolitana del Valle de México
3.2. Base de datos de los parámetros de las funciones dosis-respuesta
3.3. Selección de la función de daño
3.4. Análisis geoestadístico
3.4.1. Análisis exploratorio de datos espaciales
3.4.1.1. Histograma
3.4.2. Transformación de los datos
3.4.3. Validación cruzada
3.5. Métodos de interpolación
3.5.1. Interpolación con la media ponderada por el inverso de la distancia (IDW) 59
3.5.2. Técnicas de interpolación geoestadísticas: Kriging ordinario
3.6. Selección del método de interpolación
4. RESULTADOS Y DISCUSION
4.1. Mapas de capas de los parametros de las funciones dosis-respuesta y de
12 Comparación de la recesión superficial con la recesión superficial natural
4.2. Comparation de la recesión supernetar con la recesión supernetar natural
A 3 Comparación de recesión estimada para la ZMVM con valores de recesión de
ciudades europeas para roca caliza
ciudades europeas para roca canza
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
5.1. Conclusiones
5.2. Recomendaciones
BIBLIOGRAFÍA

# ANEXOS

ANEXO A
Cuadro A.1.1. Factores de ajuste para las estaciones de la RAMA obtenidas por el
modelo MCCM
Cuadro A.1.2. Índice de concordancia de las estaciones de la RAMA obtenidas por
el modelo MCCM
Cuadro A.1.3. Base de datos de $[SO_2]$ (µg/m <sup>3</sup> ) valores de redes de monitoreo y estimados del modelo MCCM.
Cuadro A.1.4. Base de datos de [HNO <sub>3</sub> ] ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> ) valores estimado con la función
empírica del proyecto MULTI-ASSESS
Cuadro A.1.5. Base de datos de [H+] (µmol/l) REDDA
Cuadro A.1.6. Base de datos de Precipitación (m) valores de redes de monitoreo
ANEXO B
Ejemplos de imágenes del daño al Patrimonio Cultural
Figura B.1.1. Iglesia Plaza Conchita
Figura B.1.2. Hemiciclo a Juárez
Figura B.1.3. Zona Arqueológica de Tlatelolco
Figura B.1.4. Edificios del centro histórico de la Ciudad de México
Figura B.1.5. Museo Nacional de las Intervenciones
ANEXO C
C.1. Propiedades físicas
C.1.1. Sistema poroso
C.1.2. Comportamiento hídrico
C.1.3. Propiedades mecánicas

# ÍNDICE DE CUADROS

	Pag.
Cuadro 2.1. Métodos utilizados para medir las tasas de cambio en la superficie de	
la roca	14
Cuadro 3.1. Propiedades físicas de los tipos de rocas carbonatadas	52
Cuadro 3.2. Propiedades físicas de los tipos de rocas volcánicas	53
Cuadro 4.1. Estimado de recesión (micras) del año 2007 en roca carbonatada	72
Cuadro 4.2. Estimado preliminar de recesión (micras) de 2007, en roca volcánica	
El modelo de Lipfert utilizado para este propósito no es ideal para este tipo de roca	73
Cuadro 4.3. Recesión superficial natural y recesión superficial (micras) de 2007 en	
roca carbonatada	75
Cuadro 4.4. Recesión superficial natural y recesión superficial (micras) de 2007 en	
roca volcánica.	76
Cuadro 4.5. Valores promedio de parámetros meteorológicos y de contaminación	
empleados en la estimación de la recesión para roca calcárea para la ZMVM en	
1990	78
Cuadro 4.6. Valores de recesión estimados para roca caliza (1981-2000) en	
ciudades europeas y áreas de la ZMVM (1990)	78

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 2.1. Zona de Monumentos Arqueológicos de Teotihuacán	44
Fig. 2.2. Iglesia de San Juan Bautista	45
Fig. 2.3. Casa de Morelos	45
Fig. 2.4. Palacio Nacional	46
Fig. 2.5. Zona Arqueológica Templo Mayor	46
Fig. 2.6. Catedral Metropolitana	47
Fig. 2.7. Columna de la Independencia	47
Fig. 2.8. Palacio de Bellas Artes	48
Fig. 2.9. Monumento a los Niños Héroes	48
Fig. 3.1. Esquema metodológico del proceso de estimación de la recesión	50
superficial del Patrimonio Cultural de la ZMVM	
Fig. 3.2. Esquema metodológico del proceso de integración de la función de daño	50
Fig. 3.3. Gráfico que muestra la separación de distancias entre los pares de estaciones en	
intervalos	62
Fig. 4.1. Mapa de capa de concentraciones del promedio anual de dióxido de	
azufre $[SO_2](\mu g m^{-3})$ del año 2007	66
Fig. 4.2. Mapa de capa de concentraciones del promedio anual de ácido nítrico	
$[HNO_3](\mu g m^{-3})$ del año 2007	67
Fig. 4.3. Mapa de capa de concentraciones del promedio anual de iones hidronio	
[H <sup>+</sup> ] (μmol/l) del año 2007	68
Fig. 4.4. Mapa de capa de precipitación acumulada anual PP (m) del año 2007	69
Fig. 4.5. Mapa de la recesión (µm) de mármol y roca caliza para el año 2007	70
Fig. 4.6. Mapa de recesión (µm) para roca volcánica de monumentos	
arqueológicos, históricos y artísticos para el año 2007	71

#### RESUMEN

La contaminación atmosférica representa una amenaza para el patrimonio cultural al acelerar el deterioro natural de monumentos, palacios, iglesias, y ruinas arqueológicas que tienen un valor irremplazable. En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) hay 19,968 edificaciones registradas como monumentos arqueológicos, históricos o artísticos. Algunos son construidos con roca calcárea (roca caliza y mármol) pero muchos de ellos son hechos con andesita, tezontle y rocas piroclásticas. En este trabajo se reporta por primera vez la distribución espacial del riesgo potencial de deterioro en términos de la recesión superficial de la herencia cultural en la ZMVM para el año 2007.

La estimación del riesgo se realizó utilizando la función de daño de Lipfert. En esta función, la tasa de recesión anual es una función de los promedios anuales de precipitación, pH y deposición seca de SO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub>. Los datos de redes de monitoreo meteorológico, de calidad del aire y de deposición de ácida de la ZMVM, y un modelo de simulación numérica de calidad de aire (MCCM) se interpolaron en un SIG para obtener capas de mapas para estas variables. Estos mapas superpuestos se usaron para aplicar la función de Lipfert en las coordenadas específicas de una pequeña muestra de monumentos arqueológicos, históricos o artísticos relevantes.

La complejidad de los gradientes climáticos, los patrones de viento y la distribución de emisiones dentro de la Megaciudad de México han conducido a variaciones en las tasas de recesión estimadas utilizando la función de Lipfert en sitios cercanos hechos del mismo tipo de materiales de construcción. Un enfoque retrospectivo permite comparar los estimados de recesión superficial en roca caliza. Para esto, la Comisión Ambiental Metropolitana divide la ZMVM en cinco sectores. Las diferencias en las tasas de recesión entre ellos fueron, en 1990, tan grandes como las estimadas entre Oviedo, París y Praga en Europa para el período 1980-2000. Por otra parte, las tasas de recesión disminuyeron en aproximadamente un 50% de 1990 a 2007, el año base para este informe, debido al éxito de las acciones de control de la contaminación del aire centradas en la protección de la salud pública. Sin embargo, aún se esperan fuertes gradientes de recesión para la roca carbonatada dentro de la ZMVM.

Los valores de recesión informados en este trabajo deben tomarse como estimaciones conservadoras debido al desempeño aún no óptimo de los modelos numéricos de calidad del aire en la meteorología urbana y al alto grado de incertidumbre en los inventarios de emisiones del modelado. Lo más notable es el inventario de emisiones de SO<sub>2</sub>. También deseamos hacer hincapié en la recomendación de este trabajo de investigación. Esta consiste, en las estimaciones preliminares y conservadoras de la tasa de recesión que obtuvimos para los materiales de construcción de origen volcánico. Utilizamos la función de Lipfert con la velocidad de deposición de SO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> para la roca arenisca tipo Sander como un sustituto de las funciones inexistentes para las rocas tipo andesita. Hicimos esta elección en función de la similitud en la composición de ambos tipos de rocas. Sin embargo, somos conscientes de que las rocas volcánicas más porosas y menos densas utilizadas en los edificios arqueológicos e históricos realizados por los aztecas y los españoles pueden ser más vulnerables a las condiciones ambientales que la arenisca. Estos mapas requieren un programa de determinación experimental de tasas de recesión para materiales de construcción que constituyen una gran parte del patrimonio cultural único de México. Estos mapas también deben agregarse a los mapas de niveles críticos obtenidos para exposición humana, cultivos y ecosistemas a fin de estimar adecuadamente el costo real de la contaminación del aire en la ZMVM y el área bajo su influencia.

# **1.INTRODUCCIÓN**

El Patrimonio Cultural de México es una gran riqueza y testimonio del vasto conjunto de expresiones culturales de nuestro país. Este comprende desde los restos materiales de las civilizaciones prehispánicas, hasta pueblos, monumentos históricos, lenguas, gastronomía, etcétera, además de las manifestaciones artísticas contemporáneas.

El Patrimonio arqueológico consiste básicamente en edificios y monumentos que han perdido la función para la cual fueron creados; son vestigios de culturas o civilizaciones desaparecidas. El Patrimonio histórico lo constituyen edificios y monumentos del período comprendido entre los siglos XVI y XIX, los cuales forman parte de la estructura urbana actual, además de que pasaron por un proceso de transformación, reutilización y restauración. El Patrimonio Artístico comprende el acervo arquitectónico y urbano del siglo XX.

El clima y la geografía de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), son factores que influyen en la acumulación o dispersión de contaminantes, generados principalmente por fuentes antropogénicas. Así mismo, la ZMVM concentra una alta densidad de población y de actividades productivas que afectan el medio ambiente y la sustentabilidad. En esta se ubican grandes parques industriales. Los sectores transporte e industrial sobresalen por su demanda energética. En la Ciudad de México, las fuentes puntuales y las móviles son las que contribuyen en mayor proporción a la generación de SO<sub>2</sub>. En el Estado de México, las altas emisiones de SO<sub>2</sub> son generadas especialmente por la industria del papel y la madera. Es importante mencionar que la ZMVM todavía está influenciada por grandes fuentes antropogénicas, tal como el complejo industrial de Tula, situado al norte de esta región. La ZMVM también se ve afectada por las fuentes naturales, tales como el volcán Popocatépet la este de la zona urbana, que produce emisiones que de forma ocasional afectan el área urbana (García-Escalante, 2008; De Foy et al., 2009 a, b).

Desde 1990 las emisiones de  $SO_2$  muestran una tendencia a disminuir debido a la reducción del contenido de azufre en los combustibles y al cambio en el uso de los mismos. En 2007 la ZMVM tuvo una importante reducción de concentración respecto a los niveles que presentaba en 1990. Sin embargo, entre 2000 y 2005 la ZMVM fue todavía reconocida como el área urbana primaria en América Latina con altos niveles de  $SO_2$  (SMA, 2008a). Los óxidos de nitrógeno, en gran parte son resultado de la combustión en las fuentes móviles. Debido a esto, la distribución espacial de los  $NO_x$  depende de la actividad del parque vehicular de la ZMVM, que se concentra en gran medida en la zona urbana.

Los materiales del patrimonio histórico, están constituidos principalmente por roca calcárea y roca volcánica. Estos se desgastan por el ambiente natural; sin embargo, la contaminación atmosférica acelera su proceso de deterioro. La corrosión atmosférica comprende procesos complejos de daño que pueden ser físicos, químicos, biológicos o una combinación de ellos. Sin embargo, los factores que afectan principalmente a los materiales considerando su exposición a la atmosfera son los climáticos y químicos. Por tanto, el proceso de deterioro está asociado a mecanismos de depositación seca y húmeda. La oxidación heterogénea en la superficie de la roca, es posiblemente el mecanismo más importante involucrado en la formación de costra de yeso (sulfato de calcio) y en consecuencia, del deterioro de la roca.

Con estos antecedentes, el propósito de este estudio es estimar la recesión superficial para materiales de rocas calcáreas y volcánicas. Para estas últimas la estimación es por proxy, usando funciones de las rocas más parecidas en composición y debe ser considerada de carácter provisional de la roca. Los valores de recesión se estimaron empleando la función de daño de Lipfert (Lipfert, 1989). La investigación realizada en este contexto, considera monumentos históricos y artísticos de la ZMVM construidos con roca calcárea y monumentos arqueológicos, históricos y artísticos construidos con roca volcánica. Los mapas de la función de daño se construyeron combinando datos de las redes de vigilancia con los resultados de modelos numéricos de calidad del aire, así como procedimientos de interpolación espacial SIG para el área de influencia de la ZMVM. Este es el primer trabajo en México que muestra una estimación espacial del riesgo de deterioro del patrimonio cultural en la ZMVM debido a la exposición a altos niveles de contaminación del aire.

# 1.1. Planteamiento del problema

Los estudios realizados referentes al daño del patrimonio histórico en México, tienen un enfoque de diagnóstico y restauración (Bravo et al., 1994, 1995). Estos, únicamente han contemplado a los mecanismos de depositación húmeda atmosférica, como responsables del daño (Martínez-González, 1992). Las investigaciones sólo han considerado la afectación específica y puntual en algunos monumentos del patrimonio histórico. (Bravo et al., 1994, 1995; Martínez-González, 1992). Debido a esto, es necesario contar con una metodología que permita estimar la contribución de la contaminación atmosférica, factores meteorológicos y depositación ácida al proceso de deterioro del patrimonio cultural a nivel regional.

# 1.2. Justificación

El deterioro que presenta de la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México, se mantiene como uno de los principales factores responsables del daño lento e irreversible del patrimonio monumental arquitectónico y urbano. Por tanto, el patrimonio cultural, formado parcialmente por un conjunto de bienes monumentales arqueológicos, históricos y artísticos al estar expuestos a contaminantes de la atmósfera se deterioran de forma acelerada. El resultado del daño fisicoquímico y económico puede ser significante, sin mencionar la pérdida de partes únicas de la herencia cultural y del patrimonio social de un valor inestimable. Anteriores estudios sobre el deterioro de monumentos se enfocaban en el proceso de restauración. Este es el primer trabajo en México que muestra una estimación espacial del riesgo de deterioro del patrimonio cultural en la ZMVM debido a la exposición a la contaminación atmosférica.

El MCCM (Modelo químico climático de mesoescala) constituye una herramienta importante y provechosa para estudiar el fenómeno de la contaminación atmosférica en la región centro de la República Mexicana, que requiere para su empleo datos meteorológicos y de emisiones. La información referente a emisiones antropogénicas se obtiene de inventarios anuales generados por el Gobierno de la Ciudad de México y el Instituto Nacional de Ecología (García-Reynoso, 2000).

# 1.3. Hipótesis

Los estudios que evalúan el daño a los sitios del patrimonio cultural en la ZMVM se enfocan en la acidez del agua de lluvia como el factor clave (Martínez-González, 1992). Además, la ZMVM tiene serios problemas de contaminación del aire que afectan a la salud pública (SMA, 2008a), así como los cultivos y los ecosistemas (Fenn et al., 2002; Ortiz-García et al, 2002). Está documentado que la ácidez del agua de lluvia es solo uno de contaminantes que dañan los materiales de construcción del patrimonio cultural. Por consiguiente, el proceso de desgaste de monumentos de roca del patrimonio cultural de la Zona Metropolitana del Valle de México, es acelerado por la presencia de contaminantes atmosféricos. Este deterioro (recesión superficial) puede ser estimado al integrar los efectos del intemperismo debido a la precipitación, y la exposición a contaminantes, incluyendo la depositación ácida.

# 1.4. Objetivo General

Estimar la recesión superficial de monumentos de roca carbonatada, así como una evaluación preliminar del deterioro de monumentos de roca volcánica del patrimonio cultural de la Zona Metropolitana del Valle de México a partir de mapas de recesión o deterioro. Estos mapas se obtienen de la combinación de capas de niveles de concentración de contaminantes, depositación acida y parámetros meteorológicos en funciones exposición-respuesta.

# 1.5. Objetivos específicos

- Construir mediante métodos de interpolación en sistemas de información geográfica, mapas de la distribución espacial de SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sup>+</sup> y precipitación pluvial con la mejor información disponible en la zona de estudio.
- Combinar las capas de distribución espacial de SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, y precipitación pluvial en la función exposición-respuesta para obtener mapas de recesión superficial correspondientes a roca carbonatada y volcánica.
- Estimar la contribución de la contaminación atmosférica al proceso de deterioro en monumentos de roca, al comparar la recesión superficial natural y la recesión superficial.
- Estimar la recesión superficial para roca caliza en retrospectiva para 1990 en la ZMVM y compararla con los escenarios de 1981-2000 en ciudades europeas y 2007 en la ZMVM.
- Fundamentar la necesidad de obtener funciones específicas para las rocas volcánicas con la que se construyeron numerosos monumentos de nuestro patrimonio cultural de roca.

# **2. ANTECEDENTES**

Los materiales expuestos al medio ambiente están en riesgo de degradación a través de procesos de desgaste natural. Desde mediados del siglo XIX, la contaminación del aire se identifica como un factor que acelera la degradación en materiales naturales y artificiales (Cultrone et al., 2004). El valor insustituible del patrimonio cultural inherente a los monumentos, palacios, iglesias y zonas arqueológicas sufre la amenaza de la contaminación del aire. Las observaciones previas en muchos monumentos y edificios con valor histórico demuestran que el deterioro acelerado se correlaciona con el aumento en la urbanización, industrialización, y se asocia con el consumo de combustibles fósiles (Fassina, 1978).

# 2.1. Patrimonio cultural

"El patrimonio cultural, se define como el conjunto de bienes culturales de diversa naturaleza, localizables en un territorio, correspondientes a una sociedad o grupo determinado, que se relacionan con su historia y son susceptibles de acumularse y heredarse. La importancia del patrimonio cultural radica en ser uno de los elementos que configura la memoria colectiva que da cohesión y constituye la identidad de la sociedad mexicana" (GeoPuebla INAH, 2014).

"La preservación y aprecio del patrimonio cultural permite entonces a los pueblos defender su soberanía e independencia y por lo consiguiente afirmar y promover su identidad cultural".

DECLARACIÓN DE MÉXICO SOBRE LAS POLÍTICAS CULTURALES Conferencia mundial sobre las políticas culturales México, 1982

#### 2.1.1. Monumentos y zona de monumentos

Justiniano I (482-565), conceptualizó el término Monumento en el Digesto (530 a 533) resumiendo: "*Monumentum generaliter res est, memoriae causa in posterum prodita* (un monumento en forma general es una cosa entregada a la posteridad para memoria). El monumento debe tener signo (que implica la comunicación de ideas), testimonio (da fe de algo) y documento (revela aspectos de autenticidad de otra cosa)" (Chanfon, 1979). La zona de monumentos es la superficie territorial o bien de terreno urbano considerable, donde se encuentran varios inmuebles estimados con semejante calidad, ya sea por declaración expresa de autoridad competente o por ministerio de la Ley (Schroeder, 1981).

#### 2.1.2. Clasificación del patrimonio

Los períodos de desarrollo histórico del país se relacionan con los modelos de ocupación del territorio en la producción y características del patrimonio monumental arquitectónico y urbano. La clasificación del patrimonio se establece de acuerdo con acontecimientos históricos, y, debido a esto, las categorías de estudio varían al relacionarlos con los métodos constructivos, de tipologías o de tendencias compositivas. (Lee, 2008).

La Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicos, Artísticos e Históricos establece las siguientes definiciones:

"Son *monumentos arqueológicos* los bienes muebles e inmuebles, producto de culturas anteriores al establecimiento de la hispánica en el territorio nacional, así como los restos humanos, de la flora y de la fauna, relacionados con esas culturas."

Entran en esta categoría todos los vestigios de las culturas prehispánicas, con fecha anterior a 1521, año de la conquista de la Gran Tenochtitlán.

"Son *monumentos históricos* los bienes vinculados con la historia de la nación, a partir del establecimiento de la cultura hispánica en el país, en los términos de la declaratoria respectiva o por determinación de la ley. Por determinación de esta ley son monumentos históricos los inmuebles construidos en los siglos XVI al XIX, destinados a templo y sus anexos; así como a la educación y a la enseñanza, a fines asistenciales o benéficos al servicio y ornato público y al uso de las autoridades civiles y militares."

Corresponde a este apartado el patrimonio del período colonial (1521 a 1810) y del resto del siglo XIX.

"Son *monumentos artísticos* los bienes muebles e inmuebles que revistan valor estético relevante. Para determinar el valor estético relevante de algún bien se atenderá a cualquiera de las siguientes características: representatividad, inserción en determinada corriente estilística, grado de innovación, materiales y técnicas utilizados, y otras análogas. Tratándose de bienes inmuebles, podrá considerarse también su significación en el contexto urbano."

Del último párrafo se desprende que el patrimonio arquitectónico y urbano edificado a partir de 1900 puede ser considerado como monumento artístico, mas no como monumento histórico (DOF, 2003).

# 2.2. Geología de rocas en construcciones

Las rocas de construcción se definen de acuerdo a su origen como: ígneo, sedimentario y metamórfico; se utilizan para la construcción y decoración, material de relleno, roca triturada y material de grano de roca y grano grueso. En la práctica, estas rocas se clasifican en rocas duras y blandas. Las rocas duras, por ejemplo, granito, riolita y basalto, son difíciles de procesar mecánicamente. Por el contrario, rocas blandas, por ejemplo, areniscas, piroclastos, calizas y serpentinitas generalmente se pueden procesar fácilmente. Varias propiedades caracterizan a las rocas de construcción naturales. Estas son las propiedades físicas, tales como resistencia a la compresión, porosidad, resistencia a la flexión, absorción de agua, color y decorado (Siegesmund y Török, 2011).

#### 2.2.1. Definición y origen de las rocas

Se pueden diferenciar tres tipos de rocas principales que se han desarrollado bajo diferentes condiciones. Rocas ígneas, formadas por el enfriamiento y la solidificación del magma profundo en la corteza terrestre, en el manto o formado en o cerca de la superficie. Por lo tanto, las rocas ígneas se pueden subdividir en plutónicas (intrusivas) y volcánicas (extrusivas). Los cuerpos intrusivos a pequeña escala, como diques y sills, generalmente no son tan relevantes en la explotación de rocas de construcción naturales como los cuerpos plutónicos grandes formadores de montañas. Los sedimentos y las rocas sedimentarias son producto de procesos de fraccionamiento mecánicos y químicos a gran escala. En este caso, el desgaste mecánico o la desintegración de la roca original en fragmentos más pequeños es a menudo el prerrequisito para una segregación química profunda e intensa. Alternativamente, las rocas sedimentarias pueden formarse a través de procesos químicos y biológicos y se pueden precipitar en agua (marina o agua dulce) (Siegesmund y Török, 2011).

Las rocas metamórficas se generan de rocas previamente existentes (bajo condiciones de presión y temperatura diferentes), encontrándose en una región termodinámica entre la diagénesis y el inicio de la fusión de la roca. El metamorfismo es un proceso por el cual la composición estructural y / o química y mineralógica de la roca cambia bajo condiciones de "estado sólido". Estos cambios son causados por procesos físicos y / o químicos, que difieren de la erosión, cementación y diagénesis de las rocas sedimentarias. Las rocas sedimentarias, ígneas e incluso metamórficas pueden ser las rocas fuente que sufren metamorfismo. Se han realizado diferentes cálculos estadísticos que muestran la distribución de los principales grupos de rocas. En general, los principales grupos de rocas en porcentaje decreciente son: ígneas 65%, metamórficas 27% y sedimentarias 8% (Siegesmund y Török, 2011).

#### 2.2.2. Rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias son los tipos de roca más extendido en la superficie de la tierra, especialmente cuando se considera a los océanos actuales como la cuna de las rocas sedimentarias. Una formación continua de sedimentos de origen marino está bien documentada desde principio de la historia de la tierra. Se produjeron grandes cantidades de rocas sedimentarias de lo cual solo se han conservado partes durante todo el tiempo geológico. A pesar de que representan menos del 10% de la corteza terrestre, su contribución al presente día a los continentes es aproximadamente del 70%. Las rocas sedimentarias se pueden clasificar de acuerdo con su origen en tres grupos principales: (i) rocas sedimentarias detríticas (clastos), (ii) rocas sedimentarias precipitadas química o biológicamente y (iii) rocas sedimentarias orgánicas (Siegesmund y Török, 2011).

Las rocas sedimentarias detríticas se forman a partir de rocas previamente existentes por procesos posteriores que incluyen meteorización, transporte, deposición, compactación y diagénesis. Los ejemplos más conocidos son arena o arenisca. Química o biológicamente las rocas precipitadas son las únicas que se forman principalmente en ambientes acuáticos por reacciones químicas y/o biológicas. El proceso de formación también incluye la compactación y diagénesis. En este grupo, el litotipo más extendido es la roca caliza. Las rocas orgánicas normalmente se forman a partir de la acumulación de fósiles orgánicos ricos en carbono a través de un proceso complejo de alteración que produce sólidos, líquidos o gases y productos finales, como carbón, petróleo crudo o gas natural. Este último grupo es de limitada importancia y no tiene un uso funcional en el diseño de elementos arquitectónicos (Siegesmund y Török, 2011).

#### 2.2.3. Rocas ígneas

Las rocas ígneas se forman por el enfriamiento y la solidificación del magma, que es un fundido caliente rico en silicatos que contiene diversos compuestos y elementos. El magma se genera por la fusión parcial de la corteza terrestre o el manto. Basado en investigaciones experimentales por Bowen (1928), una diferenciación característica de minerales con diferente composición puede ser cristalizada a partir de una masa fundida pobre en SiO<sub>2</sub> bajo enfriamiento lento. Esta diferenciación se conoce como serie de reacción de Bowen. Primero, la fracción básica empobrecida en Si cristaliza a partir de esta fusión como gabro. Minerales característicos son olivino, seguido de piroxeno, anfíbol y biotita. La serie de cristalizaciones influye en los cambios de composición. Ellos determinan qué componentes se extraen del fundido. Los feldespatos que cristalizan son las plagioclasas que forman unas series de soluciones sólidas continuas. La primera en las serie es anortita (una plagioclasa rica en Ca), que se cristaliza en basaltos. Con diferenciación continua, las plagioclasas se vuelven más ricas en Na. Los silicatos de magnesio y hierro oscuros forman una serie de

reacciones discontinuas. El fraccionamiento continuo en el fundido remanente causa una disminución en la cantidad de Mg, Fe y Ca, mientras que Si, Na y K aumentan. De acuerdo al modelo, la cristalización termina con la formación de granito que es rico en Si, que significa que la roca granítica es ácida. Aunque la serie reacciones de Bowen solamente describe las serie de fraccionamiento de una manera incompleta, el modelo proporciona un medio fácil para entender la diferenciación de minerales y rocas importantes generadas a partir de un fundido (Siegesmund y Török, 2011).

La clasificación y nomenclatura de las rocas ígneas se realiza generalmente considerando los aspectos mineralógicos y/o geoquímicos, por lo que la forma y los componentes minerales normativos juegan un papel importante.

El contenido mineral cuantitativo es determinado en porcentaje en volumen. De acuerdo con las propuestas de la Unión Internacional de Ciencias Geológicas, Subcomisión sobre la Sistemática de rocas ígneas (Streckeisen 1978, 1980, Le Maitre 1989), la clasificación obedece a lo que se conoce como Diagrama de Streckeisen. La composición característica de las rocas volcánicas con una estructura micro a criptocristalina o vítrea o que contiene vidrio es esencialmente imposible de determinar. En esta situación, la composición química de la roca se usa para calcular los llamados minerales normativos, que luego ayuda a determinar los constituyentes minerales normativos. Usando los componentes minerales normativos se puede crear un sistema de clasificación, que se basa en el diagrama de Streckeisen. Sin embargo, composiciones mineralógicas basadas únicamente en análisis químicos no puede conducir a la presencia de minerales real. Por ejemplo, el sistema de clasificación CIPW (Cross et al., 1902) se basa en análisis químicos. Junto con la composición química de las rocas, además se subdividen en tipos de rocas específicos basándose en el contenido de SiO<sub>2</sub>: rocas ácidas > 63% de SiO<sub>2</sub>, rocas intermedias de 52-63% SiO<sub>2</sub>, rocas básicas 45-52% de SiO<sub>2</sub> y rocas ultrabásicas < 45% de SiO<sub>2</sub> (Siegesmund y Török, 2011).

Los granitos y granodioritas son las rocas plutónicas más comúnmente utilizadas para construcciones con respecto al color, la decoración y la amplia gama de diferentes variedades composicionales.

#### 2.2.4. Rocas metamórficas

En contraste con las rocas ígneas y sedimentarias, un gran grupo de rocas metamórficas son solo de importancia secundaria para su uso como rocas naturales de construcción. Hay, sin embargo, rocas metamórficas que son altamente valoradas debido a su composición exótica y estructura de roca muy compleja. Estos aspectos son un factor decisivo para la crear la decoración, y por lo tanto son rocas interesantes con un alto nivel de precio y deberían ser incluido en el mercado de rocas naturales (Siegesmund y Török, 2011).

El metamorfismo es un proceso que conduce a cambios de composición mineralógica y/o estructural y/o química de las rocas en estado sólido. Estos cambios son causados por condiciones físicas y/o químicas que se desvían de las zonas de intemperismo; cementación y diagénesis (Winkler, 1967). El metamorfismo literalmente significa transformación con respecto a los componentes minerales así como la estructura de la roca. El metamorfismo también puede tener lugar isoquímicamente, lo que significa que durante el metamorfismo no ocurren cambios químicos con la excepción de la introducción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. El metamorfismo aloquímico ocurre cuando hay una adición o remoción de material que cambia la composición química total de la roca. Rocas sedimentarias, ígneas e incluso metamórficas también pueden ser el material fuente para el metamorfismo. A veces, las rocas metamórficas. Cuando se consideran rocas ígneas o sedimentarias precedentes, donde se puede determinar una clasificación clara a las fuentes de las rocas, entonces las rocas pueden ser designadas rocas orto o para, respectivamente (Siegesmund y Török, 2011).

Las rocas metamórficas son esencialmente nombradas por su estructura, porque la roca puede caracterizarse por su aspecto en la muestra en mano y en el afloramiento (por ejemplo, fillita, esquisto, gneis, hornfels). Otras rocas metamórficas, específicamente si están sin foliar y/o monomineral, se nombran de acuerdo con criterios mineralógicos (p. e. cuarcita, mármol, serpentinita, anfibolita). Algunas rocas metamórficas se nombran con respecto a sus constituyentes minerales y el grado metamórfico, p.e. greenschist, anfibolita, eclogita y granulita (Siegesmund y Török, 2011).

En la industria de la roca natural, todos los tipos de calizas pulidas se designan como mármoles. Sin embargo, en la literatura petrográfica, el término mármol está restringido a esas rocas que han sufrido metamorfismo. Los mármoles se definen en el estricto sentido como aquellas rocas que contienen > 90% de calcita o dolomita. En consecuencia, las rocas se designan como mármoles de calcita o dolomita. La presencia de silicio y componentes minerales arcillosos, así como material orgánico en la roca fuente original puede conducir a la formación de nuevas fases minerales según el grado de metamorfismo (por ejemplo, cuarzo, moscovita, feldespatos, granates, wollastonita, tremolita, grafito, talco, pirita, magnetita, etc.). Mármoles de este tipo con carbonato en una proporción de 50-90% se designa como rocas de silicato de calcio. En muchos mármoles estas fases minerales también forman una banda que puede en parte desarrollar una irregularidad o como a veces llamado efecto "marmoleado". Además, finamente diseminado las fases minerales también pueden impartir una pigmentación específica, p.e. hematita crea rojo y el clorita y la serpentina generan colores verdes. Los mármoles se pueden encontrar esencialmente en muchos colores diferentes. Los ejemplos más conocidos son de Grecia e Italia (Siegesmund y Török, 2011).

#### 2.2.5. Intemperismo de rocas ígneas

La resistencia de la rocas al intemperismo depende de la susceptibilidad de su composición mineral (Goldich, 1938). La serie de disolución de Goldich representa una forma de predecir la estabilidad o velocidad de meteorización de algunos minerales. El encontró, que los minerales que se forman a temperaturas y presiones altas son menos estables en la superficie, que los minerales que se forman a temperaturas y presiones bajas. El concluyo, que los silicatos máficos son más susceptibles al intemperismo y el cuarzo el menos sensible.

# 2.3. Métodos para medir el intemperismo y la erosión de la superficie de las rocas

La alteración de las superficies de rocas expuestas a las condiciones atmosféricas es uno de los procesos geomorfológicos fundamentales y en general referido por el término 'meteorización'. La alteración ocurre por procesos químicos, físicos y biológicos que resultan en cambios que frecuentemente debilitan la resultante de la superficie de la roca en lo que de varias formas se denomina el deterioro de la roca, descomposición, desgaste, desmoronamiento, pudrición, desintegración, desagregación o ruptura que conduce a la erosión de la superficie (Hall et al., 2012). Sin embargo, en algunos casos, la intemperie puede endurecer las capas superficiales de la roca, al menos temporalmente (Robinson y Moses, 2011). Mientras, que tal endurecimiento puede en el corto plazo proteger una superficie de una roca de la erosión, puede en el largo plazo contribuir al deterioro de la roca. Una corteza endurecida, por ejemplo, puede responder de manera muy diferente a las tensiones ambientales que la roca subyacente que conduce a la descomposición de la capa superficial. Esto es bastante común tanto en ambientes naturales como urbanos (por ejemplo, Smith, 2003).

Una gama de técnicas de medición de contacto directo e indirecto se utilizan actualmente para medir las tasas de cambio de superficie.

Principio/Enfoque	Técnica	Ventajas	Limitaciones	Referencia
			potenciales	
Medida relativa a una característica de referencia natural.	Medida relativa a veta mineral resistente, p.e. cuarzo o una superficie de edad conocida.	Mide tasas de términos muy largos (1000s años). Bueno en ambientes remotos donde el uso de instrumentación es problemático.	La medida en que las características de referencia han sido desgastadas por la meteorización y / erosión son desconocidas. Genera valores mínimos.	(1)
Medida relativa a clavos / caja fijados en la superficie de roca (métodos de contacto).	Medidor de micro erosión (MEM); Medidor de micro erosión transversal (TMEM); Perfilador de roca; Viga de erosión transversal (TEB).	Proporciona alta resolución, tasas a corto plazo que permiten variaciones sub- anuales para ser investigado. Técnicas de escaneo láser son muy sensibles y pueden medir el cambio en rocas muy resistentes como el granito. El TEB está especialmente diseñado para su uso en materiales cohesivos blandos y como el glacial till o arcilla de Londres.	Difícil en superficies diseccionadas. MEM y TMEM limitado en rocas muy resistentes y en rocas muy blandas, p.e. tiza, requiere reemplazo frecuente. La cantidad de tiempo necesario para situar los sitios de instalación significa que es difícil registrar las mediciones donde los sitios están inundados por agua, p. e. secciones inferiores de plataformas de orilla. Sonda puede erosionar rocas muy suaves.	(2)

Cuadro 2.1. Métodos utilizados para medir las tasas de cambio en la superficie de la roca

## Cuadro 2.1. Continuación

Principio/Enfoque	Técnica	Ventajas	Limitaciones	Referencia
			potenciales	
Medida relativa a clavos / caja fijados en la superficie de la roca (sin métodos de contacto).	Escaneo laser Swantesson; Escaneo 3D; Lidar; Escaneo laser terrestre	Escaneo láser, además de medir tasas, produce mapas de cambio de superficie.	El escaneo láser requiere operadores expertos y emplea especialistas y equipo muy caro.	(3)
Medida relativa a una característica de referencia antropogénica.	Medida relativa a: Conectores de Plomo; Rotulación; Arte rupestre.	Mide las tasas históricas (10 a 100 años).	La característica de referencia puede no haber sido alineada con la superficie original y puede tener deformaciones con el tiempo dando lecturas falsas.	(4)
Entradas y salidas de medidas químicas sobre un área fija.	Microcuenca.	Además de medir las tasas de recesión superficial, proporciona datos sobre desgaste químico. Se puede usar en el campo o en el laboratorio.	Cuando se usan bloques experimentales, el área de la microcuenca está limitada por tamaño y peso del bloque.	(5)
Forma superficial.	Calcular índices de forma de superficie / rugosidad.	Proporciona valores relativos que facilitan una investigación del proceso.	Dependiendo de la escala en la cual la investigación se está llevando a cabo, este método puede requerir equipo costoso.	(6)

Cuadro 2.1.	Continuac	ción
-------------	-----------	------

Principio/Enfoque	Técnica	Ventajas	Limitaciones	Referencia
			potenciales	
Medida de pérdida de peso / recesión superficial de bloques experimentales.	Prueba de exposición de rocas / experimentos.	Pequeños discos de roca, tabletas o bloques son portátiles; una gama de tipos de rocas puede ser comparado en el mismo y diferentes microambientes; las rocas pueden ser tratadas previamente para investigar la influencia de historiales de estrés. Las tasas de meteorización puede ser calculada si se conoce la densidad de la roca.	Por lo general, solo proporciona tasas relativas, más que absolutas, (aunque la pérdida de peso puede ser convertido a una tasa si la densidad de la roca es conocida).	(7)
Datación cosmogénica.	Datación por exposición de rocas superficiales con nucleídos cosmogénicos.	Medidas de tasas de meteorización sobre escalas de tiempo 10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup> años.	Caro, requiere especialistas con facilidad de datación.	(8)

Cuadro 2.1. Continuación

Principio/Enfoque	Técnica	Ventajas	Limitaciones potenciales	Referencia
Fotogrametría.	Repetir fotografía; fotogrametría de intervalo cercano; mapeo de textura polinomial.	Medidas de cambios relativos en formas meteorizadas, alteración de superficies desgastadas y tasas de perdida superficial en un intervalo de escalas.	La fotografía de corto alcance tiene una profundidad muy limitada de foco.	(9)

#### **Referencias:**

(1) André, 2002; Dahl, 1967; Dorn, 2003; Goldie, 2005; Mottershead, 1997, 2000; Nicholson, 2008; Owen et al., 2006; Trudgill,1983, 1986.

(2) Askin and Davidson-Arnott, 1981; Charman et al., 2007; Davidson-Arnott and Ollerhead ,1995; Foote et al., 2006; High and Hanna, 1970; Inkpen et al, 2012a, 2012b; Micallef and Williams, 2009; Smith et al., 1995; Stephenson and Finlayson, 2009; Trudgill et al., 1981.

(3) Armesto-González et al., 2010; Barnett et al., 2005; Birginie and Rivas, 2005; Bourke et al., 2008; Bridges et al.; 2005; Cecchi et al., 2000; Díaz-Andreu et al., 2006; English Heritage, 2007; Gomez-Heras et al., 2006, 2008; Heslop et al., 2004; Palombi et al., 2008; Barnett et al., 2005; Díaz-Andreu et al., 2006; Guarnieri et al., 2010; Laity and Bridges, 2009; Lim et al., 2005, 2010; Meneely et al., 2009; Moropoulou et al., 2003; Rüther et al., 2009; Schaefer and Inkpen, 2010, Smith et al., 2009; Swantesson, 1989, 1994, 2005; Swantesson et al., 2006; Várkonyi and Laity, 2012; Wakefield and Brechet, 2000; Williams et al., 2000.

(4) Cooke et al.,1995; Häuselmann, 2008; Meierding, 1993; Inkpen and Jackson, 2000; Trudgill et al.,1989.

(5) Aghamiri and Schwartzman, 2002; Carter and Viles, 2005; Fiol et al., 1992, 1996; Halsey, 2000; O'Brien et al., 1995; Reddy, 1988; Searle and Mitchell, 2006; Mottershead and Lucas, 2001; Shelford et al., 1996; Zambell et al., 2012.

(6) Birginie and Rivas, 2005; Crowther, 1996, 1997, 1998; Crowther and Pitty, 1983; Ehlmann et al., 2008; Gómez-Pujol et al., 2006; Huang and Bradford, 1992; Ley, 1979; McCarroll, 1992, 1997; McCarroll and Nesje, 1996; Micallef and Williams, 2009. Moses, 1994, 2000; Moropoulou et al., 2003; Nesje et al., 1994; Pardini and Gallart, 1998; Robinson and Moses, 2002; Robinson and Williams, 1996; Swantesson, 1992, 1994; Whalley and Rea, 1994; Williams and Robinson, 2000.

(7) Dixon et al., 2006; Furlani et al., 2010; Jaynes and Cooke, 1987; Moses, 2000; Smith et al., 1995; Thorn et al., 2002, 2006 a, b, 2007; Trudgill, 1975, 1976, 1977, 2000; Viles et al., 2002; Warke, 2007.

(8) Balco et al., 2008; Bierman and Nichols, 2004; Brandmeier et al., 2011; Liu and Broecker, 2007.

(9) Dornbusch et al., 2010; Duffy, 2013; Inkpen et al., 2000; Pentecost, 1991; Thornbush and Viles, 2007.

## 2.4. Recesión superficial de rocas carbonatadas y volcánicas

En la disolución natural de la roca, hay una fuerte correlación entre la recesión de la superficie y la porosidad abierta. Una estructura de poro abierto permite más ingreso de agua por la roca, incrementando la disolución de los minerales de carbonato (Grossi et al., 1995). Los gases ácidos se absorben de acuerdo con su contenido de humedad, que se determina en gran medida por las propiedades que afectan la transferencia de humedad. Estas propiedades incluyen la absorción, permeabilidad de agua líquida, contenido de humedad higroscópica, evaporación, y la permeabilidad en la fase de vapor que pueden estar relacionadas con la porosidad y superficie especifica (distribución de tamaño de poro) (Grossi y Murray, 1999).

Franzoni y Sassoni (2011), expusieron varios tipos de rocas, en su mayoría contiendo calcita y dolomita, a un proceso de desgaste en soluciones ácidas. Con respecto a la fracción soluble, la pérdida de peso promedio aumentó en un factor de 2.3, en tanto que el pH de la solución se redujo desde 5.6 hasta 4.0. Cuando el pH se cambió de 5 a 4, el factor de pérdida de peso se incrementó por un factor de 1.34. Ellos concluyeron que hay una correlación entre las características microestructurales y el material de roca erosionada y establecieron que la tasa de recesión depende de la porosidad abierta y la superficie específica.

El deterioro de algunos materiales se ha documentado principalmente en ciudades europeas y se caracteriza por la formación de sulfato de calcio o costra de yeso (CaSO<sub>4</sub> •  $2H_2O$ ), como resultado de las altas concentraciones en el aire de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Fassina (1978), identificó la formación de yeso como el proceso responsable del deterioro de la mampostería del patrimonio artístico en Venecia. Skoulikidis y Papakonstantinou-Ziotis (1981), observaron que el deterioro acelerado de estatuas y monumentos en la Acrópolis (Atenas), está relacionado con la depositación de SO<sub>2</sub> atmosférico en las superficies de roca caliza y mármol y su posterior conversión en yeso, causada por la intensa industrialización en esta área. Según estos autores, este gas contaminante pudo haber generado 85% a 97% del yeso detectado, provocando deterioro de estos materiales.

Las paredes de la catedral de San Rumbold (Mechelen, Bélgica), fueron construidas a partir de roca caliza en los siglos XIII y XV, y la erosión es atribuida a la formación de yeso. La abundancia del anión sulfato en aguas de escurrimiento confirmó la formación de yeso; las muestras de agua de escurrimiento se utilizaron para calcular una recesión superficial promedio aproximada de 20 micras (Roekens y Van Grieten, 1989). Cobourn et al. (1993), experimentó la formación de yeso (CaSO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O) y epsomita (MgSO4 • 7H<sub>2</sub>O), en una atmósfera húmeda a través de la absorción de SO<sub>2</sub> sobre superficies de mármol y dolomita. Tanto para dolomita como mármol, la velocidad de deposición de SO<sub>2</sub> se incrementa en medida que el agua líquida aumenta sobre la superficie.

Los estudios sobre los efectos de la deposición ácida en rocas carbonatadas en el Programa Nacional de Evaluación Estados Unidos sobre Precipitación ácida (NAPAP), cuantifican la erosión de la roca. El análisis químico de soluciones de escurrimiento de lluvia muestra que aproximadamente el 30 % de la erosión por disolución puede atribuirse a la deposición húmeda de iones de hidrógeno y la deposición seca de dióxido de azufre y ácido nítrico entre los eventos de lluvia. Aproximadamente el 70 % restante de la erosión por disolución se explica por la solubilidad de las rocas carbonatadas expuestas al agua de lluvia en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico (Baedecker et al., 1992). La investigación sobre el efecto de la lluvia ácida sobre las rocas carbonatadas dio una contribución del 17 % a la erosión química en el mármol y el 10 % en la roca caliza (Baedecker y Reddy, 1993).

El daño observable en la roca caliza con una concentración relativamente alta de hierro en edificios del siglo XVIII en el centro de Estocolmo, es atribuido en gran medida a la lluvia ácida (Nord y Tronner, 1995).

Muestras de roca Portland fueron expuestas al medio ambiente en diversos sitios en el sudeste de Inglaterra. Una pérdida de material, equivalente a 16  $\mu$ m/año se observó para los sitios ubicados en el centro de Londres, mientras que una pérdida de 10.3  $\mu$ m/año para los sitios rurales. Este desgaste de roca fue causado por la formación de yeso debido a la reacción directa tanto SO<sub>2</sub> como con ácido sulfúrico (Jaynes y Cooke, 1987).

Delopoulou y Sikiotis (1992) usaron un reactor en un tren de muestreo que contiene granos de mármol de Pentélico, con el uso adicional de un paquete de filtros (R-PF) para determinar el efecto de los gases contaminantes. Explicaron que la formación de  $Ca(NO_3)_2$  probablemente se debía a la reacción de HNO<sub>2</sub> con mármol seguido por la oxidación de nitrito a nitrato, o por oxidación de HNO<sub>2</sub> a HNO<sub>3</sub> y la reacción posterior con mármol. Se realizaron estudios de laboratorio de retención de HNO<sub>3</sub> en el mármol, variando los parámetros siguientes: humedad relativa, la velocidad de flujo de la mezcla de HNO<sub>3</sub>, la masa de la roca, de tamaño de grano, y la concentración HNO<sub>3</sub>. Se demostró que el ácido nítrico es un buen agente corrosivo para el mármol. Sikiotis y Kirkitsos (1995), mostraron que las rocas calcáreas (mármol Pentélico, roca caliza Portland, y arenisca Baumberger), son sumideros adecuados para HNO<sub>3</sub> gaseoso. Aparte de su baja porosidad, en humedad relativa alta, el mármol fue más vulnerable a los ataques de HNO<sub>3</sub> que la roca caliza y arenisca. Kirkitsos y Sikiotis (1996), también concluyeron que HNO<sub>3</sub> gaseoso es más corrosivo que el NO<sub>2</sub> para monumentos de mármol, a pesar de las bajas concentraciones considerables de HNO<sub>3</sub>.

Fenter et al. (1995), estudiaron la reacción de  $HNO_3$  gaseoso sobre calcita en un reactor de flujo a baja presión y encontraron que se absorbe en el sólido con una eficacia muy alta. La identificación de  $H_2O$  y  $CO_2$  como productos sugiere que la reacción de ácido nítrico con roca caliza se rige por la siguiente ecuación:

$$CaCO_{3(s)} + 2HNO_{3(g)} \rightarrow Ca(NO_3)_{2(ads)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$(2.4)$$

El deterioro que sufre una roca volcánica puede ser apreciado en la Drachenfels trachyte, un tipo de roca utilizada en la construcción de la catedral de Colonia. Esta es afectada tanto por los niveles de concentración de SO<sub>2</sub> como por fuentes externas de calcio. La roca consiste principalmente de sanidina (50% en peso), plagioclasa (24% en peso) y cuarzo (13% en peso) (Vieten, 1961). La traquita tiene una porosidad media de 11.9-13.4 % y es de color gris claro (Graue et al., 2011). Debido a la concentración de cuarzo (13%) presenta un contenido de  $SiO_2 > 63\%$  y por la alta abundancia de feldespatos, puede ser clasificada como una roca ácida de silicato. El deterioro de la Drachenfels traquita está relacionado con la formación de costra negra con altos contenidos de componentes de sílice y material orgánico y pequeñas cantidades de yeso. La trachyte presenta baja concentración de azufre (< 0.02% en peso) y calcio (1.74% en peso), lo que indica que los responsables de la formación de yeso provienen de fuentes externas (Graue et al., 2013). La importación del calcio se presenta por la depositación seca de partículas transportadas por el aire que contienen aerosoles ricos en calcio (Charola and Ware, 2002). La formación de costra negra sobre la roca de silicato está estrechamente correlacionada con la descomposición estructural. La corrosión química de los minerales formadores de la roca y la modificación adicional de las fracciones de cristales volcánicos también contribuyen a la desintegración. Asimismo, los procesos de deterioro mecánico (por ejemplo, gelifracción, dilatación de humedad) en un mecanismo de retroalimentación con la corrosión química de los minerales que forman rocas, la degradación debido a las sales de deterioro y al aumento de minerales arcillosos, conducen a una desintegración exponencial de la estructura de la roca al colapso total del material. El impacto ambiental en términos de importancia de contaminantes, así como los factores climáticos también juegan un papel clave en este proceso (Graue et al., 2013).

La reducción en el uso de carbón como fuente de energía está provocando un descenso en los niveles de concentración de SO<sub>2</sub> en ciudades europeas. En México, la sustitución de combustóleo rico en azufre, por gas natural en la generación de electricidad, tiene un efecto similar. A su vez, el incremento en el uso del automóvil hace necesario considerar el papel de los óxidos de nitrógeno, que aceleran la reacción de sulfatación o actúan directamente en el deterioro de materiales. De hecho, se observa un marcado incremento en la cantidad de deterioro cuando la roca es expuesta a una combinación de SO<sub>2</sub>, NOx y O<sub>3</sub> (Massey, 1999). Allen et al., 2000, encontraron que la presencia de NO<sub>2</sub> potencia la tasa de sulfatación de roca caliza, acelerando la oxidación de dióxido de azufre a trióxido de azufre que comúnmente es un proceso lento. A su vez, con la presencia de agua, el trióxido de azufre reacciona con la roca calcárea para formar sulfato de calcio. También las partículas suspendidas (partículas ricas en fierro), provenientes a menudo de vehículos a Diésel pueden también incrementar la oxidación de SO<sub>2</sub> sobre la superficie (Grossi y Brimblecombe, 2002).

Se observa un cambio de los altos niveles de depositación de sulfato. En las rocas predominan compuestos de nitrógeno y hollín de diésel (Grossi y Brimblecombe, 2007). Costras negras encontradas en diferentes monumentos y edificios europeos localizados en ambientes urbanos, contienen marcadores moleculares que son característicos de derivados del petróleo (Saiz-Jiménez y Hermosin, 2004). La presencia de NO<sub>2</sub> en el smog fotoquímico asegura la formación de ácido nítrico. Por lo tanto, la importancia relativa de este ácido para la corrosión de edificios antiguos y artefactos se ha incrementado (Tzanis et al., 2009).

Resultados de modelos numéricos de calidad del aire se usaron para aplicar la función de daño de Lipfert (Lipfert, 1989), con el fin de producir mapas de las tasas de la recesión de los materiales. Sitios del patrimonio cultural en Londres y Barcelona sirvieron para validar este método (Watt et al., 2007). Un mapeo espacial combinando observaciones y datos modelados se utilizan para establecer políticas públicas y comprender el carácter espacial de las tendencias de la calidad del aire en Europa (Denby et al., 2010).

Al utilizar el método medidor de micro-erosión (MEM), las tasas de erosión se determinaron para la roca caliza en la catedral de St. Paul por períodos decenales (1980-1990, 1990-2000 y 2000-2010). Se compararon con las tasas de recesión derivadas de la aplicación de la función de daño de Lipfert (Lipfert, 1989), con los datos disponibles de lluvia y SO<sub>2</sub> en el centro de Londres para los mismos períodos. La comparación de ambas tasas mostró que fueron 3.33 y 2.77 veces más altas que las décadas de 1980 y de 2000 respectivamente. Esto, debido a que las tasas de erosión se ubicaron en un intervalo de 49-35  $\mu$ m/año y las tasas de recesión entre 14.72-12.64  $\mu$ m/año. La disminución observada en proporciones se atribuyó a la disminución en los niveles de SO<sub>2</sub> en la atmósfera (Inkpen et al., 2012a).

#### 2.5. Deterioro de roca en México

El deterioro de monumentos en México se estudia con el fin de evaluar y restaurar este daño (Bravo et al., 1994, 1995). Un análisis de bloques de ignimbrita (un tipo de riolita rica en SiO<sub>2</sub>) en la Catedral de Morelia, Michoacan, México; indicó que se deterioraron a través de una correlación entre su resistencia mecánica y los niveles de dióxido de azufre en el aire, probablemente provenientes de fuentes antropogénicas, tales como vehículos de motor y una fábrica de papel (Alonso y Martínez, 2003). Un estudio de campo correlacionó el deterioro de la roca caliza con la acidez del agua de lluvia. Las pruebas se realizaron en sitios arqueológicos de las zonas costeras en el sureste de México (Bravo et al., 2006). En Puerto Morelos, Quintana Roo, México, la precipitación se caracterizó por valores de pH de

5.35 para un volumen promedio ponderado; en ciertos casos, el pH fue tan bajo como 4.6 (Bravo et al., 2000). En la ciudad de San Francisco Campeche, México, incluida en la lista del patrimonio cultural de la Organización de Naciones Unidad para la Educación, Ciencia y Cultura (UNESCO por sus siglas en inglés), los Fuertes de San Carlos y San Pedro fueron construidos con rocas calizas. La degradación observada en estos edificios se atribuye generalmente al volumen e intensidad de la precipitación. Sin embargo, la existencia de muestras de yeso en el Fuerte de San Pedro reveló la influencia de las emisiones de SO<sub>2</sub> a partir de fuentes vehiculares e industriales (Reyes et al., 2011).

Existen varios estudios publicados sobre los principales agentes contaminantes que contribuyen a este deterioro a nivel regional (Bravo et al, 2000, 2006; Martínez-González, 1992; Alonso y Martínez, 2003). Los estudios experimentales incluyen la identificación de los mecanismos para la disolución de iones de calcio en roca. Soluciones artificiales de ácido compuestas por ácido sulfúrico, se usaron en la disolución. Estos estudios demostraron que la velocidad de disolución de calcio es más lenta en roca con un alto porcentaje de SiO<sub>2</sub> (Martínez-González, 1992). Mapas de corrosión atmosférica de metales en México se crearon utilizando el sistema de clasificación de la norma ISO 9223. Este trabajo requirió valores de corrosión promedio anuales para las estaciones de prueba, así como datos meteorológicos y de contaminación del aire, tales como iones de SO<sub>2</sub> y cloruro (Cl<sup>-</sup>) (Mariaca et al., 1999).

# 2.6. Selección de la función de daño

Se han realizado estudios de daño de roca principalmente en Europa. Haynie et al. (1976), se enfocó en mármol blanco de Cherokee; Livingston (1992), sobre la roca carbonatada; Webb et al. (1992), trabajaron con muestras de roca caliza Portland; Baedecker et al. (1992), sobre mármol y roca caliza; mientras Tidblad et al. (1998, 2001), estudiaron la roca caliza Portland y dolomita, así como la roca arenisca Mansfield blanca. Mediciones de recesión superficial en lapidas de mármol Vermont en 320 cementerios en toda América del Norte y Hawaii, se emplearon para crear mapas de tasas de su deterioro. Estos mapas permiten establecer una correlación espacial para atribuir el intemperismo de la roca carbonatada a la formación de yeso (CaSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O), producto de los niveles de concentración significativos de dióxido de azufre en el aire (Meierding,1993). Funciones de recesión empíricas fueron consideradas como parte de grandes proyectos europeos (Kucera, 2005; Kucera et al., 2007).

Las funciones de daño disponibles en la literatura, algunas veces utilizan ecuaciones de regresión no lineal. Sólo unas pocas van más allá de la regresión y emplean un enfoque teórico y mecanicista. Es deseable que estas funciones incluyan un gran número de edificios con diversos tipos de roca (Brimblecombe y Grossi, 2008). Con este fin, es aconsejable no ignorar las propiedades petrofísicas de las rocas, pues representan el grado y el tipo de desgaste debido a la fuerte correlación de la recesión con la porosidad superficial abierta (Grossi et al., 1995). Las funciones de daño expresan la relación cuantitativa entre las concentraciones de contaminantes, las variables meteorológicas, y deterioro del material (Grossi et al., 2008). La función de daño postulada por Lipfert (1989) para la calcita genérica considera un modelo de roca caliza y mármol de densidad media y alta (ASTM, 1996). La función asume una densidad de roca constante de 2.7 g cm<sup>-3</sup>. Sin embargo, hay rocas como Portland y Hontoria de una porosidad de 20% y una densidad próxima a 2.0 g cm<sup>-3</sup> (Bonazza et al., 2009).

#### 2.6.1. Procesos de disolución de roca caliza

La lluvia ácida y depositación seca de SO<sub>2</sub> disuelven rocas carbonatadas y producen pérdida de material. La depositación seca de SO<sub>2</sub> proviene principalmente de fuentes de contaminación local, mientras que la lluvia ácida involucra el transporte a gran distancia de las fuentes formadoras de ácidos. En el proceso de disolución se emplean comúnmente experimentos de escurrimiento. Sin embargo, también se debe contemplar la disolución natural de la roca caliza en lluvia no acidificada, limpia, que es llamado el efecto karst. Modelos teóricos referentes a la disolución química de rocas calizas lavadas en lluvia son derivados de consideraciones de balances de masa iónico entre la lluvia incidente y el agua de escurrimiento (Cardell-Fernández et al., 2002). Igualmente, ecuaciones teóricas para disolución química de rocas carbonatadas, generalmente comprenden tres mecanismos para la perdida de material (Benarie, 1991): (1) reacción con el SO<sub>2</sub> en fase gaseosa, con la posterior disolución y precipitación de CaSO<sub>4</sub>  $2H_2O_1$ , (2) disolución en lluvia limpia pH > 5.5 debido a la interacción con agua y CO<sub>2</sub>, conocido como efecto karst, y (3) aumento de la solubilidad de la roca por la lluvia ácida. La pérdida de material total de una roca caliza debido a la disolución contempla la suma de los tres procesos durante un evento de lluvia (Webb et al., 1992).

#### 2.6.1.1. Efecto karst

El efecto karst está relacionado con la disolución natural de rocas calizas por agua de lluvia, que comúnmente es acidificada por  $CO_2$  o ácidos orgánicos. Estas rocas son ligeramente solubles en agua de lluvia e incrementan su solubilidad en la presencia de  $CO_2$ . El término permite diferenciar entre las tasas naturales de desgaste y aquellas debidas a la acidez de la lluvia ocasionadas por la presencia de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ . La disolución de la calcita afecta el equilibrio de la disolución de los carbonatos. La disolución karst, es descrita como:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \iff Ca(HCO_3)_2$$
 (2.5)

El bicarbonato de calcio es cerca de cien veces más soluble  $(1.1 \text{ g l}^{-1})$  que el carbonato de calcio  $(1.4 \times 10^{-2} \text{ g l}^{-1})$ . El exceso de bicarbonato generado por la disolución de la roca reacciona con H<sup>+</sup> y forma ácido carbónico.

$$\mathrm{H}^{+} + HCO_{3}^{-} \overleftrightarrow{\rightarrow} \mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3} \tag{2.6}$$

En un sistema a la intemperie donde la solución y la roca son expuestas a la atmósfera, el excedente resultante de carbonato frena el equilibrio, como se muestra en la ecuación siguiente, que es restaurado al liberarse  $CO_2$  gaseoso:

$$H_2CO_3 \iff H_2O + CO_2 \uparrow \tag{2.7}$$

Por consiguiente, la disolución de la calcita es siempre relacionada con un incremento en el pH. Sin embargo, existe un límite superior, que es fijado por el nivel de  $CO_2$  atmosférico (Cardell-Fernández et al., 2002).

#### 2.6.1.2. Depositación seca

La depositación seca se presenta entre eventos de precipitación; sin embargo, se requiere cierta humedad en la superficie de la roca para que la reacción se lleve a cabo. El producto final de este proceso es predominantemente la formación de yeso, que tiene una solubilidad mucho más alta que la calcita. La disolución del yeso se representa mediante:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \iff Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$(2.8)$$

Durante esta reacción no se produce desplazamiento en el pH o concentración de  $HCO_3^-$ , pero se obtiene un rendimiento neto en la concentración de  $SO_4^{2-}$ . Como no existe una fuente de azufre en la roca, algún incremento en  $SO_4^{2-}$  entre la precipitación y el agua de escurrimiento, es adjudicado al yeso formado durante periodos secos por efecto de dióxido de azufre. La disolución de yeso no contribuye en el pH o el equilibrio de la disolución de carbonato (Cardell-Fernández et al., 2002).

#### 2.6.1.3. Efecto de acidez

La acidez en la lluvia es determinada principalmente por la existencia de  $H_2SO_4$  y en menor y más variable proporción, el HNO<sub>3</sub>. Cuando la lluvia ácida se encuentra con la superficie de la roca caliza, es neutralizada incrementándose el pH. También esta reacción indirectamente afecta la concentración de  $HCO_3^-$  a través del equilibrio de las especies de carbonato en la solución con el CO<sub>2</sub> atmosférico (Cardell-Fernández et al., 2002).

$$CaCO_3 + 2H^+ + SO_4^{2-} \iff Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow + SO_4^{2-}$$
(2.9)

#### 2.6.2. Modelos teóricos para la disolución de roca caliza

#### 2.6.2.1. El modelo de Livingston

Livingston mostró que, al emplear la teoría electrolítica y el equilibrio de carbonato, era posible deducir un modelo matemático que considere cambios iónicos para evaluar la tasa de disolución total de rocas carbonatadas. El aumento de calcio en la escorrentía es la suma de tres reacciones diferentes específicas: lluvia ácida, deposición seca y disolución karst, las cuales describen un proceso de desgaste diferente y por tanto cambios característicos propios en las concentraciones de H<sup>+</sup>,  $SO_4^{2-}$  y  $HCO_3^-$  (Cardell-Fernández et al., 2002).

Un estimado de la magnitud de la disolución de rocas carbonatadas se puede obtener por medio de los diagramas de reacción trayectoria/fase, que representan pares de datos precipitación/escurrimiento sobre un gráfico con ejes de [Alk], que es la alcalinidad, y  $[SO_4^{2-}]$ . De esta manera, el modelo de disolución de carbonato se puede expresar como una combinación lineal de estas dos variables (Cardell-Fernández et al., 2002):

$$\Delta[\text{Ca}^{2+}] = 0.5\Delta[\text{Alk}] + \Delta[SO_4^{2-}]$$
(2.10)

donde:

$$[Alk] \equiv [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$
(2.11)

Cualquier punto sobre el plano [Alk] -  $[SO_4^{2^-}]$  representa un valor especifico de  $[Ca^{2^+}]$ , y la distancia entre un par de puntos es una cantidad de  $\Delta[Ca^{2^+}]$ . Se plantea que  $\Delta[Ca^{2^+}]$  no es simplemente una función lineal de  $[H^+]_{Iluvia}$  como fue adoptado por Reddy (1988), considerando un análisis de regresión lineal.

La ecuación para el modelo de disolución propuesto por Livingston es:

$$\Delta[\operatorname{Ca}^{2+}] = \Delta[SO_4^{2-}] + 10^{-11.6} \left[ \frac{1}{\gamma_{runoff [H+]runoff}} - \frac{1}{\gamma_{0 [H+]_0}} \right] - 0.5 \left[ [H^+]_{runoff} - [H^+]_0 \right] + 10^{-11.6}$$

$$x \left[ \frac{1}{\gamma_{0 [H+]_0}} - \frac{1}{[H+]rain} \right] - 0.5 ([H^+]_0 - [H^+]_{rain}) \qquad (2.12)$$

Donde:  $\Delta[Ca^{2+}]$ ,  $\Delta[SO_4^{2-}]$  son variaciones en la concentración de calcio y sulfato en el agua de lluvia antes y después de la reacción con la roca (mol l<sup>-1</sup>); [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub> es la concentración de H<sup>+</sup> en la lluvia (rain) en la ausencia de contribuciones antropogénicas (= 10<sup>-5.6</sup> mol l<sup>-1</sup>);  $\gamma$  es el coeficiente de actividad en el escurrimiento (runoff); y  $\gamma_0$  es el coeficiente de actividad en lluvia (rain) en la ausencia de contribuciones antropogénicas.

El primer término de la ecuación representa el efecto de la deposición seca de SO<sub>2</sub>; el segundo y tercero describen el efecto karst, y el cuarto y quinto se refieren a la deposición ácida húmeda. La contribución de la lluvia ácida sobrante a la pérdida total de calcio de la roca es determinada por el pH de referencia; puede ser aproximadamente 3.5 (NADP, 2014). El pH del agua de escurrimiento de la roca es dominante en la disolución karst, lo que significa que no es posible predecir la cantidad de disolución de la calcita simplemente con la observación del pH de la precipitación. El pH de escorrentía debe obtenerse considerando las condiciones de flujo sobre y a través de la roca y su variación de un evento a otro (Livingston, 1986). El modelo de Livingston solo contempla la pérdida de material disuelto y omite a las partículas suspendidas (Cardell-Fernández et al., 2002).

#### 2.6.2.2. El modelo de Webb

Una función de daño teórica fue obtenida considerando la disolución química de rocas calizas lavadas por la lluvia (Webb et al., 1992). El modelo contempló los datos de nueve sitios de prueba de campo en Inglaterra y Escocia, por un período de hasta 3 años. La ecuación propuesta contempla el ajuste de las variables del sistema dentro de límites realistas físicos.

Perdida de roca (mol) = ADV<sub>d</sub>C<sub>SO<sub>2</sub></sub> + 
$$\frac{K_H K_1 P_{CO_2}}{2[H+]_r} \Sigma(A_i R - Evap) + \frac{[H+]_i}{2} \Sigma A_i R$$
 (2.13)

donde A es el área de la superficie de la roca expuesta (m<sup>2</sup>); V<sub>d</sub> es la velocidad de deposición seca (mm s<sup>-1</sup>); C<sub>SO2</sub> es la concentración de SO<sub>2</sub> promedio ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>) durante la duración de exposición D(s); A<sub>i</sub> es el área de intercepción de la precipitación (m<sup>2</sup>); R es la intercepción de la precipitación (mm); [H<sup>+</sup>]<sub>r</sub> es el promedio de la concentración de H<sup>+</sup> del volumen-ponderado de la escorrentía (mol l<sup>-1</sup>); [H<sup>+</sup>]<sub>i</sub> es la concentración media de H<sup>+</sup> del

volumen-ponderado de la deposición total (mol  $l^{-1}$ ); Evap es el volumen de precipitación evaporada de la muestra de roca (mm); y K<sub>H</sub>, K<sub>1</sub> son la constantes de equilibrio de las ecuaciones. (2.6) y (2.7), respectivamente, P<sub>CO2</sub>: 350 ppm.

La ecuación (2.13) se puede simplificar con base en los volúmenes de lluvia incidente y de escorrentía:

Perdida de roca (mol) 
$$\approx \text{ADV}_{d}C_{SO_{2}} + \frac{K_{H}K_{1}P_{CO_{2}}}{2[\text{H}+]_{r}}\Sigma \text{volumen}_{r} + \frac{[\text{H}+]_{i}}{2}\Sigma \text{volumen}_{i}$$
 (2.14)

Dónde: volumen<sub>r</sub> es el volumen de la solución de escorrentía, y volumen<sub>i</sub> es el volumen de la depositación total. Tanto para la ecuación (2.13) como la ecuación (2.14), el primer término representa el efecto de la deposición seca. El segundo término describe la disolución karst, y el tercer término establece la neutralización de la acidez de la lluvia. Asimismo, el análisis de las variaciones de la velocidad de la depositación seca entre sitios consideró los efectos de la velocidad del viento, humedad y tiempo de humedad de la roca. Esto permitió concluir que las variaciones inter-exposición no representaron un factor muy importante en la pérdida de roca (Webb et al., 1992).

El modelo de disolución podría mejorar sus capacidades cuantitativas y predictivas, al incorporar la variación en el pH de escorrentía con la intensidad de la precipitación y la intercepción de la precipitación entre los eventos de lluvia y entre sitios. Para tal efecto, se utiliza un valor característico de pH de alrededor de 4.5 para el agua de lluvia en el Reino Unido, y un valor de pH entre 7-9 para el agua de escorrentía de la roca caliza. Además, no se contempla la posible influencia de la sal acumulada en la roca, y la pérdida granular de residuos, ya sea por procesos físicos o disolución preferente del cementante de la calcita (Cardell-Fernández et al., 2002).

#### 2.6.2.3. El método de Baedecker

Es un método grafico que representa la cantidad acumulada de  $Ca^{2+}$  eliminada de la superficie de la roca, el excedente acumulado de H<sup>+</sup>, y sulfato y nitrato en (blanco corregido y, por tanto, depositado en seco) en las soluciones de escorrentía, son graficados contra cualquiera de los volúmenes acumulados de solución de escorrentía o el tiempo de exposición. La contribución relativa de los efectos mencionados se calcula desde el punto final en los gráficos de acumulación. Además, las diferencias entre el H<sup>+</sup> acumulado depositado se establece como el efecto karst (solubilidad de la roca en " lluvia limpia ") (Baedecker et al., 1992).

Karst = pérdida de $Ca^{2+}$ - (pérdida de $SO_4^{2-}$ + pe	érdida de $NO_3^-$ + entrada de H <sup>+</sup> )	(2.15)
ácido = entrada de $H^+$	(2.16)	
$SO_2 = pérdida de SO_4^{2-}$	(2.17)	

El aporte del efecto karst puede ser obtenido del exceso acumulado de  $HCO_3^-$  del agua de escurrimiento:

Karst = perdida de 
$$HCO_3^-$$
 (2.18)

Este método gráfico tiene la ventaja que estima y compara tanto la erosión química como la física. Además, considera el efecto de intercepción de la lluvia sobre la superficie de erosión de la roca que incluye el tamaño de las gotas, retención del agua por la roca y velocidad del viento. Estos factores son importantes para evaluar la contribución relativa de la deposición húmeda y seca a la erosión de rocas carbonatadas y para emplear su equilibrio. El modelo de disolución es deficiente al ignorar la alcalinidad (o pH) tanto de las precipitaciones como del agua de escorrentía. Además, aunque las concentraciones de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^{-}$  fueron corregidas para los niveles ambientales de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^{-}$  en la lluvia, así como la contribución de los mismos aniones a través de la deposición de partículas secas (restando las concentraciones observadas en los blancos para cada período recolectado), el efecto de la deposición seca sobre la superficie de la roca puede subestimarse al suponer que la depositación gaseosa seca en el blanco es insignificante (Baedecker et al., 1992).

#### 2.6.2.4. El modelo de Lipfert

La función de daño de Lipfert ampliamente utilizada, integra los resultados de 15 programas experimentales de pérdida de roca y análisis de regresión para postular una función de daño basada teóricamente para una calcita genérica (Lipfert, 1989). Esta función reconoce tres mecanismos para la perdida de material.

1. Disolución en lluvia 'limpia'. En intervalos de pH más altos que aquellos esperados en regiones industrializadas (pH < 5.5), la solubilidad de la calcita es una función del  $CO_2$  atmosférico, temperatura y las características físicas de la roca tal como porosidad.

2. Ataque por contaminantes atmosféricos gaseosos, destacando SO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub>. La velocidad de depositación es necesaria para estimar el flujo a la superficie de la roca como una función de las condiciones atmosféricas y la configuración de la roca. Los valores para la depositación pueden alcanzar alrededor de 0.1 a 3.0 cm s<sup>-1</sup>. Además, es importante considerar la oxidación de SO<sub>2</sub> disuelto a  $SO_4^{2-}$ .
3. Aceleración de la disolución debido a la acidez de la lluvia. El equilibrio de la solubilidad no es solamente afectado por el pH (Reddy et al., 1985), la tasa cinética de la disolución también es alterada. Estos datos están disponibles en la literatura (Plummer et al., 1979; Reddy et al., 1985).

Lipfert (1989) cuantifica la recesión anual de roca de CaCO<sub>3</sub>, considerando los mecanismos de disolución natural o efecto kárstico, la lluvia ácida y la depositación de contaminantes:

$$L = 18.8 \cdot R + 0.016 \cdot [H^{+}] \cdot R + 0.18(V_{dS}[SO_{2}] + V_{dN}[HNO_{3}])$$
(2.19)

donde: L= recesión superficial por año ( $\mu$ m año<sup>-1</sup>); 18.8 = término basado en la solubilidad de CaCO<sub>3</sub> en equilibrio con 330 ppm de CO<sub>2</sub> (m año<sup>-1</sup>); R = precipitación (m año<sup>-1</sup>); 0.016 = constante válida para pH de precipitación en el intervalo 3-5; [H<sup>+</sup>] = concentración del ion hidrógeno ( $\mu$ mol I<sup>-1</sup>) evaluado del pH de lluvia anual; 0.18 = factor de conversión de (cm s<sup>-1</sup>) ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>) a  $\mu$ m; V<sub>dS</sub> = velocidad de depositación de SO<sub>2</sub> (cm s<sup>-1</sup>); [SO<sub>2</sub>] = concentración de SO<sub>2</sub> ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>); V<sub>dN</sub> = velocidad de depositación de HNO<sub>3</sub> (cm s<sup>-1</sup>); [HNO<sub>3</sub>] = concentración de HNO<sub>3</sub> ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>).

Una desventaja del modelo de Lipfert es que tiende a resaltar el efecto karst, aceptando que el agua de escurrimiento siempre logra la saturación respecto a la calcita (Cardell-Fernández et al., 2002). La ecuación de Lipfert presenta beneficios en comparación a funciones de daño empíricas no-lineales que pueden tener inconvenientes si se requiere extrapolar (Steiger, 2016). No obstante, la función de Lipfert tiene que ser empleada con cuidado.

Primero, la tasa de precipitación R es un parámetro muy crítico en el modelo. Las tasas de conducción de lluvia sobre la superficie de un edificio pueden mostrar una variación en escala pequeña significativamente afectada por las condiciones microclimáticas locales y la orientación de la superficie.

Segundo, la función de Lipfert como modelo de disolución de la calcita se basa en que un grano de calcita se pierde solamente si es disuelto completamente. Sin embargo, un grado menor de disolución puede ser capaz de debilitar el contacto de grano, provocando una pérdida de cohesión. En este caso, la pérdida de material ocurre principalmente como enarenado. (Cardell-Fernández et al., 2002). Es importante mencionar que la ecuación proporcionada por Lipfert (1989), aplica para calcita genérica y debería ser corregida si aplica para un material muy poroso con una densidad significativamente baja (Bonazza et al., 2009).

Tercero, la función de Lipfert considera que los productos de reacción de la depositación seca de los gases ácidos son completamente removidos de la superficie de la roca por agua de escurrimiento. Esto sólo puede ser representado por superficies de roca expuestas a tasas

de precipitación muy altas. Si la formación de yeso u otros productos de reacción son el proceso dominante, la recesión de la superficie no es un parámetro cuantitativo del estado del daño (Cardell-Fernández et al., 2002). Otro paso crítico en aplicar la función de daño tipo Lipfert es la selección de las velocidades de depositación apropiadas para  $SO_2$  y los componentes de nitrógeno.

### 2.6.3. Velocidades de depositación

La velocidad de depositación es una medida conveniente para comparaciones cuantitativas de la sensibilidad de diferentes materiales a la depositación seca. Las velocidades de depositación constantes son generalmente usadas con la función de Lipfert para calcular flujos de depositación seca de  $SO_2$  y  $HNO_3$ . Sin embargo, la depositación seca de un contaminante incluye diferentes procesos y varios de ellos pueden ser limitantes de la velocidad y depender de variables adicionales (Steiger, 2016).

#### 2.6.3.1. Resistencia de la superficie a la depositación de SO<sub>2</sub>

La resistencia de la superficie depende de la reacción específica del contaminante con un material característico. Así, la depositación de  $SO_2$  implica su disolución en capas de humedad presentes sobre la superficie, la oxidación de especies de S(IV) a S(VI) y la reacción con los minerales que componen el material. Por consiguiente, la composición química, la humedad de la superficie controlada por la humedad relativa del ambiente y la porosidad son propiedades importantes del material que afectan la resistencia superficial. Además, puede ser afectada también por las concentraciones ambientales de otros contaminantes tales como los oxidantes: peróxido de hidrógeno y ozono, produciendo así efectos sinérgicos (Steiger, 2016).

Una compilación de datos de literatura de velocidades de depositación de  $SO_2$  fue proporcionada por Sabbioni (2003). Estas fueron determinadas por medio de experimentos de campo donde los materiales son típicamente expuestos a mezclas complejas de contaminantes, incluyendo oxidantes y otras especies ácidas (e.g óxidos de nitrógeno, ácido nítrico), o sustancias alcalinas tales como amoníaco (Steiger, 2016). Otro importante parámetro, a menudo ignorado, es la influencia de la concentración de  $SO_2$  sobre la velocidad de depositación. Experimentos de campo indican que existe una fuerte correlación entre la velocidad de depositación y la concentración de  $SO_2$  (Behlen et al., 2008).

#### 2.6.3.2. Velocidades de depositación de componentes de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno presentan solubilidades mucho más bajas en comparación al dióxido de azufre. Por tanto, se esperan velocidades de depositación mucho más bajas para superficies húmedas de los óxidos de nitrógeno comparadas con dióxido de azufre. Por otra parte, el ácido nítrico es conocido por depositarse convenientemente sobre todas las superficies de materiales y por tanto, representa una fuente importante de enriquecimiento de nitratos en materiales calcáreos (Sikiotis y Kirtkitsos, 1995; Fenter et al., 1995). Además, se debe considerar al transporte turbulento a la superficie del material y la concentración ambiental de HNO<sub>3</sub> como los factores que limitan el control de la velocidad de suministro de HNO<sub>3</sub> a la superficie de los materiales. Por otro lado, una fuerte disminución de los niveles de concentración SO<sub>2</sub> y un incremento de las emisiones de NOx, implican que la depositación de las especies de nitrógeno oxidadas, tengan un papel más importante en el deterioro de los materiales de construcción en el futuro (Steiger, 2016).

# 2.7. Descripción y características del Modelo Regional de Calidad de Aire Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM)

Los modelos acoplados en línea ya existían desde la década de los años 90 del siglo pasado, e incluso antes. Tienen la capacidad de integrar los procesos de química atmosférica y meteorológicos en un modelo individual. Los modelos de calidad de aire fuera de línea (donde los procesos químicos son tratados independientemente del modelo meteorológico) siguen utilizándose debido a su bajo costo computacional. Sin embargo, debido a la separación de la química y meteorología puede haber una pérdida de información posiblemente importante de procesos atmosféricos. Esto ocurre cuando la información meteorológica es transferida al Modelo de Transporte de Química Atmosférica (MTQA) ej. una o dos veces por hora (Suppan et al., 2011).

La simulación de la química atmosférica con un modelo acoplado en línea puede ser considerada más consistente que un tratamiento fuera de línea, ya que la parte química del modelo recibe directamente toda la información meteorológica necesaria de la parte meteorológica del modelo en cada etapa de tiempo, sin interpolación temporal alguna. Especialmente en la escala regional con tamaños de celda de hasta 1 km, el campo de viento y otros parámetros meteorológicos son altamente variables; el descuido de esas discrepancias puede introducir ciertos errores. Aunque las ventajas de las simulaciones químico-meteorológicas acopladas en línea frente a un tratamiento fuera de línea son más efectivas para resoluciones horizontales finas, los efectos han llegado a ser significantes en resoluciones horizontales de alrededor de 30 km. (Grell et al., 2004).

### 2.7.1. Descripción de MCCM

El modelo químico-meteorológico regional acoplado en línea MCCM (Modelo químico climático de mesoescala) (Grell et al., 2000), fue desarrollado en el instituto de Meteorología e Investigación sobre el Clima-Investigación Ambiental Atmosférica IMK-IFU sobre la base del modelo de mesoescala no hidrostático MM5 de la Universidad de Penn State / NCAR (Grell et al., 1994). El acoplamiento completo de la química y meteorología asegura que el componente de calidad del aire de MCCM es completamente consistente con el meteorológico. Ambos usan el mismo esquema de transporte, celda y esquemas físicos para transporte de subceldas. Similar a MM5, el modelo MCCM puede aplicarse sobre un intervalo de escala espacial de escalas regionales (varios miles de kilómetros, resolución de 30-100 km) a la urbana (100-200 km, resolución de 1-5 km). El MCCM incluye diversos módulos de la fase química troposférica RADM, RACM, RACM-MIM (Stockwell et al., 1990, 1997), y un módulo de fotólisis.

### 2.7.2. Dinámica

MM5 es un modelo no hidrostático que utiliza íntegramente la ecuación de continuidad de masa compresible. Permite que el modelo pueda ser empleado eficazmente para representar fenómenos con dimensiones horizontales. El único término adicional en la dinámica no hidrostática es la aceleración vertical que contribuye al gradiente de presión vertical. Además, el término de calentamiento adiabático que contribuye a la ecuación de tendencia de presión, es separado del conjunto de ecuaciones. Como consecuencia, el ámbito de la dinámica permite el uso del modelo a resoluciones muy bajas (escala de nubes). Horizontalmente, todas las ecuaciones del modelo son proyectadas en cualquiera de los sistemas de coordenadas de mapa, Lambert confórmales, estereográficas polares o proyecciones Mercator. Esto permite al modelo aplicarse en cualquier parte del mundo. Las coordenadas verticales siguen el contorno del terreno,  $\sigma$ , y están definidas como:

$$\mathbf{\sigma} = \frac{P_o - P_t}{P_s - P_t} \tag{2.20}$$

donde  $P_o$  es la presión de referencia que depende solamente de un estado constante;  $P_t$  es la presión en la altura tope del modelo; y  $P_s$  es la presión de referencia en la superficie. Debido a que ni  $P_t$  ni  $P_s$  cambian con el tiempo,  $\sigma$  es constante en el tiempo y determinada completamente por el estado de referencia. Por lo tanto, la coordenada vertical  $\sigma$  no es una coordenada de masa, por lo que debería ser considerada una coordenada de altura de seguimiento del terreno (Grell et al., 2000). Hay diversas opciones para el tratamiento de la ecuación de advención para especies, así como variables de masa de MM5 tales como vapor de agua, agua de nube, agua de lluvia, hielo y nieve. Para propósitos de conservación de la masa es usualmente mejor expresar la ecuación de pronóstico en forma de la ecuación de continuidad. En el marco de trabajo de MM5, esto podría expresarse como la ecuación (2.21).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho_c \, \frac{P^*}{\rho_0} \right) = -m^2 \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_c \, \frac{u}{m} \frac{P^*}{\rho_0} \right) \, + \, \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho_c \, \frac{v}{m} \frac{P^*}{\rho_0} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( \rho_c \, \dot{\sigma} \, \frac{P^*}{\rho_0} \right) + \rho Q \, \frac{P^*}{\rho_0} \tag{2.21}$$

 $\rho_c$  puede ser la densidad de masa de una especie química o vapor de agua, agua de nube, agua de lluvia, hielo y nieve. El factor de escala m (factor de mapa) que proviene de la transformación de coordenadas horizontales,  $\rho^*$  es  $\rho_s - \rho_t$ , y  $\rho Q$  el término de producción volumétrica que no está relacionado a la advención. La densidad del aire de referencia,  $\rho_o$  y  $\rho$ , la densidad del aire se relacionan en el sistema MM5 a través de:

 $\rho(x, y, z, t) = \rho_0(z) + \rho'(x, y, z, t)$ (2.22)

Los componentes del viento en este sistema son  $u, v \neq \dot{\sigma}$ .

La ecuación (2.21) podría ser la forma más deseable de una ecuación de pronóstico ya que está en forma continua y puede ser fácilmente discretizada para conservar la masa. Sin embargo, para obtener la masa especifica  $C = \rho_c / \rho$ , es necesaria una ecuación de continuidad equivalente para la densidad  $\rho$  de masa total. En cambio, MM5 emplea la ecuación de continuidad junto con una forma aproximada de la ecuación termodinámica para formular una ecuación de tendencia de presión. Por consiguiente, la cantidad derivada  $\rho$  no está directamente acoplada a las divergencias del flujo de masa, por tanto, no se puede esperar su conservación total (representada a través de  $\rho$ ).

Aunque la ecuación (2.21) podría ser formalmente la conservación de la masa para la variable  $\rho_c$ . Por las razones antes mencionadas, esta propiedad no puede utilizarse para la variable derivada  $C = \rho_c / \rho$ .

Como una opción para simular el transporte de contaminantes se emplea la ecuación (2.23).

$$\frac{\partial}{\partial t}(p^{*}C) = -m^{2} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( p^{*} \frac{u}{m} C \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( p^{*} \frac{v}{m} C \right) \right] + \frac{\partial}{\partial \sigma} (p^{*} \dot{\sigma} C) + Cm^{2} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( p^{*} \frac{u}{m} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( p^{*} \frac{v}{m} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( p^{*} \frac{\dot{\sigma}}{m^{2}} \right) + p^{*} Q$$
(2.23)

El tercer término del lado derecho en la ecuación (2.23), está relacionado con la divergencia que aparece solamente en la versión no hidrostática del modelo. Es muy pequeño, pero hace extremadamente difícil la conservación exacta de la masa. Por otra parte, la ecuación (2.21) sólo conservaría exactamente la masa si la parte meteorológica del modelo también solucionara la ecuación de continuidad y tener  $\rho$  como una variable pronosticada (Grell et al., 2000).

## 2.7.3. Transporte Turbulento en la Capa Limite (PBL)

Hay muchas alternativas para la parametrización en MM5 del transporte turbulento en la capa límite. El esfuerzo humano para acoplar directamente todas las opciones disponibles con la química podría ser inmenso. En términos de la jerarquía de cierre de turbulencia de Mellor y Yamada (1974), se utilizaron cierres de nivel 2.5 y 3 en el modelo anidado verticalmente. Se optó por incorporar a la parametrización de la turbulencia de segundo orden, nivel 3 (Burk y Thompson, 1989). Este esquema requiere del cálculo de cuatro variables de pronóstico adicionales. Estas son la energía cinética turbulenta  $q^2$ , la varianza de la temperatura potencial del agua líquida,  $\overline{\theta'_1}^2$  la varianza de la humedad total  $\overline{q'_w}$  y la covarianza de la temperatura potencial del agua líquida sobre la humedad total  $\overline{\theta'_1}q'_w$ .

Para el transporte de trazadores (contaminantes) se sigue la parametrización para el transporte turbulento de calor y humedad, y admite ecuaciones paralelas para ecuaciones de trazadores que podrían indicarse en el nivel 3.

$$\overline{-w'C'} = k_c \frac{\partial c}{\partial z} - \Gamma c \overline{C'_v \theta'_v}$$
(2.24)

El segundo término del lado derecho permite un forzamiento no local del transporte del trazador en el caso de una correlación entre la temperatura y las fluctuaciones del trazador. Mantener este término podría significar ecuaciones diferenciales adicionales para la covarianza  $\overline{C'_v \theta'_v}$ . Esto significaría una cantidad enorme de cálculos adicionales para un término que sólo puede ser de alguna importancia en el límite de la convección libre. Para los cálculos siguientes se decidió omitir este término. Además, se considera que el transporte turbulento actúa de igual manera en el calor, la humedad y otros componentes empleando

$$\overline{-w'C'} = k_h \frac{\partial C}{\partial z} \tag{2.25}$$

Se presenta una complicación adicional en reacciones que ocurren durante el transporte turbulento de compuestos traza. Esto sucede principalmente cuando las reacciones químicas poseen una escala de tiempo de reacción menor que la escala de tiempo turbulenta (es decir, el número de Damkoehler  $N_D = k([C_1] + [C_2]) h^2 2k_h$  es más grande que alrededor de 50 (Stockwell, 1995), con k siendo la constante de velocidad para la reacción de  $C_1$  con  $C_2$  y h la altura de la capa limite). En la capa superficial durante el día, la escala de tiempo del transporte turbulento es suficientemente pequeña para desestimar este efecto, pero puede ser importante para la capa limite convectiva arriba de la capa superficial (Hamba, 1993).

#### 2.7.4. Química en la Fase Gaseosa

El MCCM utiliza el mecanismo químico en fase gas RADM2 (Stockwell et al., 1990). Originalmente desarrollado para el Modelo Regional de Depositación Ácida, versión 2 (RADM2) (Chang et al., 1989). RADM2 (Stockwell et al., 1990), ha servido de base y aplicación en modelos atmosféricos para predecir la concentración de oxidantes y otros contaminantes atmosféricos (Chang et al., 1989; Hass et al 1995; Vogel et al., 1995). RADM2 para especies inorgánicas incluye: 14 especies, 4 intermediarios reactivos y 3 especies abundantes estables (oxigeno, nitrógeno y agua). La química orgánica atmosférica es representada por 26 especies estables y 16 radicales peroxy. RADM2 representa la química orgánica a través de una aproximación de reactividad agregada molecular (Middleton et al., 1990). Componentes orgánicos similares son agrupados juntos en un número limitado en el modelo a través del uso de reactividad ponderada. Los factores de agregación para la mayoría de VOC's emitidos son determinados en Middleton et al. (1990). Se emplea una solución numérica por el método de la aproximación del estado cuasi estable (QSSA) con 22 especies diagnosticadas, 3 constantes y 38 calculadas. Las ecuaciones de velocidad para 38 especies predichas son resueltas usando un esquema de Euler retrasado (Grell et al. 2000).

El mecanismo químico de la fase gaseosa, constituye uno de los más importantes componentes de cualquier modelo de calidad del aire a nivel regional. Las emisiones de las especies químicas, sus velocidades de transformación química, así como el transporte y la depositación, determinan su distribución en esta fase. La relación entre las emisiones de especies orgánicas reactivas, óxidos de azufre y nitrógeno, asociadas con los efectos de la contaminación del aire regional con el ozono y la depositación ácida, implican una alta dependencia de la fase química de la tropósfera continental contaminada (García-Reynoso, 2002).

Las reacciones en la fase acuosa que se llevan a cabo en las nubes, son las que más contribuyen a la acidificación de la atmósfera. Por consiguiente, es muy importante que el mecanismo de la fase gaseosa pronostique correctamente las concentraciones de las especies necesarias para la química de la fase acuosa. Además, la velocidad de oxidación en esta fase, depende de las concentraciones, la solubilidad y la velocidad de transferencia de masa de agentes oxidantes tales como: peróxido de hidrogeno, ozono, ácido peroxiacético y radicales hidroxi (HO) y peroxi (HO<sub>2</sub>) [Calvert et al., 1985].

Una descripción precisa de las velocidades de transformación atmosférica requiere de un modelo de transporte/transformación que incluya un mecanismo químico en fase gas que incorpore todas las reacciones químicas significativas. No obstante, este mecanismo debe ser sencillo en comparación con la complejidad química de la atmósfera. Ello con la finalidad de evitar el consumo excesivo de recursos computacionales (García-Reynoso, 2002).

Los mecanismos atmosféricos de la química orgánica son complejos, por lo que su manejo en la tropósfera requiere de cientos de especies y reacciones (Calvert y Madronich, 1987). El intervalo de los mecanismos químicos en uso en los modelos varía desde los muy explícitos que comprenden todas las especies y reacciones químicas individualmente, (Niki et al., 1972; Demerjian et al., 1974; Atkinson y Lloyd, 1984; Leone y Seinfeld, 1985; Kerr y Calvert, 1985; Carter, 1988). Por ejemplo, el Mecanismo Químico Maestro (MCM) [Saunders et al., 2003], hasta los mecanismos agrupados simplificados con especies sustitutas que representan un grupo de especies químicas individuales.

#### 2.7.4.1. Química inorgánica

La mayor parte de las reacciones inorgánicas y constantes de velocidad en el RADM2 son obtenidas de (DeMore et al, 1988). Ha sido adicionado el mecanismo de reacción del OH con el HO<sub>2</sub>, como una importante vía de terminación para los radicales HO<sub>x</sub>. Además, el modelo tiene un tratamiento extenso de la química del NO<sub>3</sub> en relación a la importancia de la química nocturna. No obstante, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> no se contemplan (García-Reynoso, 2002).

El dióxido de azufre reacciona bajo condiciones troposféricas en fase gas, siendo la reacción limitante la reacción con el radical HO. Este mecanismo en cadena es representado (Stockwell and Calvert, 1983), como se muestra:

$SO_2 + HO (+M) \rightarrow HOSO_2 (+M)$	(2.26)
--	--------

- $HOSO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \tag{2.27}$
- $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$  (2.28)

El mecanismo en cadena de SO<sub>2</sub>-HO, asegura que la producción de sulfato en la fase gas no será limitada por el oxidante disponible bajo condiciones atmosféricas típicas. Por lo tanto, se espera que las reducciones en las emisiones de SO<sub>2</sub> reduzcan al menos esa fracción de sulfato formado en reacciones en fase gas (Stockwell et al., 1988).

La química del nitrógeno atmosférico inorgánico puede ser visualizada como iniciación de la absorción de luz solar por una molécula de  $NO_2$ . La absorción de luz en longitudes de onda < 430 nm puede causar ruptura de uno de los enlaces N-O y generar el átomo de oxígeno reactivo de estado fundamental, el átomo de oxigeno triplete-P, O(<sup>3</sup>P), y una molécula de NO (Seinfeld, 1980).

$$NO_2 + hv \longrightarrow NO + O(^{3}P)$$
(2.29)

El átomo de oxigeno altamente reactivo formado colisiona frecuentemente con moléculas de oxígeno para formar ozono

$$O(^{3}P) + O_{2} + M \longrightarrow O_{3} + M$$
(2.30)

donde M representa un tercer cuerpo, usualmente  $N_2$  o  $O_2$ , que absorbe el exceso de energía vibracional liberada; de esta manera estabiliza el  $O_3$  producido. En condiciones típicas de la atmósfera contaminada, la molécula de ozono a menudo reaccionará con el NO para regenerar NO<sub>2</sub>.

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \tag{2.31}$$

Ozono puede también fotolizar

$$O_3 + hv \xrightarrow{280-350 \text{ nm}} O_2(^1\Delta, ^3\Sigma) + O(^1D, ^3P)$$
 (2.32)

$$O_3 + hv$$
 →  $O_2(^1\Delta, ^3\Sigma) + O(^3P)$  (2.33)

El átomo de oxigeno singulete-D es considerablemente más reactivo que el átomo de oxigeno de estado fundamental triplete-P. Aparte de la desactivación,

$$O(^{1}D) + M \longrightarrow O(^{3}P) + M$$
(2.34)

reacciona con agua para formar el radical hidroxilo

$$O(^{1}D) + H_{2}O \longrightarrow 2OH$$
 (2.35)

Ozono puede reaccionar con dióxido de nitrógeno para crear trióxido de nitrógeno simétrico

$$O_3 + NO_2 \longrightarrow NO_3 + O_2$$
 (2.36)

La especie NO<sub>3</sub> forma pentaóxido de dinitrógeno, el anhidro reactivo del ácido nítrico, por reacción con dióxido de nitrógeno

$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$$
 (2.37)

El pentaóxido de dinitrógeno puede redisociarse para formar  $NO_3$  y  $NO_2$  o posiblemente reaccionar con agua para formar ácido nítrico

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_3 + NO_2$$
 (2.38)

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HONO_2$$
 (2.39)

La reacción  $N_2O_5$ - $H_2O$  ha sido estudiada extensamente, pero aún es incierta en cuanto a la importancia relativa de las rutas homogénea (fase gas) y heterogénea (superficie).

La siguiente reacción puede tomar lugar entre átomos de oxígeno y NO2

$$NO_2 + O(^{3}P) \longrightarrow NO + O_2$$
 (2.40)

También, NO y NO<sub>3</sub> puede reaccionar para regenerar NO<sub>2</sub>,

$$NO_3 + NO \longrightarrow 2NO_2$$
 (2.41)

Ácido nitroso es producido por

$$NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HONO$$
(2.42)

y puede reaccionar bimolecularmente para regenerar los reactantes originales,

$$HONO + HONO \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O \qquad (2.43)$$

La fotólisis del ácido nitroso en el intervalo de longitudes de onda 280-400 nm conduce a la producción de un radical hidroxilo y NO,

$$HONO + hv \longrightarrow OH + NO$$
 (2.44)

El radical hidroxilo puede reaccionar con NO y NO<sub>2</sub> para producir ácido nitroso y nítrico, respectivamente,

 $OH \cdot + NO \longrightarrow HONO$ (2.45)  $OH \cdot + NO_2 \longrightarrow HONO_2$ (2.46)

Las ecuaciones (2.26) - (2.28) pueden ser combinadas para obtener la ecuación (2.47)

$$HO + SO_2 (+M, +O_2, +H_2O) \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$$
 (2.47)

La química diurna en fase gas de la formación del  $HNO_3$  es conocida, el HO se adiciona a  $NO_2$  para generar  $HNO_3$ , como se muestra en:

$$HO + NO_2 (+M) \rightarrow HNO_3 (+M)$$
(2.48)

La constante de velocidad para la ecuación (2.48)  $K_{HNO3} = 1.1 \times 10^{-11}$  (NASA, 1982; Anastasi and Smith, 1976), es 10 veces mayor que la constante de velocidad de la ecuación (2.47)  $K_{H2SO4} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-12}$  (Calvert et al., 1978), en condiciones típicas de presión y temperatura. La producción de ácido nítrico a través de la química en fase gaseosa es un proceso muy importante de pérdida de NOx.

La química nocturna de la formación del  $HNO_3$  es más compleja, ya que incluye varias reacciones que involucran al radical  $NO_3$  con distintas especies, particularmente aldehídos, y se generan otras especies reactivas como el nitrato de peroxiacetilo y  $HO_2$ , que reaccionan con las emisiones de óxido de nitrógeno. Esto proporciona una pequeña fuente de radicales HO durante la noche.

#### 2.7.5. Frecuencia de Fotólisis

Las frecuencias de fotólisis de las 21 reacciones fotoquímicas de fase gaseosa se calculan en cada punto de la red de acuerdo a (Madronich, 1987). La frecuencia de fotólisis del gas i,  $J_i$ , es determinada por la integral de la producción del flujo actínico  $I_A(\lambda)$ , la sección transversal de absorción  $\sigma_i(\lambda)$  y los rendimientos cuánticos  $\phi(\lambda)$  sobre la longitud de onda  $\lambda$ :

$$\mathbf{J}_{i} = \int_{\lambda 0}^{\lambda c} \mathbf{I}_{A}(\lambda) \cdot \boldsymbol{\sigma}_{i}(\lambda) \cdot \boldsymbol{\phi}_{i}(\lambda) d\lambda \qquad (2.49)$$

Un modelo de transferencia radiactiva de Wiscombe se emplea para calcular el flujo actínico. Se basa en una técnica de delta-Eddington (Joseph et al., 1976). Este modelo de transferencia radiativa considera la absorción por  $O_2$  y  $O_3$ , la dispersión de Rayleigh, dispersión y absorción por partículas en aerosol y nubes (Chang et al., 1987). La ecuación (2.49) se resuelve para 130 longitudes de onda entre 186 y 730 nm.

Los perfiles de flujo actínico se calculan para cada punto de malla del dominio. Para la determinación de las secciones transversales de absorción y dispersión se emplean los valores generados por MM5 para la temperatura, ozono y agua líquida de nube. Se pueden incluir los perfiles de ozono total provenientes del satélite Espectrómetro Total de Mapeo de Ozono (TOMS), por sus siglas en ingles.

El cálculo de las frecuencias de fotólisis tiene la ventaja de actualizar las variables que dependen de la temperatura, cuyo efecto puede ascender hasta más de 1% por grado de diferencia en la temperatura (Ruggaber et al., 1994, 1995), y depende de la altura sobre el suelo y el ángulo de cenit solar. Las constantes de velocidad dependen generalmente de la temperatura y la presión. Sin embargo, las constantes de velocidad para los tipos de reacciones bimoleculares representadas por la ecuación de Arrhenius  $k = A \exp(-E/RT)$ , en el intervalo de temperatura 200 – 300 K, no dependen de la presión (NASA JPL, 1997).

### 2.7.6. Depositación seca

El flujo de gases traza y partículas de la atmósfera a la superficie se calcula multiplicando sus concentraciones en la capa inferior del modelo por su velocidad de deposición,  $v_d$ , que es proporcional a la suma de tres resistencias características (Grell et al., 2000):

$$v_{\rm d} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \tag{2.50}$$

donde:  $r_a = la$  resistencia aerodinámica. Es una función de la estabilidad atmosférica en la vecindad del objeto. Está muy influenciada por la velocidad del viento y la turbulencia del aire;  $r_b = la$  resistencia de la capa limite y a la difusión a través de la muy delgada capa cuasi-laminar que rodea cada objeto;  $r_c = la$  resistencia a la absorción, también conocida como la resistencia a la transferencia. Es esencialmente la resistencia de la superficie a la reacción/captura física y/o química del contaminante. Es una función de la química superficial, humedad, rugosidad y porosidad (Bede Guin, 2004).

La velocidad de depositación depende fuertemente del diámetro de la partícula y las características superficiales (Davidson y Wu, 1989; Ruigrok y Davidson, 1993). La deposición seca del sulfato se describe de forma diferente. El sulfato presente en forma de partículas de aerosol se deposita de acuerdo con (Erisman et al., 1994). Para partículas con un diámetro < 0.1  $\mu$ m, la deposición se controla por difusión, mientras que la deposición de partículas con un diámetro > 10  $\mu$ m es más controlada por la sedimentación. La deposición de partículas con un diámetro comprendido entre 0.1 y 1  $\mu$ m se determina por las velocidades de impactación e intercepción y depende en gran medida de la intensidad de la turbulencia.

# 2.8. ZONA DE ESTUDIO

### 2.8.1. Características geográficas y climáticas

La (ZMVM) se ubica entre los 19° 03'-19° 54' de latitud norte, y 98° 38'-99° 31' de longitud oeste. Esta forma parte de una cuenca endorreica, con una altitud promedio de 2,240 msnm. Se encuentra en la zona "Este" de la región conocida como Sistema Neovolcánico Transversal. Debido a su posición latitudinal de la ZMVM la radiación solar es intensa, lo que acelera reacciones fotoquímicas de contaminantes en la atmósfera como el ozono y las partículas secundarias. A su vez, la zona es afectada por sistemas anticiclónicos, los cuales mantienen el cielo despejado y aumentan la capacidad fotoquímica de la atmósfera (SMA, 2008b).

La altura a la que se encuentra la ZMVM implica que exista un menor contenido de oxígeno del aire, aproximadamente 23% menor que al nivel del mar. Esto provoca que los procesos de combustión operen deficientemente y difundan una mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera, aunado a la cadena montañosa a su alrededor, lo cual propicia su estancamiento (Molina y Molina, 2002).

La superficie total de la ZMVM es de 7,718 km<sup>2</sup>; el 19% corresponde a la Ciudad de México y el 81% al Estado de México (INEGI, Conapo y Sedesol, 2007). El clima es templado semiseco en la región noreste; en el centro predomina el templado subhúmedo y en las regiones altas el tipo semifrío subhúmedo. En general, el ingreso principal de viento se ubica en la zona norte, aunque puede presentarse flujo de viento de sur a norte (INEGI, 2007).

Las variaciones climáticas y meteorológicas en la ZMVM de los últimos años implican poca distinción de cambios estacionales; pese a esto se puede reconocer una estación húmeda (lluvias) y una estación seca que se caracteriza por presentar contenidos de humedad baja y variaciones de temperatura de hasta 15 °C, por lo que es posible clasificarlas en dos estaciones: Seca-Caliente y Seca-Fría. La primera comprende de marzo a mayo y la segunda de noviembre a febrero (Jáuregui, 2000).

La temporada de lluvias y humedad relativa alta, se presenta de mayo a octubre (Jáuregui y Romales, 1996) ocasionando que desciendan los niveles de algunos contaminantes por la inestabilidad atmosférica. Los niveles más altos de precipitación se registran en las zonas montañosas y los más bajos principalmente en la zona noreste (INEGI, 2007).

# **2.8.2.** Contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México

La evaluación de la situación ambiental y la aplicación de nuevas prácticas de gestión ambiental en la ZMVM requieren de un sistema de monitoreo ambiental eficiente, con datos confiables y representativo de la distribución espacial y temporal de las emisiones, debido a que el territorio presenta la mayor vulnerabilidad ambiental de todo México (Perevochtchikova, 2009).

El SO<sub>2</sub> antropogénico es generado por la combustión de combustibles que contienen azufre y en menor medida emitido por algunos procesos industriales como fundición y refinación de petróleo, entre otros. Como resultado del crecimiento de la ciudad incluyendo la industria, a principio de los años 90 el SO<sub>2</sub> llegó a ser un problema serio de contaminación, debido a que se utilizaba combustóleo pesado rico en azufre en calderas industriales y termoeléctricas, además de que, dentro de la misma zona urbana, se ubicaba una refinería de petróleo. Los niveles de concentración de SO<sub>2</sub> concurrieron principalmente en los sectores noroeste y noreste de la ZMVM. Esto se debió a la ubicación geográfica de los mayores emisores de SO<sub>2</sub> combinada con los vientos dominantes del Valle de México. El SO<sub>2</sub> además se distribuía espacialmente en la dirección norte-sur, por el poniente de la ciudad (Jáuregui et al., 1981). Bravo (1960) reporta que para finales de los años 50 los niveles de SO2 en el noroeste de la ciudad se alcanzaban concentraciones promedio en 24 horas de hasta 1.28 ppm y promedios de 6 meses de 0.15 ppm, También, la concentración de SO<sub>2</sub> en el suroeste de la ZMVM promedió un máximo en 24 horas de 0.042 ppm, mientras que en 6 meses alcanzó un promedio de 0.03 ppm. Como referencia, la Organización Mundial de la Salud sugiere una concentración promedio de 0.047 ppm en 24 horas (WHO, 2006).

En 1990, las concentraciones promedio horario de SO<sub>2</sub> en la ZMVM (percentil 90) alcanzaban 0.115 ppm. En 2007 había disminuido a 0.027 ppm manteniendo una tasa decreciente (SMA, 2008a), aunque todavía entre 2000 y 2005 se reconocía a la ZMVM como la principal área urbana de Latinoamérica con altos niveles de SO<sub>2</sub> (WHO, 2006). Cabe señalar que esta región se encuentra todavía bajo la influencia de fuentes antropogénicas de gran magnitud como el complejo industrial de Tula al norte de la ZMCM. La zona también es afectada por fuentes naturales de SO<sub>2</sub> como el Volcán Popocatépetl al oriente de la zona urbana cuyas emisiones ocasionalmente llegan a afectar la zona urbana (García-Escalante, 2008; De Foy et al., 2009 a, b). Asimismo, registros de precipitación ácida en la ZMVM indican la presencia de valores relativamente ácidos (SMA, 2008a). Estos se presentaron a principio de los años 90 en el sector oeste de la región, mostrando un gradiente hacia valores neutrales en dirección al oriente. La situación cambió, puesto que en 2007 sólo una pequeña zona al suroeste de la ciudad mantuvo valores ácidos. Esta disminución de acidez se extiende hacia valores de precipitación neutra en dirección norte y noreste de la ZMVM (SMA, 2008a). Por su posición geográfica, el

Valle de México tiene la temporada de lluvias entre junio y septiembre. Debido al efecto de lavado atmosférico por la lluvia, se registran los menores niveles de contaminación en el año. Por tanto, durante la temporada de secas se presentan las concentraciones más altas de  $SO_2$  y de otros contaminantes (SMA, 2009). En consecuencia, monumentos arqueológicos, históricos y artísticos ubicados en la ZMVM probablemente se encuentren en riesgo debido a la presencia de contaminantes como el  $SO_2$  y de la precipitación ácida en algún periodo del año.

Existen pocos estudios de monitoreo de los niveles de HNO<sub>3</sub> en la ZMCM y prácticamente ninguno aborda su distribución espacial. Los datos disponibles indican que esta especie gaseosa presenta un comportamiento un tanto similar al del ozono con un máximo durante el día y los valores más bajos en la noche, aunque hay un aparente gradiente al incremento del norte-noreste al sur-suroeste (Moya et al., 2004; Rosas-Pérez et al., 2006; Zheng et al., 2008; Wood et al., 2009; Cuevas, 2014). La reacción más importante de producción de HNO<sub>3</sub> es la reacción del NO<sub>2</sub> con el radical OH (NO<sub>2</sub> + OH  $\rightarrow$  HNO<sub>3</sub>).

Datos de mediciones en 2010 de ácido nítrico en el suroeste de la ZMCM (Cuevas, 2014), indican que de la media noche y hasta las 5:00 horas mantiene niveles en torno a 2 ppb. Poco antes del amanecer comienza la acumulación rápida de esta especie, alcanzando el valor máximo de las medianas (3.9 ppb) dentro de un intervalo limitado (3 y 5 ppb en los percentiles 25 y 75) entre 9 y 10 de la mañana en aparente coincidencia con el máximo del  $NO_2$ . El valor máximo de  $HNO_3$  en este periodo fue de aproximadamente 6.5 ppb. Sin embargo, a partir de este periodo y hasta las 13 horas las medianas tienden a disminuir hasta aproximadamente 2.5 ppb, en tanto que el intervalo de concentraciones del  $HNO_3$  en torno a esas medianas se amplía notablemente oscilando entre los percentiles 25 y 75, de 2 y 8 ppb respectivamente, con máximos mayores a 10 ppb. Esto sugiere que durante la mañana hay producción neta de HNO<sub>3</sub> de la reacción del NO<sub>2</sub> con OH y que una vez que se alcanza el máximo de radicales OH se establece una competencia por el NO<sub>2</sub> con otros radicales orgánicos y con amoníaco para formar aerosoles, además de que también hay una fuerte remoción del HNO<sub>3</sub> por contacto en superficies al intensificarse la turbulencia atmosférica. En la tarde, los niveles de HNO<sub>3</sub> son bajos básicamente por que las reacciones de su formación a partir del radical OH ya son limitadas y en la noche el ácido nítrico remanente puede ser convertido a NH4NO3, además de que los mecanismos de depositación seca rápidamente remueven las concentraciones reducidas del ácido. Dado que el HNO<sub>3</sub> es soluble en agua, es de esperarse que en los meses de lluvia sus niveles estén en partes por trillón.

# **2.8.3.** Descripción de algunos sitios del patrimonio arqueológico, histórico y artístico

La Zona Metropolitana del Valle de México cuenta hoy con 19,968 edificaciones registradas como monumentos arqueológicos, históricos o artísticos construidos con roca calcárea (roca caliza y mármol) y roca volcánica. A continuación, se presenta la descripción de algunos ejemplos de estos monumentos de importancia patrimonial y turística por su legado arqueológico, histórico o artístico.

# Zona de Monumentos Arqueológicos de Teotihuacán

Teotihuacán es un estandarte para los mexicanos en la defensa y resguardo del Patrimonio Cultural Nacional; fue el primer sitio de nuestro país declarado tesoro del Patrimonio Mundial por la UNESCO en 1987 (INAH, 2012a). Los materiales restaurados y no restaurados están construidos con materiales decorativos como son los estucos, pintura mural de pisos o muros y de materiales de relleno (roca careada, fragmentos de tepetate, tezontle y adobes unidos al lodo) utilizados para el núcleo y piso (Torres, 2001).



Fig. 2.1. Zona de Monumentos Arqueológicos de Teotihuacán

# Iglesia de San Juan Bautista en Coyoacán

La iglesia de San Juan Bautista mantiene un estilo moderado en su fachada labrada en cantera de estilo herreriano de dos cuerpos y remate. La planta arquitectónica del templo fue originalmente de tipo basilical, modificada a principios del siglo XX al igual que su techumbre, la cual es una bóveda de cañón con lunetos decorada con pinturas, y la cúpula es de tambor octagonal con lucarnas enmarcadas a base de cantera almohadillada; los muros fueron revestidos por un rodapié de granito, las columnas recubiertas con cantera y en el piso se colocaron planchas de mármol (INAH, 2017).



Fig. 2.2. Iglesia de San Juan Bautista

# Casa de Morelos en Ecatepec de Morelos

Esta construcción y su entorno, incluyendo a Casa de Morelos, fueron declarados como Zona de Monumentos Históricos del Albarradón de San Cristóbal mediante decreto presidencial en marzo de 2001. El material de construcción principal es: roca volcánica (Trinidad, 2012).



Fig. 2.3. Casa de Morelos

# **Palacio Nacional**

El Palacio Nacional es el edificio más grande que rodea la Plaza Mayor, y, por tanto, uno de los conjuntos arquitectonicos de considerable extensión del país. Su fachada principal esta revestida con roca chiluca y tezontle. La parte inferior y media del edificio expone un estilo barroco de los siglos XVII y XVIII, mientras la parte superior muestra un estilo neocolonial construida entre 1926 y 1928 (Palacio Nacional, 2017).



Fig. 2.4 .Palacio Nacional

# Zona Arqueológica del Templo Mayor

Las rocas presentes en la Zona Arqueológica del Templo Mayor son tezontles, basaltos, andesitas y calizas. Se les encuentra en tamaños y formas sumamente variables y, por lo general, cumpliendo muy diversas funciones arquitectónicas. Estos cuatro grupos de rocas son mencionados en las fuentes del siglo XVI, particularmente en los textos sahaguntinos (López et al., 2003).



Fig. 2.5. Zona Arqueológica del Templo Mayor

# **Catedral Metropolitana**

La Catedral Metropolitana de la Ciudad de México es considerada como la catedral más grande de Latinoamérica y uno de los templos más emblemáticos de la cristiandad en el mundo. (INAH, 2012d). Las principales rocas de construcción utilizadas contemplan tezontle, roca de cantera y andesita (Pirella y Ramírez, 2001). En la fachada principal y las dos torres, la roca principal es una piroclasto andesítico de piroxeno coloreada gris a verde (IV) (Wedekind, 2011).



Fig. 2.6. Catedral Metropolitana

# Columna de la independencia

Fue inaugurada en 1910 para conmemorar el Centenario de la Independencia de México por el entonces presidente Porfirio Díaz (INAH, 2012c). La estructura de la columna es de acero, cubierta de cantera de chiluca. Su decoración consiste en guirnaldas, palmas y anillos con los nombres de los héroes de la Independencia (INAH, 2015).



Fig. 2.7. Columna de la independencia

# Palacio de Bellas Artes

"El Palacio de Bellas Artes es una de las obras más relevantes y representativas de su tiempo, y forma parte destacada del perfil urbano de la capital del país" (DOF, 1987). La estructura de acero se concluyó en 1906, la cual fue recubierta con concreto. Los muros exteriores fueron revestidos por mármol blanco del país. Este mármol también se empleó para el basamento del edificio. Los elementos ornamentales y las columnas se realizaron con mármol proveniente de Carrara, Italia (Figueroa, 2011).



Fig. 2.8. Palacio de Bellas Artes

# Monumento a los Niños Héroes

El monumento fue inaugurado en 1952 y tiene seis grandes "columnas de mármol" coronadas por águilas y llamas. En el centro se encuentra una estatua de la Patria sosteniendo el cuerpo de uno de los cadetes abatido durante la invasión estadunidense, mientras que otro permanece con un semblante heroico. Todas las figuras aparecen envueltas por la Bandera Nacional (CDMX, 2017).



Fig. 2.9. Monumento a los Niños Héroes

# 3. MÉTODOS

El conocimiento de las condiciones climatológicas y de contaminación atmosférica de la zona de estudio está relacionado con la calidad del aire y con el daño a la infraestructura urbana. Para realizar el mapeo de recesión se llevaron a cabo los siguientes pasos: Clasificar, seleccionar y georreferenciar los sitios del patrimonio cultural correspondiente a los monumentos arqueológicos, históricos y artísticos de acuerdo con los catálogos oficiales y tipo de material de construcción. Se usaron dos categorías: Roca calcárea (mármol y roca caliza) y roca volcánica. Integrar los datos disponibles de mediciones de estaciones de monitoreo concentraciones de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), del ion hidronio (H<sup>+</sup>) y de parámetros meteorológicos con los resultados de un modelo de simulación numérica de calidad del aire. Integrar valores estimados del ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) empleando los datos disponibles de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), temperatura (T), y humedad relativa (HR) de las redes de monitoreo atmosférico y meteorológicas. Esto se debe a que, el HNO<sub>3</sub> no se mide en la red de monitoreo atmosférico. Por tanto, se utilizó una función empírica del proyecto MULTI-ASSESS (Kucera, 2005) para su estimación. Todos los datos y resultados se aplican en funciones matemáticas adecuadas para construir, por interpolación, mapas de su distribución espacial. Posteriormente, los mapas obtenidos se combinan algebraicamente aplicando la función de daño correspondiente al tipo de roca en el SIG para obtener las capas de recesión. La siguiente etapa consistió en extraer de la capa de recesión el valor que permite estimar la recesión superficial de monumentos del patrimonio cultural de acuerdo a su localización geográfica en la ZMVM.

A continuación, las figuras 3.1 y 3.2 describen mediante un diagrama de bloques el proceso metodológico que permite estimar la recesión superficial de monumentos del patrimonio histórico de la ZMVM, así como el proceso de integración de la base de datos de la función de daño de Lipfert.



Fig. 3.1. Esquema metodológico del proceso de estimación de la recesión superficial del patrimonio cultural de la ZMVM.



Fig. 3.2. Esquema metodológico del proceso de integración de la función de daño

# 3.1. Clasificación y selección de los sitios del patrimonio cultural

La clasificación tomó como base el catálogo del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) que refiere a 2,300 monumentos arqueológicos, 10,500 monumentos históricos y 7,168 monumentos artísticos en la Ciudad de México y Estado de México (Conaculta, 2003). De todos estos sitios, se seleccionó una muestra de aquellos protegidos por decreto del gobierno federal, que están bajo custodia del INAH, y abiertos al público. Estos, a su vez, fueron ordenados por zona geográfica y tipo de material. De las construcciones de roca calcárea, se seleccionaron 4 monumentos artísticos de mármol, 3 monumentos históricos de mármol y roca caliza, y 2 monumentos históricos de roca caliza. Con respecto a las edificaciones de roca volcánica, el número de monumentos arqueológicos seleccionados fue de 13; monumentos históricos 11; y monumentos artísticos 2. Los nombres y ubicaciones se presentan más adelante en la sección de discusión de resultados.

# **3.1.1.** Tipos y propiedades de las rocas del patrimonio histórico en la Zona Metropolitana del Valle de México

Las rocas que se encuentran en construcciones del patrimonio cultural en México son calcáreas y volcánicas. Una de las rocas calcáreas que es posible encontrar en los monumentos históricos en México, son: "La roca de la Gárgola de Tepotzotlán es un piroclasto híbrido inconsolidado y muy poroso con matriz de carbonatos y dolomita en sus bordes interiores y además contiene arcillas y vidrio". (Martínez-González, 1992). También es posible encontrar un tipo de roca caliza roja en el pedestal del monumento a Cristóbal Colon. Es posible localizar el mármol blanco de Carrara en el Palacio de Bellas Artes, Hemiciclo a Juárez, Monumento a los Niños Héroes y en las estatuas de la Columna de la Independencia (Cuadro 3.1). Otros sitios en los cuales podemos encontrar mármol, roca caliza y cantera/recinto son los panteones de San Fernando, Francés de la Piedad y Civil de Dolores. Estos contienen una cantidad importante de criptas, mausoleos y monumentos fúnebres como la Rotonda de las Personas Ilustres (Reyes-García, 2011; Herrera, 2005; Herrera, 2013).

No	Tipo de roca	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidad (%)
1	Mármol blanco de Carrara	2.69	0.37
2	Roca caliza (Gárgola de Tepotzotlán)	1.3 - 1.6	34 - 40
3	Roca caliza roja	2.2 - 2.6	5 - 20

Cuadro 3.1. Propiedades físicas de los tipos de rocas carbonatadas

Fuente: (ASTM, 1979; ASTM, 1996; Martínez-González, 1992; Jernberg et al., 2004).

La cultura azteca y los conquistadores españoles heredaron un gran legado de construcción de roca. Dentro del área de 9 km<sup>2</sup> del centro histórico de la ciudad, se conservan alrededor de 1,500 edificios y 200 monumentos y se localizan 80 museos. En 1987, la UNESCO declaró el Centro Histórico de la Ciudad de México, Patrimonio Cultural de la Humanidad (Wedekind et al., 2011).

Roca, adobe, madera y morteros de cal (estuco), fueron los principales materiales de construcción usados en la arquitectura azteca (López et al., 2003). Los españoles emplearon el mismo tipo de roca de los monumentos prehispánicos para construir iglesias, palacios y edificios de gobierno. Monumentos coloniales, palacios e iglesias en la Ciudad de México fueron construidos con cantera y roca chiluca. En los centros ceremoniales prehispánicos como el Templo Mayor, la principal roca del edificio es llamada "tezontle" (I), que, en el lenguaje azteca, Nuatle, es la designación para una escoria andesítica basáltica volcánica extrusiva. Otros tipos de andesitas también se emplearon, ocasionalmente, como basaltos conocidos como "recinto", así como rocas calizas. Además del tezontle y recinto, la roca de construcción más abundante es la "cantera" gris de los Remedios (Martínez-González, 1992; Wedekind et al., 2011).

Algunas de las rocas volcánicas que es posible encontrar en los monumentos históricos en México, son: "la roca Chiluca virgen es una andesita porfídica de augita, constituida principalmente por 85% de andesita y 6% de augita. La roca de la Catedral se encontró que es una roca volcánica (andesita) consolidada y friable por intemperismo, la roca está constituida principalmente por 85% de andesita y cristales de hornblenda alrededor de 15%. La roca Rosa de Tepotzotlán es un piroclasto (roca poco densa y muy porosa), constituida por una pasta silícica que es casi en su totalidad tridimita incluida en el grupo de los tectosilicatos, presenta una capa insana por intemperismo de apariencia orgánica arcillosa y también contiene una pequeña fracción de plagioclasa sódica" (Martínez-González, 1992).

El basalto de tezontle geoquímicamente contiene aproximadamente 60% SiO<sub>2</sub>, 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8% MgO, 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% CaO y 3% Na<sub>2</sub>O. La roca volcánica de Los Remedios representa un piroclasto lapilli (III) soportada por una matriz de ceniza. El color de este piroclasto es gris a gris claro. Cuadro 3.2 (Wedekind et al., 2011).

No	Tipo de roca	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidad (%)
1	Chiluca	2.23	15 - 17
2	Catedral	2.27 - 2.32	14-17
3	Rosa de Tepotzotlán	1.52 – 1.55	40 - 55
4	Tezontle	1.40	35- 66
5	Remedios	1.78 – 1.92	25.5 - 31.5

Cuadro 3.2. Propiedades físicas de los tipos de rocas volcánicas

Fuente: (Martínez-González, 1992; Wedekind et al., 2011).

Al comparar los cuadros 3.1 y 3.2 observamos que en general las rocas volcánicas presentan valores mayores de porosidad que las rocas carbonatadas. Esto permite estimar que las rocas volcánicas son más susceptibles de deteriorarse por efecto de factores meteorológicos y contaminación atmosférica, además de la erosión y el deterioro de la roca en el Valle de México; esta es afectada por cuatro factores principalmente: la extrema contaminación del área metropolitana, el clima semiárido a subtropical, la situación hidrológica específica, y la frecuente actividad sísmica (Wedekind et al., 2011).

# 3.2. Base de datos de los parámetros de las funciones dosisrespuesta

La base de datos fue integrada con los parámetros necesarios para el cálculo de la función de daño. En este estudio, los datos de SO<sub>2</sub> generados por la Red de Monitoreo Atmosférico Automática (RAMA) (SMA, 2011), fueron utilizados junto con los resultados del Modelo Multiescala Climático Químico (MCCM), que emplea simulaciones matemáticas con el fin de aproximar concentraciones para las zonas en las que las mediciones no están disponibles. El MCCM fue desarrollado por el Instituto de Meteorología e Investigación sobre el Clima-Investigación Ambiental atmosférica (IMK-IFU, por sus siglas en alemán), afiliado con el Instituto de Tecnología de Karlsruhe, Alemania, que combina los procesos meteorológicos y químicos. Este modelo incluye la química de fase gaseosa, deposición seca, y emisiones antropogénicas y biogénicas, y además incorpora descripciones explícitas de los procesos de precipitación y nubes (Grell et al., 2000).

Para establecer la malla de valores base de  $SO_2$  de la interpolación se acoplaron valores promedio medidos en las estaciones con los generados con el modelo MCCM. Los valores de  $SO_2$  resultantes de la modelación son representativos con un sesgo a la baja, de la troposfera cercana a la superficie (0 a 18 metros) para el año 2007. Estos resultados fueron obtenidos para un dominio de 31 x 31 celdas de un tamaño de 3 km por lado. Cabe señalar que el modelo MCCM subestima los valores de concentraciones del  $SO_2$ , debido a que toma como datos de entrada el Inventario Nacional de Emisiones del año 1999 del Instituto Nacional de Ecología que podría no ser representativo de las condiciones en la ZMVM durante 2007 (García-Reynoso, 2010). Para compensar este inconveniente, se obtuvo un factor de ajuste provisional de 1.71 a partir de una comparación espacial y temporal con las estaciones de la Red de Monitoreo Atmosférico (RAMA). Este factor permitió aproximar las concentraciones del modelo MCCM, con los valores medidos por las estaciones de la RAMA, ver Anexo A (Cuadro A.1.1).

Una vez aplicado el ajuste se obtuvo un índice de concordancia de 0.52 para SO<sub>2</sub>. La capa de valores promedio anual de concentración de SO<sub>2</sub>, incluye tanto los valores de 26 estaciones de monitoreo (SMA, 2011), como los valores estimados con el modelo MCCM.

Los modelos tienen como finalidad predecir un resultado, en el espacio o el tiempo, dado un valor de entrada. El índice de concordancia refleja el grado con el que la variable observada es estimada con precisión por la variable predicha, Ecuación (3.1). Este varía entre 0 (desacuerdo total entre los valores pronosticados y observados) y 1 (acuerdo perfecto) [Willmott, 1981]. Una vez aplicado el ajuste se obtuvo un índice de concordancia promedio de 0.52 para SO<sub>2.,</sub> (ver Anexo A. Cuadro A.1.2). La capa de valores promedio anual de concentración de SO<sub>2</sub>, incluye tanto los valores de 26 estaciones de monitoreo como los valores estimados con el modelo MCCM.

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (pi - oi)^2}{\sum_{i=1}^{n} (|pi - \bar{o}| + |oi - \bar{o}|)^2}$$
(3.1)

Con respecto a los valores de la concentración de ion hidronio ( $[H^+]$ ) a incluir en la función de daño, se obtuvieron datos reportados por la Red de Depósito Atmosférico (REDDA) para 2007 (SMN, 2011). La capa de valores promedio anual de concentración de ion hidronio ( $[H^+]$ ) comprende los valores de 16 estaciones de esta red.

La cantidad de precipitación (lluvia) utilizada en la función de daño se obtuvo de las bases de datos de las redes correspondientes a 2007: REDDA (SMA, 2011), PEMBU (PEMBU, 2011) y SMN (SMN, 2011), aplicando funciones de interpolación. La capa de valores de precipitación acumulada anual para 2007, comprende los valores de 53 estaciones meteorológicas distribuidas a lo largo y ancho de la Cuenca Atmosférica del Valle de México.

Adicionalmente, con el fin de aproximar y comparar la recesión en roca caliza para escenarios anteriores a 2007 en la ZMVM y en ciudades europeas en el periodo 1981-2000, se hizo el cálculo retrospectivo para 1990. Esto permitió estimar una posible tendencia con respecto a las tasas de recesión resultantes del conjunto de acciones de mitigación de la contaminación atmosférica enfocadas en salud pública implementadas en la Ciudad de México. Para ello se emplearon valores promedio por cuadrante en la zona de los parámetros meteorológicos, temperatura y precipitación, además de los valores de concentraciones de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ion H<sup>+</sup> y Hr de las redes de monitoreo y meteorológica en 1990 (SMA, 2011).

La integración de los parámetros contemplados en las funciones dosis-respuesta, permitió establecer la base de datos, ver Anexo A (Cuadro A.1.3 – Cuadro A.1.6), con la cual es posible construir los mapas de capas de los parámetros de las funciones dosis-respuesta y de recesión.

# 3.3. Selección de la función de daño

La función de Lipfert (Lipfert, 1989), cuantifica la recesión superficial anual de la roca de CaCO<sub>3</sub> contemplando los mecanismos de disolución natural o efecto karst, lluvia ácida y depositación de contaminantes:

$$L = 18.8 \cdot R + 0.016 \cdot [H^{+}] \cdot R + 0.18(V_{dS}[SO_{2}] + V_{dN}[HNO_{3}])$$
(3.2)

donde: L= recesión superficial por año ( $\mu$ m año<sup>-1</sup>); 18.8 = término basado en la solubilidad de CaCO<sub>3</sub> en equilibrio con 330 ppm de CO<sub>2</sub> (m año<sup>-1</sup>); R = precipitación (m año<sup>-1</sup>); 0.016 = constante válida para pH de precipitación en el intervalo 3-5; [H<sup>+</sup>] = concentración del ion hidrógeno ( $\mu$ mol I<sup>-1</sup>) evaluado del pH de lluvia anual; 0.18 = factor de conversión de (cm s<sup>-1</sup>) ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>) a  $\mu$ m; V<sub>dS</sub> = velocidad de depositación de SO<sub>2</sub> (cm s<sup>-1</sup>); [SO<sub>2</sub>] = concentración de SO<sub>2</sub> ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>); V<sub>dN</sub> = velocidad de depositación de HNO<sub>3</sub> (cm s<sup>-1</sup>); [HNO<sub>3</sub>] = concentración de HNO<sub>3</sub> ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>).

Las rocas carbonatadas contempladas en este estudio son mármol y roca caliza. En este caso se considera la  $V_{dS}$  para mármol de Carrara de 0.38 cm s<sup>-1</sup> y roca caliza Portland de 0.89 cm s<sup>-1</sup>y la  $V_{dN}$  para mármol de Carrara es 0.32 m s<sup>-1</sup> y para roca caliza Portland de 0.54 cm s<sup>-1</sup> (Sabbioni, 2003). La función de Lipfert es válida para el pH de precipitación en el intervalo 3-5, ya que el efecto de la lluvia ácida llega a ser pequeño sobre el pH 5.5.

En ausencia de una función dosis-respuesta específica para roca volcánica, se decidió arbitrariamente adoptar la función de daño de Lipfert para una evaluación preliminar del daño, sobre todo con el propósito de llamar la atención sobre la importancia de estimar el daño en este tipo de roca. Para tal efecto, se propone, la  $V_{dS}$  de 0.57 m s<sup>-1</sup> y  $V_{dN}$  de 0.64 m s<sup>-1</sup> para roca arenisca Sander (Sabbioni, 2003). Esto con relación a su composición mineral (Quarzo 54%, feldespato 21%, mica 18% y plagioclasa 7%) que pueden ser encontrados en rocas volcánicas además de cierta similitud en porosidad (16.54%) de la roca arenisca Sander con algunos tipos de roca volcánica. Sin embargo, señalamos que la roca arenisca no se considera sustituta de la roca volcánica debido principalmente a que tienen diferencias respecto al cementante.

El ácido nítrico es un parámetro importante en la función de daño que no es medido en redes de monitoreo frecuentemente. La disponibilidad de datos es por lo tanto limitada. La siguiente función empírica, que ha sido derivada dentro del proyecto MULTI-ASSESS de ácido nítrico para NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Hr y temperatura (Kucera, 2005), permite obtener un aproximado de la concentración del HNO<sub>3</sub>:

$$HNO_3 = 516 \cdot e^{-3400/(T+273)} ([NO_2] \cdot [O_3] \cdot Hr)^{0.5} \dots (3.3)$$

donde: HNO<sub>3</sub> = Concentración de HNO<sub>3</sub> ( $\mu g m^{-3}$ ); T es la temperatura (°C); [NO<sub>2</sub>] = concentración de NO<sub>2</sub> ( $\mu g m^{-3}$ ); [O<sub>3</sub>] = concentración de O<sub>3</sub> ( $\mu g m^{-3}$ ); Hr = humedad relativa (%).

La estimación del ácido nítrico requirió de valores promedio anual por hora de los parámetros; dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), Ozono ( $O_3$ ), temperatura (T), humedad relativa (Hr) de las bases de datos de la Red de Monitoreo Atmosférico y Red de Meteorología y Radiación solar (REDMET) (SMA, 2011). Estos parámetros solo coinciden en las estaciones: Tlalnepantla, Tacuba, ENEP-Acatlán, Chapingo, Xalostoc, Merced, Pedregal, Plateros y Cerro de la Estrella.

# 3.4. Análisis geoestadístico

# 3.4.1. Análisis Exploratorio de Datos Espaciales

La extensión Analista Geoestadístico (AG) permite crear modelos de superficie usando métodos deterministas y geoestadísticos; integrado en ArcMap, aporta herramientas avanzadas para llevar a cabo análisis exploratorios de datos espaciales y un asistente para análisis geoestadístico con el que crea superficies estadísticas. Estas superficies, una vez creadas pueden ser visualizadas con extensiones de ArcGIS tales como Análisis Espacial y Analista 3D. Además, el AG cuantifica la calidad de los modelos superficiales midiendo los errores estadísticos de las superficies creadas (Cañada, 2006a).

La obtención de tales superficies con AG consiste en tres pasos:

- 1. Análisis exploratorio de datos espaciales.
- 2. Análisis estructural (cálculo y modelado de superficies).
- 3. Predicción de superficies y valoración de los resultados.

El AG permite crear una superficie continua a partir de datos puntuales, de una capa raster o de polígonos. La muestra de puntos puede contener información como la altura, la precipitación, la temperatura, la profundidad del agua, niveles de contaminación, etc. La capa de polígonos puede contener información como usos y tipos de suelo, etcétera. Una capa raster puede ser una foto aérea o un grid. Por lo tanto, el AG provee herramientas muy útiles para visualizar, analizar y entender fenómenos espaciales.

Un instrumento también importante es el análisis exploratorio de datos espaciales (ESDA). Esta comprende un conjunto de operaciones, principalmente de tipo gráfico, con las que se exploran los datos antes de usar las técnicas de interpolación.

El asistente geoestadístico engloba una serie de técnicas de interpolación con las que se crean mapas de diferentes temas. Se incluyen técnicas deterministas y geoestadísticas. Las técnicas deterministas o técnicas directas no realizan un análisis previo de la variable a interpolar. Algunas de ellas son el peso inverso de la distancia, (IDW), o interpolaciones polinómicas. Las técnicas geoestadísticas o probabilistas (métodos analíticos) estudian en primer lugar la autocorrelación espacial de la variable a interpolar, usando puntos muestrales. Conocido esto, generan, en la fase de cálculo, una función de interpolación que tiene en cuenta el grado y tipo de autocorrelación espaciales. Estos métodos analíticos contemplan los diferentes tipos de kriging (universal, simple, disyuntivo). El más frecuente es el kriging ordinario o puntual (Cañada, 2006b).

El análisis exploratorio de datos espaciales dispone de un conjunto de herramientas que permite investigar gráficamente los datos muestrales. La herramienta más importante para efectuar el análisis es el histograma.

## 3.4.1.1. Histograma

Su obtención permite una descripción univariada de los datos. Presenta una distribución de frecuencias y esta se representa mediante una serie de barras que agrupan los valores observados en un determinado número de clases o intervalos. Además, es posible obtener algunos estadísticos descriptivos que describen la centralidad de los datos, la dispersión y la forma. Las medidas de centralidad obtenidas son: La media y la mediana. El primero y tercer cuartil, también dan una idea del centro de la distribución. La medida de dispersión que se obtiene es la desviación estándar. Dentro de las medidas de forma se determina el coeficiente de asimetría o sesgo (Skewness) que estudia el grado de concentración de la cantidad de valores a un lado u otro de la media. Una distribución perfectamente simétrica tiene un sesgo igual a cero. Otra medida de forma es la curtosis, que mide el grado de concentración de los valores en una parte de la distribución normal la curtosis es 3 (Cañada, 2006a).

# 3.4.2. Transformación de los datos

Algunos métodos de interpolación como el kriging ordinario, simple y universal, cuando se utilizan para hacer mapas de probabilidad o de cuantiles, requieren que los datos se ajusten a una distribución normal. Debemos tener en cuenta que en una distribución normal los valores de la media y la mediana coinciden y en consecuencia la razón de estos valores debe ser igual a 1. Por lo tanto, este es uno de los criterios para determinar cuál es la mejor transformación, que el cociente entre ambos estadísticos se aproxime a la unidad. Otros, que la asimetría este próxima a 0 y la curtosis cercana a 3 (Cañada, 2006a).

Los métodos de transformación que permite el AG son:

- A) Transformación Box-Cox.
- B) Transformación logarítmica.
- C) Transformación arcseco.

#### 3.4.3. Validación cruzada

La validación cruzada permite predecir valores de lugares no muestrales y así comprobar la validez del método de interpolación que estamos utilizando. Los resultados son bastantes satisfactorios cuando la media estandarizada de los errores es 0 y el error cuadrático medio estandarizado está muy próximo a 1 (Cañada, 2006c).

# 3.5. Métodos de interpolación

La interpolación se puede definir como un procedimiento que permite calcular el valor de una variable en una posición en el espacio (punto no muestral, con un valor estimado), conociendo los valores de esa variable en otras posiciones del espacio (puntos muestrales con valores reales) (Bosque, 1992). Las técnicas de interpolación espacial son comúnmente usadas para estimar niveles de concentración de contaminantes en regiones que contienen estaciones de monitoreo (Rojas-Avellaneda, 2007).

# **3.5.1. Interpolación con la media ponderada por el inverso de la distancia** (IDW)

La media ponderada por el inverso de la distancia, denominada en inglés "inverse distance weighted" (IDW), asume que las cosas que están más cerca son más parecidas que las que están más lejos. Para predecir un valor de un lugar no muestral, utilizará los valores de los lugares muéstrales que haya alrededor del lugar que se va a predecir. Los valores de los lugares más próximos al que se va a predecir tendrán más influencia y por lo tanto más peso que los que están más lejos. Este peso disminuye con la distancia (Denby, 2005; Cañada, 2006b; Rojas-Avellaneda, 2007). La fórmula general es:

$$Z(S_0) = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i * Z(S_i)$$
(3.4)

donde  $Z(S_0)$  es el valor que intentamos predecir para el lugar ( $S_0$ ), N es el número de puntos muestrales alrededor del lugar que se va a predecir y que serán tomados en cuenta en la predicción,  $\lambda_i$  es el peso asignado a cada punto muestral que vamos a usar. Estos pesos decrecen con la distancia.  $Z(S_0)$  es el valor observado del lugar  $S_i$ .

La fórmula para determinar los pesos es: 
$$\lambda_{i} = \frac{d_{i0}^{-p}}{\sum_{i=1}^{N} d_{i0}^{-p}}$$
 (3.5)

A medida que la distancia se hace más grande, el peso es reducido por un factor p. Es decir, a medida que se incrementa la distancia entre los puntos observados y el punto calculado, el peso que tendrá el punto muestral sobre el predicho decrecerá exponencialmente;  $d_{i0}$  es la distancia entre el lugar de predicción (S<sub>0</sub>) y cada lugar muestral, (S<sub>i</sub>). Los pesos de los lugares utilizados para la predicción serán escalados de tal forma que su suma sea 1, es decir,

$$\sum_{i=1}^{N} \lambda_i = 1 \tag{3.6}$$

El analista geoestadístico utiliza potencias más grandes que 1. Por defecto se usa p=2 que se conoce como distancia inversa al cuadrado. La superficie calculada ponderada usando IDW, dependerá de la potencia del parámetro p y de la estrategia de búsqueda de vecindad. El IDW es un interpolador exacto, donde los valores máximo y mínimo en la superficie interpolada pueden solamente ocurrir en los puntos muéstrales.

#### 3.5.2. Técnicas de interpolación geoestadísticas: Kriging ordinario

Los objetivos de las técnicas de interpolación geoestadísticas son generar superficies que incorporen las propiedades estadísticas de los datos muéstrales y proporcionen una medida del error de las mismas, siendo este último un indicador de una buena o mala predicción. Todos los métodos geoestadísticos forman parte de la familia del kriging (nombre derivado de su inventor D.G. Kriege) (Cañada, 2006c).

El método de interpolación de kriging ordinario puede ser considerado como el mejor estimador lineal insesgado. Este se aplica en dos etapas; la primera consiste en cuantificar la estructura espacial de los datos mediante el cálculo de un semivariograma; la segunda etapa se relaciona con la predicción de un valor no muestral, para lo cual se utilizará el modelo ajustado del semivariograma, la configuración espacial de los datos y los valores de los puntos muéstrales que se encuentran alrededor del lugar de predicción.

El kriging ordinario o kriging puntual asume que la variable es estacionaria y que no tiene tendencia su ecuación es:

$$Z(s) = \mu(s) + \varepsilon(s) \tag{3.7}$$

donde

Z(s) = La variable de interés.

 $\mu(s) = Constante (media) desconocida.$ 

 $\varepsilon(s) = Los$  errores aleatorios.

(s) = Lugar con unas determinadas coordenadas espaciales X (longitud) e Y (latitud).

Kriging construye un semivariograma para describir la variabilidad del campo de concentración sobre la base de mediciones en "n" estaciones. Este enfoque fue presentado por un estadista francés G. Matheron. El llamó a este método, "predicción lineal espacial óptima", después, el ingeniero sudafricano en minería D.G. Krige, aplicó este método a problemas geoestadísticos en geología. Una descripción detallada de esta metodología se da por Cressie (1993).

El semivariograma nos permite analizar la autocorrelación espacial de la variable. Este requiere del ajuste de una función matemática que indique el semivariograma teórico que mejor sintetiza los datos observados. Sus funciones y de la covarianza cuantifican la aceptación de que las cosas que están más próximas tienden a ser más similares que las que están más lejos.

El variograma  $2\gamma(h)$ , o semivariograma  $\gamma(h)$ , es una medida de la relación entre pares de estaciones de medición s<sub>1</sub> y s<sub>2</sub>, bajo la condición

$$2\gamma(h) = 2\gamma(s_1 - s_2) = Var((Z(s_1) - Z(s_2)), \text{ para todo } s_1, s_2$$
 (3.8)

Donde, Var es la varianza y h es la distancia en dos dimensiones (que puede ser expresada por la distancia y dirección). Si el variograma es el mismo para todas las direcciones, i.e. $\gamma(h) = \gamma(|h|)$ , entonces es llamado isotrópico.

El semivariograma empírico  $\gamma_v$  (h) es calculado por la ecuación:

$$\gamma_{v}(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{n} \{Z(s_{i}) - Z(s_{i}+h)\}^{2}$$
(3.9)

donde:

 $Z(s_i) y Z (s_i + h)$  son las mediciones en los puntos  $s_i y s_i + h$ ,

n es el número de pares distintos de puntos, cuya distancia h está en el intervalo  $(h_{i-1} - \delta, h_i + \delta)$ , así llamado tamaño del intervalo, donde  $(h_{i-1}, h_i)$  es la distancia de i-ésimo intervalo y  $\delta$  es la tolerancia del intervalo.

En el cálculo del variograma empírico, se consideran varias clases de distancias (bidimensionales), denominadas intervalos. (Véase la figura 3.3). El número de intervalos es uno de los parámetros del variograma empírico.



Fig. 3.3. Gráfico que muestra la separación de distancias entre los pares de estaciones en intervalos. Fuente: (Horálek et al., 2007)

El semivariograma empírico es fijado por una función analítica (modelo) e.g. esférico, exponencial, gausiano. Sus parámetros básicos son llamados pepita, meseta y intervalo; cuando la curva fijada no pasa a través del origen, denota la existencia del llamado efecto pepita. El semivariograma estimado es consecuentemente usado en la interpolación (Denby et al., 2005).

ArcGis nos puede ayudar a establecer la forma más adecuada de vecindad, mediante la ubicación espacial de los puntos. Ahí podemos observar qué disposición tienen los datos muestrales y en función de la misma ver la forma más adecuada de vecindad y el número de puntos que tendríamos que establecer para que hubiera igual número de puntos en cada sector y dirección (Cañada, 2006c).

La predicción de un lugar es posible estimarla mediante:

$$\check{Z}(\mathbf{x}_0) = \sum_{i=1}^{M} \lambda_1 Z(\mathbf{x}_1)$$
 (3.10)

donde la precisión de la estimación  $\check{Z}(x_0)$  está caracterizada por el error cuadrático medio.

$$Q_{\check{Z}(x0)}^2 = E \left[ Z(x0) - \check{Z}(x0) \right]^2$$
(3.11)

donde E representa el operador promedio. Sin embargo, cuando se calculan los pesos,  $\lambda_1$  en la ecuación (6.7), el kriging en su forma básica solamente mejora un valor (considerado como la realización de un campo al azar) Cressie (1993).

$$\check{Z}(s_0) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z(s_i), \quad \sum_{i=1}^{n} \lambda_i = 1$$
 (3.12)

donde:

 $\check{Z}(s_0)$  es el valor interpolado de concentración en el punto  $s_{o.}$ 

Z(s<sub>i</sub>) es el valor medido de concentración en el i-th punto, i=1,...,n.

n es el número de estaciones circundantes de las cuáles es computada la interpolación.

 $\lambda_{1,...,}$   $\lambda_n$  son los pesos asumidos en la base del variograma.

Los pesos  $\lambda_1$  son derivados del semivariograma en orden para minimizar el error cuadrático medio; n es el número de estaciones circundantes desde las que se calcula la interpolación. El cálculo explícito es alcanzado por el sistema de ecuaciones

$$\sum_{j=1}^{n} \lambda_{j} \gamma (S_{i} - S_{j}) + \gamma (S_{0} - S_{i}) - m = 0 \qquad i = 1,...,n, \qquad (3.13)$$

$$\sum_{j=1}^{n} \lambda_{i} = 1 \qquad (3.14)$$

Por este sistema de ecuaciones los parámetros  $\lambda_{1,...}$ ,  $\lambda_n$  pueden ser calculados (así como m, el

llamado multiplicador de Lagrange, que asegura  $\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = 1$ ), por su sustitución dentro de la ecuación (3.12) obtenemos la estimación de concentración  $\check{Z}(s_0)$ .

El método de kriging es un procedimiento estándar usado a menudo en el Programa en Materiales de Evaluación y Monitoreo Europeo (EMEP) para construir mapas de antecedentes de concentración (Denby et al., 2005).

# 3.6. Selección del método de interpolación

Bajo una representación de SIG, las capas representan un modelo de superficies que integra propiedades estadísticas de los datos muéstrales (Cañada, 2006c). Estas se pueden crear usando métodos de interpolación deterministas como la media ponderada por el inverso de la distancia ponderada (IDW) y por el geoestadístico "Kriging" descritos en (Denby et al., 2005). El método IDW se basa en la idea intuitiva de que las observaciones más cercanas deben tener una influencia más fuerte sobre el valor del estimado que las observaciones más lejanas. Cada punto medido tiene una influencia local que disminuye con la distancia lineal entre los puntos muestreados y no muestreados. La intensidad con la que la influencia local disminuye con la distancia es controlada por un parámetro de ponderación denominado "potencia" (P). Si este parámetro es cero, no hay disminución con la distancia, el peso de la ponderación será el mismo y el valor pronosticado será el promedio de todos los valores medidos. Si el valor de la "potencia" es muy alto, solo los puntos inmediatos con valores medidos tendrán influencia en el valor a ser estimado. Cuando el valor de la potencia es igual a dos, la interpolación se denomina Inverso de la Distancia al Cuadrado. El método kriging es una técnica geoestadística similar al IDW. Este utiliza una combinación lineal de valores de ponderación en posiciones conocidas para estimar valores en puntos desconocidos. El kriging considera las distancias entre los puntos muestreados y su autocorrelación. Su aplicación implica el modelado del semivariograma que describe la continuidad espacial de los datos y cómo se modifica con la distancia y dirección. El kriging asimismo debe considerar el número de vecinos al momento de interpolar. Este debe tener en cuenta el ajuste de la función matemática del semivariograma que mejor condense los datos observados. Esta función matemática, por lo tanto, permite construir la mejor capa interpolada. La elección de la capa depende tanto de los valores óptimos de predicción de los estadísticos de error como del coeficiente de determinación  $R^2$ .

Una propiedad importante del modelado realizado con el kriging, es que tiende a eliminar los valores extremos. Se obtiene un menor error en la estimación y crea un suavizado generalizado. Mientras que el modelado con IDW se inclina a formar islas en torno a los puntos muéstrales (Cañada et al., 2010). No obstante, los dos métodos se consideran aceptables para aplicaciones en ciencias de la atmósfera. La selección del método dependerá del número de observaciones y del arreglo espacial de las mismas (Rojas-Avellaneda, 2007; Kumar et al., 2011). El método de kriging es un procedimiento estándar usado a menudo en el Programa en Materiales de Evaluación y Monitoreo Europeo (EMEP) para construir mapas de antecedentes de concentración (Denby et al., 2005). Por ejemplo, el kriging denominado simple, es el método más comúnmente empleado en el análisis espacial de datos de depositación ácida. Este utiliza una función de tipo exponencial en el modelado del semivariograma (Venkatram, 1988). El método se ha aplicado también para interpolar datos de temperatura en celdas de 10 km, empleando una función exponencial (Philips y Marks, 1996). El kriging ordinario se ha usado para mapear
las tendencias temporales de la calidad del aire en Europa con respecto a dióxido de azufre. El semivariograma del kriging se determinó con un modelo esférico (Denby et al., 2010).

En este estudio la representación espacial fue desarrollada usando el software ArcGis (ArcGis, 2012). ArcGis emplea la extensión denominada "análisis geoestadístico" que usa herramientas avanzadas para realizar análisis exploratorio de datos espaciales y un asistente con el que se construyen superficies estadísticas. La construcción de las capas óptimas depende del método apropiado de interpolación que se determina al construir capas vectoriales tanto con IDW como con kriging ordinario para cada uno de los parámetros, las cuales a su vez, se transformaron a capas raster para su posterior aplicación en las funciones dosis-respuesta. Posteriormente, la selección del método de interpolación se basó en la obtención del mejor coeficiente de determinación  $R^2$  de la relación valor observado *vs* valor pronosticado para una misma posición tanto en las capas vectoriales como en las capas raster.

Para obtener la capa de la concentración de SO<sub>2</sub> se utilizó el método kriging y modelo de variograma circular con 5 vecinos y 3 como mínimo, resultando una capa con un coeficiente de determinación  $R^2$ = 0.58. El método kriging con modelo de variograma esférico con 5 vecinos y 3 como mínimo, se utilizó para obtener la capa de PP, resultando un coeficiente de determinación de  $R^2$ = 0.52. El método IDW con 5 vecinos y 3 como mínimo, se utilizó para obtener la capa de PP, resultando un coeficiente de determinación de  $R^2$ = 0.52. El método IDW con 5 vecinos y 3 como mínimo, se utilizó para obtener la capa de H<sup>+</sup>, con una  $R^2$ = 0.08. Este valor se obtuvo a partir de los datos de concentración de iones hidronio y precipitación reportados por la REDDA del año 2007 (SMN, 2011). Además, el gráfico es el que mejor representa al reportado por la REDDA para este mismo año (SMA, 2008). Las capas kriging vectoriales se transformaron a capas raster, obteniéndose los coeficientes de determinación  $R^2$  siguientes: [SO<sub>2</sub>],  $R^2$ = 0.80, [H+],  $R^2$ = 0.08 y PP,  $R^2$ = 0.83. La capa de HNO<sub>3</sub> se obtuvo utilizando la herramienta análisis espacial del geoprocesador ArcToolBox. En ella se aplicó el método de interpolación kriging y el modelo de semivariograma esférico, con un coeficiente de determinación  $R^2$  = 0.99.

# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Mapas de capas de los parámetros de las funciones dosisrespuesta y de recesión

En primer lugar, la capa de concentración de dióxido de azufre  $[SO_2]$  se muestra en la Figura 4.1, que incluye la localización de los monumentos (cuadros 4.1 y 4.2). 25 sitios están en los dos intervalos de color superior, 5 en el intermedio, y 5 en los dos intervalos de color más bajos. La distribución espacial de ácido nítrico  $[HNO_3]$  se muestra en la figura 4.2, con 26 sitios en los dos intervalos de color más altos, 5 en los intervalos de color intermedio, y 4 en los intervalos de color más bajos.



Fig. 4.1. Mapa de capa de concentraciones del promedio anual de dióxido de azufre  $[SO_2]~(\mu g~m^{-3})~de~2007$ 



Fig. 4.2. Mapa de capa de concentraciones del promedio anual de ácido nítrico  $[HNO_3]\,(\mu g\ m^{-3})$  de 2007

En cambio, la (figura 4.3) [H +], no muestra ningún sitio en los dos intervalos superiores de color, 22 en el nivel intermedio, y 13 en los dos intervalos inferiores. Siguiendo la misma tendencia con respecto a la precipitación (figura 4.4), sólo 4 sitios se encuentran en los dos intervalos de color superior, 14 en el nivel intermedio, y 17 sitios en los dos niveles más bajos.



Fig. 4.3. Mapa de capa de concentraciones del promedio anual de iones hidronio  $[H^{\rm +}]~(\mu mol/l)$  de 2007



Fig. 4.4. Mapa de capa de precipitación acumulada anual de PP (m) de 2007

Las capas de distribución de las figuras 4.5 y 4.6 de mármol, roca caliza y roca volcánica, muestran los sitios con la distribución espacial de 2007, de sus respectivas tasas de recesión. En la figura 4.6 se empleó la roca arenisca Sander en la evaluación preliminar de la roca volcánica. Las capas se construyeron utilizando la herramienta "calculadora raster" aplicando la función de Lipfert que utilizan las capas que se muestran en las figuras 4.1-4.4. Estas capas representan una propiedad del espacio terrestre por medio de un conjunto de celdas cuadradas del mismo tamaño, llamadas pixeles. El modelo raster es el apropiado para representar variables continuas en el espacio, tales como variables meteorológicas y contaminación del aire (Moreno, 2006).

Para 2007, de los 7 sitios de mármol en el cuadro 4.1, 6 de ellos, se encuentran en el intervalo 12.89-15.67  $\mu$ m y 1 en el intervalo 15.68-18.72  $\mu$ m; un monumento de roca caliza se encuentran en el intervalo 12.89-15.67  $\mu$ m y otro monumento en el intervalo 15.68-18.72  $\mu$ m (figura 4.5).



Fig. 4.5. Mapa de la recesión (µm) de mármol y roca caliza de monumentos históricos y artísticos para 2007

En la literatura no se encontraron funciones de recesión específicas para monumentos arqueológicos, históricos y artísticos construidos con roca volcánica, por lo cual se utilizó la función de Lipfert con valores de velocidades de depositación de SO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> obtenidos para la arenisca Sander y sirvió como un proxy para las funciones inexistentes en las rocas volcánicas. Esto se fundamentó en el contenido similar de cuarzo, feldespato, mica y plagioclasa de ambos tipos de materiales. Basándose en la menor densidad y mayor porosidad reportada para las rocas volcánicas, el uso de las funciones de recesión de arenisca Sander pudo haber llevado a una subestimación de las tasas de recesión reales para esa parte importante del Patrimonio Cultural de México.

La figura 4.6 muestra una evaluación preliminar de la distribución espacial del patrimonio cultural construido con roca volcánica que se encuentra en riesgo de deterioro.



Fig. 4.6. Mapa de recesión (µm) para roca volcánica de monumentos arqueológicos, históricos y artísticos para 2007

El cuadro 4.1 muestra los nombres, identificador, coordenadas y valores de recesión superficial de monumentos artísticos e históricos de mármol y roca caliza. En este cuadro se observan los valores de recesión para el *Palacio de Bellas Artes* (13.09  $\mu$ m), la base de la *Columna de la Independencia* (14.73  $\mu$ m), y el *Monumento a los Niños Héroes* (14.98  $\mu$ m), todos hechos de mármol, se ubican en una línea recta de 4.4 km de longitud. De las variables de Lipfert, la precipitación parece ser la variable con la diferencia más grande. La base del monumento *a Cristóbal Colón*, hecha de roca caliza y situada sólo a 1.4 km del *Palacio de Bellas Artes*, muestra un valor más alto de recesión (15.60  $\mu$ m). Las tasas más altas de depositación de SO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> en roca caliza explican los valores de recesión superior. Otros sitios en los cuales podemos encontrar mármol y roca caliza son los panteones de *San Fernando* (13.48  $\mu$ m), *Francés de la Piedad* (15.21  $\mu$ m) y *Civil de Dolores* (16.19  $\mu$ m). El alto valor de recesión de este último se debe principalmente a la precipitación y a su valor relativamente alto de concentración de iones hidronio [H+].

No en mapa	Nombre	Zona	Recesión superficial (µm)	Coordenadas UTM		
				x	у	
1	Palacio de Bellas Artes <sup>(c)</sup>	CE	13.09	485164	2148930	
	(Mármol blanco de Carrara)					
2	Panteón de San Fernando <sup>(b)</sup>	CE	13.48	484466	2149418	
	(Mármol y Roca caliza)					
3	Hemiciclo a Juárez <sup>(c)</sup>	CE	13.88	484869	2148973	
	(Mármol blanco de Carrara)					
4	Base de la Columna de la Independencia <sup>(c)</sup>	CE	14.73	482399	2148084	
	(Estatuas) (Mármol blanco de Carrara)					
5	Gárgola de fachada del Museo Nacional del	NO	14.88	476768	2179625	
	Virreinato de Tepotzotlán <sup>(b)</sup>					
	(Roca caliza)					
6	Monumento a los Niños Héroes <sup>(c)</sup>	NO	14.98	481182	2147334	
	Mármol blanco de Carrara)					
7	Panteón Francés de la Piedad <sup>(b)</sup>	NO	15.21	483896	2145688	
	(Mármol y Roca caliza)					
8	Monumento a Cristóbal Colon (Pedestal) <sup>(b)</sup>	CE	15.60	478104	2150738	
	(Roca caliza roja)					
9	Panteón Civil de Dolores (Rotonda de las	SO	16.19	478331	2145961	
	Personas Ilustres) <sup>(b)</sup>					
	(Mármol y Roca caliza)					

Cuadro 4.1. Estimado de recesión superficial (micras) de 2007 en roca carbonatada

Los superíndices (b) y (c) en los nombres, indican si se trata de un monumento histórico o artístico respectivamente. Tipo de material: Martínez-González, 1992; Herrera, 2005, 2013. Reyes-García, 2011.

El cuadro 4.2 muestra una estimación para monumentos arqueológicos, históricos y artísticos de roca volcánica como una primera evaluación de su deterioro. En este se observa que la Zona Arqueológica de Tlapacoya I tiene el valor más bajo de recesión con 10.30  $\mu$ m y también presenta un estimado de precipitación en el intervalo más bajo de 0.44 – 0.54 m para este grupo. La Zona de Monumentos Arqueológicos El Conde presenta el valor más alto de recesión con 17.57  $\mu$ m. Este estimado de recesión se relaciona con intervalos de intermedio a alto de las variables de la función de Lipfert.

Como se ha descrito, la roca volcánica, utilizada por los aztecas en sus edificios y más tarde por los españoles en sus iglesias y palacios, es más porosa y menos densa que la roca arenisca. Por lo tanto, las tasas de recesión estimadas usando los coeficientes de Lipfert para la roca arenisca tal vez sean una subestimación de las tasas de deterioro reales del Patrimonio Cultural mucho más abundante en la ZMVM construido de este material.

No en	Nombre	Zona	Recesión superficial (µm)	Coordenadas UTM		
mapa				X	у	
10	Zona Arqueológica de Tlapacoya I <sup>(a)</sup> (Basalto)	SE	10.30	509150	2134550	
11	Zona de Monumentos Arqueológicos de Acozac <sup>(a)</sup> (Basalto)	511400	2137250			
12	Zona Arqueológica de los Reyes La Paz <sup>(a)</sup> (Basalto)	SE	11.30	501800	2139800	
13	Zona Arqueológica de San Vicente Chimalhuacán <sup>(a)</sup> (Basalto)	NE	11.71	505600	2146825	
14	Zona Arqueológica de Huexotla <sup>(a)</sup> (Basalto)	NE	11.72	513900	2152800	
15	Casa de Morelos <sup>(b)</sup> (Basalto)	NE	11.85	496260	2167131	
16	Zona Arqueológica los Melones <sup>(a)</sup> Roca volcánica	NE	11.99	512450	2157000	
17	Museo Colonial de Acolman <sup>(b)</sup> (Roca volcánica)	NE	12.77	508943	2170304	
18	Zona de Monumentos Arqueológicos de Teotihuacán <sup>(a)</sup> (Basalto)	NE	12.90	516425	2177225	
19	Zona Arqueológica Cerro de la Estrella <sup>(a)</sup> (Roca volcánica)	SE	13.14	490600	2138700	
20	Zona Arqueológica de Tenayuca <sup>(a)</sup> (Roca volcánica)	NO	13.38	482350	2159500	
21	Zona Arqueológica del Templo Mayor <sup>(a)</sup> (Tezontles, Basaltos, Andesitas y Calizas)	CE	13.40	486250	2148650	
22	Catedral Metropolitana <sup>(b)</sup> (Andesita)	CE	13.40	486032	2148778	
23	Iglesia de Santo Domingo <sup>(b)</sup> (Ignimbrita)	CE	13.52	485969	2149341	
24	Zona Arqueológica de Tlatelolco <sup>(a)</sup> (Roca volcánica)	CE	13.95	485600	2150550	

Cuadro 4.2. Estimado preliminar de recesión (micras) de 2007, en roca volcánica. El modelo de Lipfert utilizado para este propósito no es ideal para este tipo de roca

Cuadro 4.2. (Continuación)

No en	Nombre	Zona	Recesión superficial (µm)	Coordenadas UTM		
mapa				Х	У	
25	Exconvento de Culhuacan <sup>(b)</sup> (Basalto)	SE	14.11	488709	2138452	
26	Museo Nacional del Virreinato <sup>(b)</sup> (Roca deteriorada)	476768	2179625			
27	Museo Nacional de las intervenciones <sup>(b)</sup> (Basalto)	SO	14.60	484392	2140115	
28	Iglesia Plaza Conchita <sup>(b)</sup> (Roca volcánica)	SO	14.82	483236	2139608	
29	Monumento a la Revolución <sup>(c)</sup> (Andesita)	CE	14.83	483769	2149103	
30	Columna de la Independencia <sup>(c)</sup> (Andesita)	CE	15.26	482399	2148084	
31	Museo Nacional de Historia <sup>(b)</sup> (Roca volcánica)	NO	15.47	480928	2147372	
32	Iglesia de San Juan Bautista <sup>(b)</sup> (Cantera roja y Roca volcánica)	SO	15.72	482900	2139248	
33	Zona Arqueológica de Cuicuilco <sup>(a)</sup> (Basalto y Roca careada)	SO	16.07	480950	2134000	
34	Museo de El Carmen <sup>(b)</sup> (cal, arena, roca basáltica)	SO	16.61	480102	2139013	
35	Zona de Monumentos Arqueológicos El Conde <sup>(a)</sup> (Basalto)	NO	17.57	475700	2152725	

Los superíndices (a), (b) y (c) en los nombres, indican si se trata de un monumento arqueológico, histórico o artístico respectivamente. Tipo de material: Abundis, 2007; INAH, 2007; Martínez-González, 1992; Reyes-García, 2011; Wedekind et al., 2011.

La tasa de recesión obtenida mediante la función de Lipfert es ampliamente determinada por el efecto karst. Este es susceptible a la alta variabilidad de la cantidad anual de precipitación. De esta manera se obtienen tasas de recesión más elevadas que otras funciones, que no incluyen el término para disolución natural y solamente contienen una débil dependencia con la precipitación (Grossi et al., 2008).

# 4.2. Comparación de la recesión superficial con la recesión superficial natural estimada para la ZMVM

La contaminación atmosférica representa una amenaza para el patrimonio cultura de roca al acelerar su deterioro. Esta puede ser estimada como el porcentaje de incremento anual de recesión superficial, respecto a la recesión superficial natural. La recesión superficial natural comprende el efecto de la precipitación y el pH natural de la lluvia (pH =5.6).

En relación a los monumentos de roca carbonatada. El cuadro 4.3 muestra que los sitios con mayor porcentaje de incremento son: Monumento a Cristóbal Colon (Pedestal) y Gárgola de fachada del Museo Nacional del Virreinato de Tepotzotlán con 18.27% y 14.73% respectivamente, ambos construidos con roca caliza. Mientras, que los monumentos que presentan menor porcentaje de incremento son Panteón Civil de Dolores y Panteón Francés de la Piedad con 5.47% y 6.89% respectivamente, donde el material predominante es el mármol.

No en	Nombre	Recesión	Recesión	Incremento
mapa		superficial	superficial	(%)
		natural (µm)	(µm)	
1	Palacio de Bellas Artes <sup>(c)</sup>	11.99	13.09	9.17
	(Mármol blanco de Carrara)			
2	Panteón de San Fernando <sup>(b)</sup>	12.36	13.48	9.06
	(Mármol y Roca caliza)			
3	Hemiciclo a Juárez <sup>(c)</sup>	12.76	13.88	8.78
	(Mármol blanco de Carrara)			
4	Base de la Columna de la Independencia <sup>(c)</sup>	13.69	14.73	7.60
	(Estatuas) (Mármol blanco de Carrara)			
5	Gárgola de fachada del Museo Nacional del	12.97	14.88	14.73
	Virreinato de Tepotzotlán <sup>(b)</sup> (Roca caliza)			
6	Monumento a los Niños Héroes <sup>(c)</sup>	14.00	14.98	7.00
	(Mármol blanco de Carrara)			
7	Panteón Francés de la Piedad <sup>(b)</sup>	14.23	15.21	6.89
	(Mármol y roca caliza)			
8	Monumento a Cristóbal Colon (Pedestal) <sup>(b)</sup>	13.19	15.60	18.27
	(Roca caliza roja)			
9	Panteón Civil de Dolores (Rotonda de las	15.35	16.19	5.47
	Personas Ilustres) <sup>(b)</sup> (Mármol y Roca caliza)			

Cuadro 4.3. Recesión superficial natural y recesión superficial (micras) de 2007 en roca carbonatada

Los superíndices (b) y (c) en los nombres, indican si se trata de un monumento histórico o artístico respectivamente. Tipo de material: Herrera, 2005, 2013; Martínez-González, 1992; Reyes-García, 2011.

Respecto a los monumentos de roca volcánica. El cuadro 4.4 muestra que los sitios con mayor porcentaje de incremento son: Zona Arqueológica de Tenayuca y Zona Arqueológica de Tlatelolco con 17.84% y 14.14% respectivamente. Mientras, que los monumentos que presentan menor porcentaje de incremento son Museo Colonial de Acolman y Zona de Monumentos Arqueológicos de Teotihuacán con 4.44% y 3.68% respectivamente. En todos los casos la evaluación preliminar para roca volcánica se realizó empleando la roca arenisca Sander.

No en	Monumento	Recesión	Recesión	Incremento
mapa		superficial	superficial	%
		(um)	(μ)	
10	Zona Arqueológica de Tlapacoya I <sup>(a)</sup>	(1)		6.95
	(Basalto)	9.63	10.30	
11	Zona de Monumentos Arqueológicos de			6.25
	Acozac <sup>(a)</sup> (Basalto)	10.31	10.95	
12	Zona Arqueológica de los Reyes La Paz <sup>(a)</sup>			8.76
	(Basalto)	10.39	11.30	
13	Zona Arqueológica de San Vicente	10 70	11.71	8.63
14	Chimalhuacan $(Basalto)$	10.78	11./1	0.40
14	Zona Arqueologica de Huexotia (Basalto)	10.81	11.72	8.42
15	Casa de Morelos <sup>(b)</sup> (Basalto)	10.67	11.85	10.98
16	Zona Arqueológica los Melones <sup>(a)</sup> Roca			8.71
	volcánica	11.03	11.99	
17	Museo Colonial de Acolman <sup>(b)</sup> (Roca			4.44
	volcánica)	12.23	12.77	
18	Zona de Monumentos Arqueológicos de			3.68
	Teotihuacán <sup>(a)</sup> (Basalto)	12.45	12.90	
19	Zona Arqueológica Cerro de la Estrella (a)	11.00	10.14	11.37
20	(Roca volcánica)	11.80	13.14	15.04
20	Zona Arqueológica de Tenayuca (a) (Roca	11.26	12.20	17.84
1	$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}$	11.30	13.38	12.25
21	Zona Arqueologica del Templo Mayor	11.82	13.40	13.35
22	(Tezonnes, Basanos, Andesitas y Canzas)	11.82	13.40	13 35
22	Catedral Metropolitalia (Aldesita)	11.82	13.40	13.33
23	Iglesia de Santo Domingo <sup>(6)</sup> (Ignimbrita)	11.94	13.52	13.24
24	Zona Arqueológica de Tlatelolco (a) (Roca			14.14
	volcánica)	12.23	13.95	
25	Exconvento de Culhuacan (b) (Basalto)	12.83	14.11	9.95
26	Museo Nacional del Virreinato (b) (Roca			9.60
	deteriorada)	13.01	14.26	
27	Museo Nacional de las intervenciones (b)			7.24
	(Basalto)	13.61	14.60	

Cuadro 4.4. Recesión superficial natural y recesión superficial (micras) de 2007 en roca volcánica

Cuadro 4	.4. Contin	nuación
----------	------------	---------

No en	Monumento	Recesión	Recesión	Incremento
mapa		superficial	superficial	%
		naturai (μm)	(µm)	
28	Iglesia Plaza Conchita <sup>(b)</sup> (Roca volcánica)	13.89	14.82	6.69
29	Monumento a la Revolución <sup>(c)</sup> (Andesita)	13.25	14.82	11.83
30	Columna de la Independencia <sup>(c)</sup> (Andesita)	13.75	15.26	10.93
31	Museo Nacional de Historia <sup>(b)</sup> (Roca			10.03
	volcánica)	14.06	15.47	
32	Iglesia de San Juan Bautista <sup>(b)</sup> (Cantera roja			5.65
	y Roca volcánica)	14.87	15.72	
33	Zona Arqueológica de Cuicuilco <sup>(a)</sup> (Basalto			4.49
	y Roca careada)	15.37	16.07	
34	Museo de El Carmen <sup>(b)</sup> (cal, arena, roca			5.29
	basáltica)	15.77	16.61	
35	Zona de Monumentos Arqueológicos El			7.84
	Conde <sup>(a)</sup> (Basalto)	16.29	17.57	

Los superíndices (a), (b) y (c) en los nombres, indican si se trata de un monumento arqueológico, histórico o artístico respectivamente. Tipo de material: Abundis, 2007; INAH, 2007; Martínez-González, 1992; Reyes-García, 2011; Wedekind et al., 2011.

# 4.3. Comparación de recesión superficial estimada para la ZMVM con valores de recesión para ciudades europeas para roca caliza

Los monumentos del Patrimonio Cultural están expuestos a ambientes que son bastantes diferentes a los que experimentaban en periodos anteriores. La reducción en los niveles de concentración de contaminantes atmosféricos en años recientes está relacionada con una posible reducción en la recesión superficial. Un enfoque retrospectivo permite estimar el impacto del riesgo al que se encuentran expuestos los monumentos del patrimonio cultural en relación a años anteriores.

El cuadro 4.5 contiene valores de recesión de roca caliza estimados para 1990 en las cinco áreas geográficas utilizadas por la Comisión Ambiental Metropolitana para dividir la ZMVM. Los datos históricos de los contaminantes y los parámetros meteorológicos utilizados para la ecuación 3.3 y la función de Lipfert se obtuvieron de monitoreo local y redes meteorológicas (SMA, 2011).

No	ZONA	[SO2] (µg/m3)	[H+] (µmol/l)	PP (m)	HNO3 (µg/m3)	Superficie de recesión Roca caliza (µm)
1	NO-1990	109.52	19.84	0.043	1.72	19
2	NE-1990	103.55	1.09	0.020	1.51	17
3	CE-1990	139.39	1.61	0.020	1.86	23
4	SO-1990	99.57	9.05	0.033	2.14	17
5	SE-1990	79.65	1.04	0.020	1.67	13

Cuadro 4.5. Valores promedio de parámetros meteorológicos y contaminación empleados en la estimación de la recesión para roca calcárea para la ZMVM en 1990

Finalmente, el cuadro 4.6 muestra los valores de recesión estimados para roca caliza, utilizando la función de Lipfert con valores de contaminación del aire y parámetros meteorológicos promedio anual a largo plazo en el período 1981-2000 en algunas ciudades europeas (Grossi et al., 2008). Este cuadro también contiene valores de recesión de roca caliza estimados para 1990. En la ZMVM, la recesión en la zona del centro (CE) fue cercana al valor reportado para Oviedo. Las zonas noreste (NE) y suroeste (SO) tuvieron valores de recesión similares a los reportados para París. Los valores para la zona sureste (SE) fueron similares a los de Praga. Por otra parte, un análisis muestra que de 1990 a 2007, la tasa de recesión disminuyó en un factor de 1.3 a 1.5 en la ZMVM, debido fundamentalmente a la reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub>.

Cuadro 4.6. Valores de recesión estimados para roca caliza (1981-2000) en ciudades europeas y áreas de la ZMVM (1990)

País / Zona	Sitio / Zona	Roca Caliza (µm)
España	Oviedo <sup>a</sup>	24
Francia	Paris <sup>a</sup>	16
Republica Checa	Praga <sup>a</sup>	13
ZMVM	ZONA NO-1990	19
ZMVM	ZONA NE-1990	17
ZMVM	ZONA CE-1990	23
ZMVM	ZONA SO-1990	17
ZMVM	ZONA SE-1990	13

a:Grossi, 2008

## **5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### 5.1. Conclusiones

La mayoría de los estudios sobre el deterioro del patrimonio cultural en la ZMVM se centran en caracterizar los daños a los materiales de monumentos específicos para su restauración. El deterioro del patrimonio cultural en México también se atribuye principalmente a la lluvia ácida como la principal causa de daños a los materiales. Sin embargo, la deposición seca de  $SO_2$  y  $HNO_3$  también pueden contribuir a ese deterioro. Hasta la fecha, los únicos mapas existentes en México para daño a materiales de construcción son para la corrosión de metales.

Según nuestro conocimiento, este es el primer trabajo en México que proporciona una distribución espacial del patrimonio histórico y cultural existente en riesgo de deterioro. Esto se logró mapeando áreas de corrosión o tasas de deterioro. Monumentos históricos, artísticos y arqueológicos en estas zonas son susceptibles a daños debido a la contaminación y las condiciones climáticas.

El desarrollo del trabajo de investigación en relación a la presente tesis, ha permitido alcanzar los objetivos específicos planteados conforme a:

Las capas de  $SO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H^+$  y precipitación pluvial construidas con métodos de interpolación kriging e IDW, se emplean para obtener mapas de recesión correspondientes a roca carbonatada y roca volcánica. Esto permite desarrollar una metodología con la cual es posible estimar el valor de recesión superficial para cualquier sitio georreferenciado en la zona de estudio.

La comparación de los valores estimados de la recesión superficial natural y la recesión superficial tanto para roca carbonatada como para roca volcánica mostró, que es posible estimar la contribución de la concentración de contaminantes al proceso de deterioro como un porcentaje de incremento anual promedio en monumentos de estos tipos de roca.

En monumentos de roca carbonatada el incremento representa un 10.6% para la zona centro (CE) y un 9.5% para la zona noroeste (NO). Con esto se concluye, que la hipótesis planteada se cumple. Por otra parte, en monumentos de roca volcánica el incremento representa un 12.8% para la zona centro (CE) y un 5.9% para la zona suroeste (SO). Los resultados muestran la necesidad de obtener experimentalmente funciones de exposición-deterioro específicas para las rocas volcánicas que conforman buena parte de nuestro patrimonio cultural.

El enfoque retrospectivo de los efectos de la contaminación en relación al daño al patrimonio cultural demuestra, como la atmosfera urbana, aun con las políticas enfocadas en el control y reducción de contaminantes, continua afectando los monumentos construidos con roca caliza.

La estimación de la recesión superficial para roca caliza para 1990 en la ZMVM, tuvo la finalidad de mostrar un valor probable de deterioro de algún monumento del patrimonio cultural que se ubique en una zona geográfica determinada; de acuerdo las condiciones atmosféricas y de contaminación prevalecientes en la zona. Este valor estimado de recesión superficial se comparó con los escenarios de 1981-2000 en ciudades europeas. Esto, permitió establecer similitudes con los valores estimados de las ciudades europeas, influenciadas por condiciones similares en contaminación y meteorológicas. Respecto a la comparación de los años 1990 y 2007 en la ZMVM. Es posible atribuir la disminución de la recesión superficial en el año 2007 respecto al año 1990, a la reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub>.

#### **5.2. Recomendaciones**

Los mapas de deterioro para los materiales de nuestro patrimonio cultural único en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), son incuestionablemente necesarios. La zona tiene muchos monumentos arqueológicos, históricos y artísticos que han sido designados Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO. Algunos monumentos dignos de mención son la Ciudad Prehispánica de Teotihuacán y el Centro Histórico de la Ciudad de México (Conaculta, 2003). Los españoles usaron las rocas extraídas de los monumentos prehispánicos para construir iglesias, palacios y edificios gubernamentales.

En contraste con los materiales de construcción utilizados en Europa y Estados Unidos, en el centro de México la roca volcánica es un material de construcción muy abundante en sitios arqueológicos, históricos y artísticos.

Para poder evaluar adecuadamente el riesgo de deterioro de este patrimonio único es fundamental la creación de funciones de daño como la de Lipfert para los materiales específicos utilizados por los antiguos mexicanos y los españoles conquistadores. Estas funciones deberán estar fundamentadas en un programa experimental que permita obtener tasas de recesión, basadas en la mineralogía y propiedades físicas de las rocas volcánicas; asociadas a las variables meteorológicas y niveles de contaminación atmosférica de la zona de estudio.

Además de estas funciones de daño *adhoc*, los mapas de recesión para el patrimonio cultural en el centro de México se pueden mejorar mediante: i) La inclusión del patrimonio cultural como un criterio para el diseño de redes de monitoreo de contaminación del aire y deposición, ii) la mejora de los inventarios de emisiones, y iii) el uso de modelos de calidad del aire que sean capaces de representar adecuadamente la meteorología urbana y de terrenos complejos.

#### **BIBLIOGRAFÍA**

Abundis C. J., 2007. La huella carmelita en San Ángel. t.1, México: Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Aghamiri R., D. W. Schwartzman, 2002. Weathering rates of bedrock by lichens: a mini watershed study. Chem. Geol. 188 (3–4), 249–259.

Allen G. C., A. El-Turki, K. R. Hallam, D. McLaughlin and M. Stacey, 2000. Role of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on the Degradation of Limestone. British Corrosion Journal. Vol. 35 No. 1, 35-38.

Alonso E. y L. Martínez, 2003. The role of environmental sulfur on degradation of ignimbrites of the Cathedral in Morelia, Mexico. Building and Environment. 38, 861-867.

Anastasi C., and I. W. M. Smith, 1976. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II 72, 1458.

André M.-F., 2002. Rates of Postglacial rock weathering on glacially scoured outcrops (Abisko-Riksgränsen area, 68°N). Geogr. Ann. 84A, 139–150.

ArcGIS, 2012. Software ArcGIS ArcMap Version 10.1. Environmental Systems Research Institute (ESRI). New York, USA.

Armesto-González, J., B. Riveiro-Rodríguez, D. González-Aguilera, M.T. Rivas-Brea, 2010. Terrestrial laser scanning intensity data applied to damage detection for historical buildings. J. Archaeol. Sci. 37 (12), 3037–3047.

Askin R. W., R. G. D Davidson-Arnott, 1981. Micro-erosion meter modified for use under water. Mar. Geol. 40, 45–48.

ASTM, 1979. ASTM C503–89. Standard Specification for Marble Dimension Stone. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

ASTM, 1996. ASTM C568–89 (reapproved 1996). Standard specification for limestone dimension stone. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

Atkins P. W., 1991. Físicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1001 pp.

Atkinson, R., and A. C. Lloyd, 1984. Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 13, 315-444.

Baedecker P. A. y M. M. Reddy, 1993. The erosion of carbonate stone by acid rain. Journal of chemical education. 70 No 2, 104-108.

Baedecker P. A., M. M. Reddy, K. J Reiman, C. A Sciammarella. 1992. Effects of acidic deposition on the erosion of carbonate stone –experimental results from the US National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP). Atmospheric Environment 26B:147–158.

Balco G., J. Stone, N. A. Lifton, T. J. Dunai, 2008. A complete and easily accessiblemeans of calculating surface exposure ages or erosion rates from <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al measurements. Quat. Geochronol. 3, 174–195.

Barnett T., A. Chalmers, M. Díaz-Andreu, G. Ellis, P. Longhurst, K. Sharpe, I. Trinks, 2005. 3D laser scanning for recording and monitoring rock art erosion. Int. Newsl. Rock Art 41, 25–29.

Bede Guin, E. A., 2004. Dry Deposition of  $SO_2$  on Carbonate Stone: An Overview of Laboratories Studies. Land Reconstruction and Management Vol. 3, pp 131-148, In: Stone Deterioration in Polluted Urban Environments Mitchell D.J. and Searle D.E. (Eds).

Behlen A., M. Steiger and W. Dannecker, 2008. Deposition of sulfur dioxide to building stones: the influence of the ambient concentration on the deposition velocity, Environmental Geology, 56, pp. 595-603.

Bell F. G., 1993. Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation. Environmental Geology, 21: 187-200.

Benarie M, 1991. The establishment and use of damage function. In: Baer NS, Sabbioni C, Sors AI (eds) Science, technology and European cultural heritage. Butterworth–Heinemann, Oxford, pp 214–220.

Benavente D., 2006. Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. En: Utilización de rocas y minerales industriales / ed. Mª Ángeles García del Cura y Juan Carlos Cañaveras. Alicante: Universidad de Alicante (Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía); pp. 123-153.

Bierman P. R., K. K. Nichols, 2004. Rock to sediment—slope to sea with 10Be—rates of landscape change. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 32, 215–255.

Birginie J. M., T. Rivas, 2005. Use of a laser camera scanner to highlight the surface degradation of stone samples subjected to artificial weathering. Build. Environ. 40, 755–764.

Bonazza A., P. Messina, C. Sabbioni, C. M. Grossi, P. Brimblecombe, 2009. Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe. Science of the total environment 407, 2039–2050.

Bosque S. J., 1992. Sistemas de Información Geográfica. Madrid, Ed. Rialp.

Bourke M., H. A Viles, J. Nicoli, P. Lyew-Ayee, R. Ghent, J. Holmlund, 2008. Innovative applications of laser scanning and rapid prototype printing to rock breakdown experiments. Earth Surf. Process. Landf. 33, 1614–1621.

Bowen N. L., 1928. The Evolution of Igneous Rocks. Princeton University Press, Princeton, NJ.

Brandmeier M., J. Kuhlemann, I. Krumrei, A. Kappler, P. W. Kubik, 2011. New challenges for tafoni research. A new approach to understand processes and weathering rates. Earth Surf. Process. Landf. 36, 839–852.

Bravo A. H., 1960. "Variation of different pollutants in the atmosphere of Mexico City". Journal of the Air Pollution Control Association. 10, 447-449.

Bravo H. A., M. G. Reyes, R. J Torres., J. L Torres, 1994. "Soiling on Mexican Monuments, the experience of Cleaning and its costs". Paper 94 MP1.03. Air & Waste Management Association 87<sup>th</sup> Annual meeting.

Bravo H. A., M. G. Reyes, R. J. Torres, 1995. "Preliminary studies on the restoration of sculptures of the Metropolitan Cathedral of Mexico City". Paper 94-RA117B.02. Air & Waste Management Association 88<sup>th</sup> Annual Meeting. San Antonio, Texas, June 18-23.

Bravo H. A., M. I. R Saavedra., P. A. Sánchez, R. J. Torres, L. M. M. Granada, 2000. Chemical composition of precipitation in a Mexican Maya region. Atmospheric Environment. 34, 1197-1204.

Bravo H. A., R. Soto A., R. Sosa E., P. Sánchez A., A. L. Alarcón J., J. Kahl, J. Ruíz B., 2006. Effect of acid rain on building material of the EL Tajín archeological zone in Veracruz, Mexico. Environmental Pollution, 144, 655-660.

Bridges N. T., J. Phoreman, B. R. White, R. Greeley, E. Eddlemon, G. Wilson, C. Meyer, 2005. Trajectories and energy transfer of saltating particles onto rock surfaces: application to abrasion and ventifact formation on Earth and Mars. J. Geophys. Res. 110 (E12004), 24. http://dx.doi.org/10.1029/2004JE002388.

Brimblecombe P. and C. M. Grossi, 2008. Millennium-long recession of limestone facades in London. Environmental Geology, Volume 56, Issue 3-4, 463-471.

Burk, S., W. Thompson, 1989. A vertically nested regional numerical weather prediction model with second order closure physics. Monthly Weather Review 117, 2305, 2324.

Calvert J. G. and S. Madronich, 1987. Theoretical study of the initial products of the atmosphere oxidation of hydrocarbons. Geophysical Research, 92, 2211-2220.

Calvert J. G., A. Lazrus, G. L. Kok, B. G. Heikes, J. G. Walega, J. Lind, and C. A. Cantrell, 1985. Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere, Nature, 317, 27.

Calvert J. G., F. Su, J. W. Bottenheim and O. P. Strausz, 1978. Atmospheric Environmen. 12, 197.

Cañada R., 2006a. Análisis exploratorio de datos espaciales. En: Sistemas y Análisis de la Información Geográfica (A. Moreno, Coordinador) Editorial Ra-ma, pp. 745-764.

Cañada R., 2006b. Técnicas de interpolación espacial deterministas y exactas. En: Sistemas y Análisis de la Información Geográfica (A. Moreno, Coordinador) Editorial Ra-ma, pp. 811-821.

Cañada R., 2006c. Técnicas de interpolación geoestadística. En: Sistemas y Análisis de la Información Geográfica (A. Moreno, Coordinador) Editorial Ra-ma, pp. 823-831.

Cañada R., M. Vidal, A. Moreno, 2010. Interpolación espacial y visualización cartográfica para el análisis de la justicia ambiental: Ensayo metodológico sobre la contaminación por partículas atmosféricas en Madrid. Secretaria de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 691-715.

Cardell-Fernández C., G. Vleugels, K. Torfs and R. Van Grieken, 2002. The processes dominating Ca dissolution of limestone when exposed to ambient atmospheric conditions as determined by comparing dissolution models. Environmental Geology, 43:160-171.

Carter W. P. L., 1988. Documentation of a gas-phase photochemical mechanism for use in airshed modeling, Appendix B, contract A5-122-32, California Air Resources Board, Riverside, CA.

Carter N. E. A., H. A. Viles, 2005. Bioprotection explored: the story of a little known earth surface process. Geomorphology 67, 273–281.

CDMX, 2017. "Altar a la Patria o Monumento a los Niños héroes". Recuperado 20170605, 2017, de http://www.mexicocity.gob.mx.

Cecchi G., L. Pantani, V. Raimondi, L. Tomaselli, G. Lamenti, P. Tiano, R. Chiari, 2000. Fluorescence lidar technique for the remote sensing of stone monuments. J. Cult. Herit. 1, 29–36.

Chanfon O. C., 1979. "El monumento". Restauración-Problemas Teóricos, México, Ed. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía.

Chang J. S., R. A. Brost, I. S. A. Isaken, S. Madronich, P. Middleton, W. R. Stockwell y C. J. Walcek, 1987. 'A three-dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation'. Journal of Geophysical Research. 92, 14681–14700.

Chang J. S., Binkowski, F.S., Seaman, N. L., McHenry, J. N., Samson, P.J., Stockwell, W. R., Walcek, C. J., Madronich, S., Middleton, P. B., Pleim, J. E., Lansford, H. H., 1989. The regional acid deposition model and engineering model. State-of-Science/Technology, Report 4, National Acid Precipitation Assessment Program, Washington DC.

Charman R., T. Cane, C. Moses, R. Williams, 2007. A device for measuring downwearing rates on cohesive shore platforms. Earth Surf. Process. Landf. 32, 2212–2221.

Charola A. E., R. Ware, 2002. Acid deposition and the deterioration of stone: a brief review of a broad topic. In: Siegesmund S, Vollbrecht A (eds) Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies. Geological Society, London, Special publication 205, pp 393–406.

Cobourn W.G., 1993. Laboratory measurements of sulfur dioxide deposition velocity on marble and dolomite stone surfaces. Atmospheric Environment. 27B No 2, 193-201.

Conaculta, 2003. Atlas de Infraestructura Cultural de México. Consejo Nacional para la Cultura y las Artes. Capítulo III Patrimonio, 33-94.

Cooke R. U., R. J Inkpen, G. F. S. Wiggs, 1995. Using gravestones to assess changing rates of weathering in the United Kingdom. Earth Surf. Process. Landf. 20, 531–546.

Cressie, N., 1993. Statistics for spatial data. Wiley series, New York. ralek

Cross W, J. P. Iddings, L.V. Pirsson, et al., 1902: A quantitative chemico–mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks. J Geol 10:555–690.

Crowther J., 1996. Roughness (mm-scale) of limestone surfaces: examples from coastal and subaerial karren features in Mallorca. In: Fornós, J., Ginés, A. (Eds.), Karren Landforms. Universitat de les Illes Balears, Palma de Mallorca, pp. 149–159.

Crowther J., 1997. Surface roughness and the evolution of karren forms at Lluc, Serra de Tramuntana, Mallorca. Z. Geomorphol. 41, 393–407.

Crowther J., 1998. New methodologies for investigating rillenkarren cross-sections: a case study at Lluc, Mallorca. Earth Surf. Process. Landf. 23, 333–344.

Crowther J., A. Pitty, 1983. An index of microrelief roughness, illustrated with examples from tropical karst terrain in west Malaysia. Rev. Géomorphol. Dynam. 32, 69–74.

Cuevas J. A., 2014. Correlación entre ácido nítrico gaseoso y ozono en un sitio receptor de smog fotoquímico de la Ciudad de México. Tesis, Posgrado en Ciencias de la Tierra (Maestría). UNAM.

Cultrone G., O. Rodríguez-Navarro, E. Sebastián, 2004. Limestone and brick decay in simulated polluted atmosphere the role of particulate matter. In: Air Pollution and Cultural Heritage (Sainz-Jiménez ed.).Taylor & Francis Sup. London, 141-146.

Dahl R., 1967. Post-glacial micro-weathering of bedrock surfaces in the Narvik district of Norway. Geogr. Ann. 49A, 155–166.

Davidson C. I. and Y. L. Wu, 1989. Dry deposition of particles and vapors. In Acidic Precipitation, Vol. 3 (edited by Lindberg S. E., Page A. L. and Norton S. A.). Springer, Berlin.

Davidson-Arnott R.G.D., J. Ollerhead, 1995. Nearshore erosion on a cohesive shoreline. Mar. Geol. 122, 349–365.

De Foy B., M. Zavala, N. Bei and L. T. Molina, 2009a. Evaluation of WRF mesoscale simulations and particle trajectory analysis for the MILAGRO field campaign. Atmospheric Chemistry and Physics. 9, 4419–4438.

De Foy B., N. A. Krotkov, N. Bei, S. C. Herndon, L. G. Huey, A. P. Martínez, L. G. RuizSuárez, E. C. Wood, M. Zavala and L. T. Molina, 2009b. Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO<sub>2</sub> retrievals during the MILAGRO field campaign. Atmospheric Chemistry and Physics. 9, 9599–9617.

Delopoulou P. and D. Sikiotis., 1992. A comparison of the corrosive action on Pentelic marble of nitrates and sulphates with the action of nitrogen oxides and sulphur dioxide. Atmospheric Environment, Vol. 26B No. 2: 183-188.

Demerjian, K . L., J. A. Kerr, and J. G. Calvert, 1974. The mechanism of photochemical smog formation, Advances in Environmental Science and Technology, 4, 1-262.

DeMore W. B., S. P. Sander, M. J. Molina, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, and A. R. Ravishankara, 1988. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 8, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology Pasadena.

Denby B., I. Sundvor, M. Cassiani, P. de Smet, F. de Leeuw, J. Horálek, 2010. Spatial mapping of ozone and  $SO_2$  trends in Europe. Science of the Total Environment. 408, 4795-4806.

Denby B., J. Horálek, S. Walker, K. Eben, J. Fiala, 2005. Interpolation and assimilation methods for European scale air quality assessment and mapping, Part 1: Review and recommendations. European Topic Centre on Air and Climate Change, 14-18.

Díaz-Andreu M., C. Brooke, M. Rainsbury, N. Rosser, 2006. The spiral that vanished: the application of non-contact recording techniques to an elusive rock art motif at Castlerigg stone circle in Cumbria. J. Archaeol. Sci. 33, 1580–1587.

Dixon J. C., S. W. Campbell, C.E Thorn, R.G Darmody, 2006. Incipient weathering rind development on introduced machine-polished granite disks in an Arctic environment, northern Scandinavia. Earth Surf. Process. Landf. 31, 111–121.

DOF, 1987. Diario Oficial de la Federación. DECRETO por el que se declara Monumento Artístico al Palacio de Bellas Artes de la Ciudad de México y sus elementos adyacentes, incluyendo pinturas, esculturas, vitrales y demás componentes adheridos a la construcción.

DOF, 2003. Diario Oficial de la Federación. Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicos, Artísticos e Históricos. Última reforma 09042012.

Dorn R. I., 2003. Boulder weathering and erosion associated with a wildfire, Sierra Ancha Mountains, Arizona. Geomorphology 55, 155–171.

Dornbusch U., C. A. Moses, D.A. Robinson, R.B.G. Williams, 2010. Soft copy photogrammetry to measure shore platform erosion on decadal time scales. In: Green, D.R. (Ed.), Coastal and Marine Geospatial Technologies. Coastal Systems and Continental Margins, 13, pp. 129–137.

Duffy S with contributions by P Bryan, E Graeme, G Beale, H Pagi and E Kotoula, 2013. Multi-light Imaging Techniques for heritage application: PTM Guidelines. English Heritage, UK.

Dullien F. A. L., 1992. Porous Media Fluid Transport and Pore Structure. Academic Press, San Diego, 574 p.

Ehlmann B. L., H. A. Viles, M.C Bourke, 2008. Quantitative morphologic analysis of boulder shape and surface texture to infer environmental history: a case study of rock breakdown at the Ephrata Fan, Channeled Scabland, Washington. J. Geophys. Res. Earth Surf. 113 (F2) (2003–2012).

English Heritage, 2007. 3D Laser Scanning for Heritage. English Heritage, Swindon.

Erisman J. W., A. Van Pul, P. Wyers, 1994, 'Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone'. Atmospheric. Environment. 28, 2595–2607.

Fassina V., 1978. A survey on air pollution and deterioration of stonework in Venice. Atmospheric Environment. 32, 2205-2211.

Fenn M. E, L. I. de Bauer, Karl Zeller, A. Quevedo, C. Rodriguez, and T. Hernández-Tejada, 2002. Nitrogen and Sulfur Deposition in the Mexico City Air Basin: Impacts on Forest Nutrient Statusand Nitrate Levels in Drainage Waters. In: Urban Air Pollution and Forest: Resources at Risk in the Mexico City Air Basin" Ecological Studies 156. (Fenn M. E., L. I. de Bauer, T. Hernández-Tejeda Eds.). Springer New York, 298-319.

Fenter F. F., F. Caloz and M. J. Rossi, 1995. Experimental evidence for the efficient "dry deposition" of nitric acid on calcite, Atmospheric Environment, 29, pp. 3365-3372.

Figueroa Franco J. L., 2011. "Paseo virtual por el Palacio de Bellas Artes". Tesis de Licenciatura Universidad Nacional Autónoma de México, México. 181 pp.

Fiol L., J. J. Fornós, A. Ginés, 1992. El rillenkarren: un tipus particular de biokarst? Primeres dades. Endins 17–18, 43–49.

Fiol L., J. J Fornós, A. Ginés, 1996. Effects of biokarstic processes on the development of solutional rillenkarren in limestone rocks. Earth Surf. Process. Landf. 21, 447–452.

Foote Y., E. Plessis, D. A. Robinson, A. Hénaff, S. Costa, 2006. Rates and patterns of downwearing of chalk shore platforms of the Channel: comparisons between France and England. Z. Geomorphol. 144, 93–115.

Furlani S., F. Cucchi, R. Odorico, 2010. A new method to study microtopographical changes in the intertidal zone: one year of TMEM measurements on a limestone removable rock slab (RRS). Z. Geomorphol. 54 (2), 137–151.

Franzoni E. and E. Sassoni, 2011. Correlation between microstructural characteristics and weight loss of natural stones exposed to simulated acid rain. Science of The Total Environment, Volumes 412–413, 278-285.

García-Escalante J., 2008. Impacto del sector energético de Tula Hidalgo en la calidad del aire de la ZMVM. Tesis de Licenciatura.

García-Reynoso J. A., 2010. Trabajo sin publicar.

García-Reynoso J. A., Schoenemyer T., Jazcilevich, D. A., Ruiz-Suárez G., Fuentes-Gea, V., 2000. Implementation of the Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM) for Cental Mexico. In: Longhurst, J.W.S., Brebbia, C.A., Power, H. Eds.), Air Pollution VII. WIT Press, pp. 71–78 ISBN 1-85312-822-8.

García-Reynoso. J. A. 2002. Evaluación de Escenarios Utilizando el Modelo Regional de Calidad del Aire Multiscale Climate Chemistry Model. Tesis Doctorado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México. Gauri, K. L., Bandyopahyay, J. K., 1999. Carbonate stone: chemical behavior, durability and conservation. New York, John Wiley & Sons, 284 p.

GeoPuebla INAH, 2014. Instituto registral y catastral del Estado de Puebla - Coordinación Nacional de Monumentos Históricos-INAH. Recuperado 20160428, 2016, de http://geopuebla.ircep.gob.mx/inah/Sitio%20Web%20Geopuebla/Diccionario\_terminos/Dic cionario\_terminos.html.

Goldich S. S., 1938. A Study in Rock Weathering. The Journal of Geology, vol. 46, issue 1, pp. 17-58.

Goldie H. S., 2005. Erratic judgements: re-evaluating solutional erosion rates of limestones using erratic-pedestal sites, including Norber, Yorkshire. Area 37 (4), 433–442.

Gomez-Heras, M., B. J., Smith, R. Fort, 2006. Surface temperature differences between minerals in crystalline rocks: implications for granular disaggregation of granites through thermal fatigue. Geomorphology 78, 236–249.

Gomez-Heras M., B. J Smith, R. Fort, 2008. Influence of surface heterogeneities of building granite on its thermal response and its potential for the generation of thermoclasty. Environ. Geol. 56 (3–4), 547–560.

Gómez-Pujol L., J.J Fornós, J.O.H Swantesson, 2006. Rock surface millimetre-scale roughness and weathering of supratidal Mallorcan carbonate coasts (Balearic Islands). Earth Surf. Process. Landf. 31, 1792–1801.

Guarnieri A., F. Pirotti, A. Vettore, 2010. Cultural heritage interactive 3D models on the web: an approach using open source and free software. J. Cult. Herit. 11, 350–353.

Graue B., S. Siegesmund, B. Middendorf, 2011. Quality assessment of replacement stones for the Cologne Cathedral: mineralogical and petrophysical requirements. Environmental Earth Sciences 63:1799–1822.

Graue B., S. Siegesmund, P. Oyhantcabal, R. Naumann, T. Licha, K. Simon, 2013. The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments—a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals. Environmental Earth Sciences, 69:1095–1124.

Grell G. A., J. Dudhia, y D. R. Stauffer: 1994, 'A description of the fifth-generation Penn State/ NCAR Mesoescale Model (MM5)'. Technical Report, NCAR. Tech Note TN-398+SRT.

Grell G. A., S. Emei, W. R. Stockwell, T. Schoenemeyer, R. Forkel, J. Michalakes, R. Knoche, W. Seild, 2000. Application of a multiscale, coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOLTAP valley campaing. Atmospheric Environment. 34, 1435-1453.

Grell G. A., R. Knoche, S. E. Peckham and S. A. McKeen, 2004. Online versus offline air quality modeling on cloud-resolving scales, Geophysical Research. Letters, 31.

Grossi C. M. and M. Murray, 1999. Characteristics of carbonate building stones that influence the dry deposition of acid gases. Construction and Building Materials. 13, 101-108.

Grossi C. M. and P. Brimblecombe, 2002. The effect of atmospheric pollution on building materials. Journal of Physique IV France 12, Pr10-197.

Grossi C. M. and P. Brimblecombe, 2007. Effect of long-term changes in air pollution and climate on decay and blackening of European stone buildings. Geological Society, London, Especial Publications, 271, 117-130.

Grossi C. M., A. Bonazza, P Brimblecombe, I. Harris, C. Sabbioni, 2008. Predicting twenty-first century recession of architectural limestone in European cities. Environmental Geology. Volume 56, Issue 3-4,455-461.

Grossi C. M., M. Murray, R. N. Butlin, 1995. Response of porous building stones to acid deposition. Water Air Soil Pollution; 85(4), 2707-2712.

Hall, C., W.D Hoff, 2002. Water Transport in Brick, Stone and Concrete, Taylor and Francis, London, 318 p.

Hall K., C. Thorn, P. Sumner, 2012. On the persistence of 'weathering'. Geomorphology 149–150, 1–10.

Halsey D., 2000. Studying rock weathering with microcatchment experiments. Z. Geomorphol. 120, 23–32.

Häuselmann P., 2008. Surface corrosion of an alpine karren field: recentmeasurements at Innerbergli (Siebenhengste, Switzerland). International Journal of Speleology 37, 107–111.

Hamba F., 1993. A modified K model for chemically reactive species in the planetary boundary layer. Journal of Geophysical Research 98D, 5173-5182.

Hass H., H. J Jakobs, M. Memmesheimer, 1995. Analysis of a regional model (EURAD) near surface gas concentration predictions using observations from networks. Meteorology Atmospheric Physics 57, 173, 200.

Haynie F. H., J. W. Spence and J. B. Upham, 1976. Effects of gaseous pollutants on materials a chamber study. Environmental Protection Agency (USA) Report EPA 600/3-76-015.

Herrera M. E., 2005. Restauración Integral del Panteón de Dolores. Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Herrera M. E., 2013. El Panteón Francés de la Piedad como documento histórico: una visión urbano-arquitectónica. Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Heslop E. A., H. A. Viles, M. C. Bourke, 2004. Understanding rock breakdown on Earth and Mars: geomorphological concepts and facet mapping methods. Lunar and Planetary Science Conference XXXV, abstract 1445.

High C., H. K. Hanna, 1970. A method for the direct measurement of erosion on rock surfaces. Br. Geomorphol. Res. Group Tech. Bull. 5, 24

Horálek J., B. Denby, P. de Smet, F. de Leeuw, P. Kurfürst, R. Swart, T. van Noije, 2007. Spatial mapping of air quality for European scale assessment. European Topic Centre on Air and Climate Change, 18-19.

Huang C., J. M. Bradford, 1992. Application of laser scanner to quantify soil microtopography. Soil Sci. Soc. Am. J. 54, 1402–1406.

INAH, 2007. Dirección de Registro Público de Monumentos y Zonas arqueológicas. Instituto Nacional de Antropología e Historia. Inventario de la Zona Metropolitana del Valle de México, 2007, en CD.

INAH, 2012a. "Zona Arqueológica de Teotihuacán". Recuperado 20121126, 2012, de <u>http://inah.gob.mx/</u>

INAH, 2012b. "Zona Arqueológica de Tlatelolco". Recuperado 20121126, 2012, de <u>http://inah.gob.mx/</u>

INAH, 2012c. "Columna de la Independencia". Recuperado 20121126, 2012, de <u>http://inah.gob.mx/.</u>

INAH, 2012d. "Catedral Metropolitana". Recuperado 20121126, 2012, de http://inah.gob.mx/.

INAH, 2014. Coordinación Nacional de Monumentos de Monumentos Históricos. Instituto Nacional de Antropología e Historia. Catalogo de monumentos históricos de: Distrito Federal, Hidalgo, México, Morelos, Puebla y Tlaxcala, 2007, en CD.

INAH, 2015. "Columna de la Independencia". Recuperado 20170605, 2017, de <u>http://inah.gob.mx/.</u>

INAH, 2017. "Templo de San Juan Bautista en la Plaza Hidalgo". Recuperado 20170605, 2017, de <u>http://mediateca.inah.gob.mx</u>

INEGI, 2007. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Historia. Anuario Estadístico de los Estados Unidos Mexicanos. Edición 2007.

INEGI, CONAPO y SEDESOL, 2007. Delimitación de las Zonas Metropolitanas de México, 2005. http://www.conapo.gob.mx.

Inkpen R. J., J. Jackson, 2000. Contrasting weathering rates in coastal, urban and rural areas in southern Britain: preliminary investigations using gravestones. Earth Surf. Process. Landf. 25, 229–238.

Inkpen R., H. Viles, C. Moses and Brian Baily, 2012a. Modelling the impact of changing atmospheric pollution levels on limestone erosion rates in central London, 1980-2010. Atmospheric Environment, 61, 476-481.

Inkpen R., H. Viles, C. Moses, B. Baily, P. Collier, S.T. Trudgill, R.U. Cooke, 2012b. Thirty years of erosion and declining atmospheric pollution at St. Paul's Cathedral, London. Atmos. Environ. 62, 521–529.

Jáuregui E., D. Klaus and W. Lauer, 1981. Una primera estimación del transporte de SO<sub>2</sub> sobre la ciudad de México. Geofísica Internacional. 20-1, 55-79.

Jáuregui E., E. Romales, 1996. Urban Effects on Precipitation in Mexico City, Atmospheric Environment. 30: 3383-3389.

Jáuregui O. E., 2000. El clima de la Ciudad de México, Temas selectos de geografía de México. Plaza y Valdés. México, D.F.

Jaynes S. M. and R. U. Cooke, 1987. Stone weathering in southeast England. Atmospheric Environment. 21, 1601-1622.

Jernberg P., V. Kucera, K. Ödeen, A. Lewry, H-J. Schwarz and T. Yates, 2004. Part III— Building Materials and Components: Characterisation of Degradation. In: Guide and Bibliography to Service Life and Durability Research for Building Materials and Components. (Jernberg Per, Michael A. Lacasse, Svein E. Haagenrud and Christer Sjöström Eds). Joint CIB W80 / RILEM TC 140 – TSL Committee on Service Life of Building Materials and Components, 1-83.

Joseph, J. H., W. J. Wiscombe, y J. A. Weinman, 1976. 'The Delta-Eddintong approximation for radiative flux transfer'. Journal Atmospheric Sciences. 33, 2452–2459.

Kerr J. A. and J. G. Calvert, 1985. Chemical transformation modules for eulerian acid deposition models, vol. I, The gas phase chemistry, Rep. EPA/600/3-85/015, U.S. Environ. Prot. Agency, Washington D, .C., (Available as NTIS PB85.173714/XAB from Nat. Tech. Inf. Serv., Springfield Va.).

Kirkitsos P. and D. Sikiotis, 1996. Deterioration of Pentelic marble, Portland limestone and Baumberger sandstone in laboratory exposures to NO<sub>2</sub>: a comparison with exposures to gaseous HNO<sub>3</sub>. Atmospheric Environment, Volume 30, issue 6: 941-950.

Kucera V., 2005. EU 5FP RTD Project Model multi-pollutant impact and assessment of threshold levels for cultural heritage, final report, 52 pp.

Kucera V., J. Tidblad, K. Kreislova, D. Knotkova, M. Faller, D. Reiss, R. Snethlage, T. Yates, J. Henriksen, M. Schreiner, M. Melcher, M. Ferm, R-A. Lefèvre, J. Kobus, 2007. UN/ECE ICP Materials: Dose-Response Functions for the Multi-pollutant Situation, Water, Air And soil Pollution. **7**, 249-258.

Kumar, J. D., M. Sabesan, A. Das, N. V. Vinithkumar, R. Kirubagarn, 2011. Evaluation of Interpolation Technique for Air Quality Parameters in Port Blair, India. Universal Journal of Environmental Research and Technology. 1 (3), 301-310.

Laity J. E., N. T. Bridges, 2009. Ventifacts on Earth and Mars: analytical, field, and laboratory. Geomorphology 105, 202–217.

Le Maitre R.W. (ed), 1989. A Classification of Igneous Rocks and Glossary Of Terms. Cambridge University Press, Cambridge.

Lee A. G., 2008. Apuntes sobre la conservación y restauración del patrimonio en México. Revista CPC, São Poulo, n. 6, p. 7-20.

Leone J. A. and J. H. Seinfeld, 1985. Comparative analysis of chemical reaction mechanism for photochemical smog, Atmospheric Environment.19, 437-464.

Ley R. G., 1979. The development of marine Karren along the Bristol Channel coastline. Z. Geomorphol. 32, 75–89.

Lipfert F. W., 1989. Atmospheric damage to calcareous stone: Comparison and reconciliation of recent experimental findings. Atmospheric Environment. 23, 415-429.

Lim M., D. N. Petley, N. J. Rosser, R. J. Allison, A. J. Long, D. Pybus, 2005. Combined digital photogrammetry and time-of-flight laser scanning for monitoring cliff evolution. Photogramm. Rec. 20, 109–129.

Lim M., N. J. Rosser, R. J. Allison, D. N. Petley, 2010. Erosional processes in the hard rock coastal cliffs at Staithes, North Yorkshire. Geomorphology 114, 12–21.

Liu T., W. S. Broecker, 2007. Holocene rock varnish microstratigraphy and its chronometric application in the drylands of western USA. Geomorphology 84 (1–2), 1–21.

Livingston R. A., 1986. Evaluation of building deterioration by water runoff. In: Building performance: function, preservation, rehabilitation. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp 181–188.

Livingston R. A., 1992. Graphical methods for examining the effects of acid rain and sulfur dioxide on carbonate stones. In: Delgado Rodrigues J, Henriques F, Telmo Jeremias F, editors. Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. 375–86.

López L., J. Torres, A. Montúfar, 2003. Los materiales constructivos del templo mayor de Tenochtitlán. Estudios de Cultura Náhualt. Volumen 34.

Madronich S., 1987. Photodissociation in the atmosphere, 1, Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. Journal of Geophysical Research 92, 9740-9752.

Mariaca L., J. Genescá, J. Uruchurtu, L. S. Hernandez, 1999. Corrosividad Atmosférica (MICAT-MÉXICO). Plaza y Valdes, 209 pp.

Martínez-González, G. M., 1992. "Aspectos Fisicoquímicos del Deterioro y Conservación de Monumentos Históricos de Piedra" Tesis Doctorado en Ciencias Universidad Autónoma Metropolitana, México. 215 pp.

Massey S. W., 1999. The effects of ozone and NOx on the deterioration of calcareous stone. The Science of the Total Environment 227, 109-121.

McCarroll D., 1992. A new instrument and techniques for the field measurement of rock surface roughness. Z. Geomorphol. 36, 69–79.

McCarroll D., 1997. A template for calculating rock surface roughness. Earth Surf. Process. Landf. 22, 1229–1230.

McCarroll D., A. Nesje, 1996. Rock surface roughness as an indicator of degree of rock surface weathering. Earth Surf. Process. Landf. 21, 963–977.

Meierding T. C., 1993. Marble Tombstone Weathering and Air Pollution in North America. Annals of the Association of American Geographers, Vol. 83, No. 4. Taylor & Francis, Ltd. on behalf of the Association of American.

Mellor G. L. and T. Yamada, 1974. A hierarchy of turbulence closure models for planetary boundary layers. Journal Atmospheric Science, 31, 1791-1806.

Meneely J., B. Smith, J. Curran, A. Ruffell, 2009. Developing a 'Non-destructive scientific toolkit' to monitor monuments and sites. ICOMOS Scientidic Symposium: Changing World, Changing Views of Heritage.

Micallef A., A. T. Williams, 2009. Shore platform denudation measurements along the Maltese coastline. J. Coast. Res. Spec. Issue 56, 737–741.

Middleton P., W. R Stockwell, W. P. L Carter, 1990. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. Atmospheric Environment 24A, 1107-1133.

Molina L. T.; Molina M. J.; 2002. Air Quality in the Mexico Megacity (An Integrate Assessment); Kluwer Academic Publishers. Pp. 33-35.

Moreno A., 2006. Las capas raster conceptos básicos, tipos de tratamientos y visualización. En: Sistemas y Análisis de la Información Geográfica (A. Moreno, Coordinador) Editorial Ra-ma, 587-598.

Moropoulou A., K. Polokreti, A. Bakolas, P. Michailidis, 2003. Correlation of physiochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics. Cement & Concrete Research 33, 891–898.

Moses C. A., 1994. The origin and implications microsolutional features on the surface of limestone. Unpublished PhD Thesis, Queen's University, Belfast, UK.

Moses C. A., 2000. Field rock block exposure trials. Z. Geomorphol. 120, 33–50.

Mottershead D. N., 1997. A morphological study of coastal rock weathering on dated structures, south Devon, UK. Earth Surf. Process. Landf. 22, 491–506.

Mottershead D.N., 2000. Weathering of coastal defensive structures in south-west England: a 500 year stone durability trial. Earth Surf. Process. Landf. 25, 1143–1159.

Mottershead, D., G. Lucas, 2001. Field testing of Glew and Ford's model of solution flute evolution. Earth Surf. Process. Landf. 26, 839–846.

Moya M., M Grutter, A Baez, 2004. Diurnal variability of size differentiated inorganic aerosols and their gas phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City, Atmospheric Environment, 38:5651–5661.

NADP, 2014. National Trends Network Annual Maps. NADP Program Office, Illinois State Water Survey, Champaign, IL. http://nadp.sws.uiuc.edu/ntn/maps.aspx (accessed 17.08.16.).

NASA, 1982. Chemical Kinetic and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation No 5, July 15, J. P. L. Publication 82-57.

NASA JPL, 1997, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling Evaluation No. 12, JPL Publ. 97-4.

Nesje A., L. H. Blikra, E. Anda, 1994. Dating rockfall-avalanche deposits from degree of rock surface weathering by Schmidt Hammer tests—a study from Norangsdalen, Sunnmore, Norway. Nor. Geol. Tidsskr. 74, 108–113.

Nicholson D. T., 2008. Rock control on microweathering of bedrock surfaces in a periglacial environment. Geomorphology 101, 655–665.

Niki, H., E. E. Daby, and B. Weinstock, 1972. Mechanisms of smog reactions, Advances in Chemistry Series, 113, 16-57.

Nord A. G. and K. Tronner, 1995. Effect of acid rain on sandstone: The Royal Palace and The Riddarholm Church, Stockholm. Water, Air and Soil Pollution. 85, 2719-2724.

O'Brien, P. F., E. Bell, T. L. L Orr, T. P Cooper, 1995. Stone loss rates at sites around Europe. Sci. Total Environ. 167, 103–110.

Ortiz-Garcia C. F., H. D. Laguette-Rey, and L.I. de Bauer, 2002. Effects of Oxidants in Ambient Air on Annual Crops in the Basin of Mexico. In: Urban Air Pollution and Forest: Resources at Risk in the Mexico City Air Basin' Ecological Studies 156. (Fenn M. E., L. I. de Bauer, T. Hernandez-Tejeda Eds.). Springer New York, 320-334.

Owen G., J. A Matthews, R. A Shakesby, 2006. Rapid Holocene chemicalweathering on a calcitic lake shoreline in an alpine periglacial environment: Attgløyma, Sognefjell, southern Norway. Permafrost and Periglacial Processes 17 (1), 3–12.

Palacio Nacional, 2017. "Palacio Nacional". Recuperado 20170605, 2017, de http://www.historia.palacionacional.info.

Palombi L., D. Lognoli, V. Raimondi, G. Cecchi, J. Hällström, K. Barup, C. Conti, R. Grönlund, A. Johansson, S. Svanberg, 2008. Hyperspectral fluorescence lidar imaging at the Colosseum, Rome: elucidating past conservation interventions. Opt. Express 16 (10), 6796–6808.

Pardini G., F. Gallart, 1998. A combination of laser technology and fractals to analyse soil surface roughness. European journal of soil science 49 (2), 197–202.

PEMBU, 2011. Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario. Available at: http:// www.ruoa.unam.mx/pembu/

Pentecost A., 1991. The weathering rates of some sandstone cliffs, Central Weald, England. Earth Surf. Process. Landf. 16, 83–91.

Perevochtchikova M, 2009. La situación actual del sistema de monitoreo ambiental en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Estudios Demográficos y Urbanos. El Colegio de México, A.C., vol. 24, núm. 3, septiembre-diciembre, 2009, pp. 513-547.

Peuquet D. I., 1894. A Conceptual Framework and Comparison of Spatial Data Models, Cartographica, Vol. 2, pp 66-113.

Philips L. D. and G. D. Marks, 1996. Spatial uncertainty analysis: propagation of interpolation errors in spatially distributed models. 91: 213-229.

Pirella M. R. and A. Ramírez Sánchez, 2001. La rehabilitación de la catedral Metropolitana de la Ciudad de México. Revista Digital Universitaria, 30 June 2001, 2(2) www.revista.unam.mx/vol.2/num2/proyect1/index.html.

Plummer L. N., D. L. Parkhurst and T. M. L. Wrigley, 1979. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In Chemical Modeling in Aqueous Systems, (edited by Jenne E. A.), American Chemical Society Symposium Series 93, 1979. Pp. 537-573.

Reddy M. M., 1988. Acid rain damage to carbonate stone: a quantitative assessment based on the aqueous geochemistry of rainfall runoff from stone, Earth Surfaces Processes Landforms, 13, pp. 335-354.

Reddy M. M., S.I. Sherwood and B. Doe, 1985. Modeling limestone dissolution by acid rain, Proc. Research and Desing 85, Los Angeles. The American Institute of Architecs Foundation, Washington, DC, 383-388.

Reyes J., F. Corvo, Y. Espinosa-Morales, B. Dzul, T. Perez, C. Valdes, D. Aguilar and P. Quintana, 2011. Influence of Air Pollution on Degradation of Historic Buildings at the Urban Tropical Atmosphere of San Francisco de Campeche City, México. In: Monitoring, Control and Effects of Air Pollution", (Andrzej G. Chmielewski Edit), 201-226.

Reyes-García M., 2011. Comunicación personal.

Robinson D. A., C. A Moses, 2002. Rapid asymmetric weathering of a limestone obelisk in a coastal environment: Telscombe Cliffs, Brighton, UK. In: Prykyl, R., Viles, H.A. (Eds.), Understanding and Managing Stone Decay. Karolinum Press, Prague, pp. 147–160.

Robinson D. A., C. A Moses, 2011. Rock surface and weathering: process and form. In: Gregory K.J., A.S Goudie, (Eds.). The SAGE Handbook of Geomorphology. SAGE, London, pp. 291–309.

Robinson D. A., R. B. G Williams, 1996. An analysis of the weathering of Wealden sandstone churches. In: Smith, B.J., Warke, P.A. (Eds.), Processes of Urban Stone Decay. Donhead, London, pp. 133–149.

Roekens E. and R. Van Grieken, 1989. Rates of air pollution induced surface recession and material loss for a cathedral in Belgium. Atmospheric Environment. 23 (1), 271-277.

Rojas-Avellaneda D., 2007. Spatial interpolation techniques for estimating levels of pollutant concentrations in the atmosphere. Revista Mexicana de Física. 53 (6), 447-454.

Rosas-Pérez I., L. G. Ruiz-Suárez, A. Jazcilevich-Diamant, J. A. García-Reynoso, M. Grutter de la Mora, R. Torres-Jardón, B. E. Mar-Morales, J. M. Hernández-Solís, A. Báez-Pedrajo, H. Padilla-Gordon, M. C. Torres-Barrera, R. Steinbrecher, 2006. Relación Ciudad-Bosque en el Centro de México (Trazadores e Indicadores de Reactividad Fotoquímica y Especiación de Emisiones Biogénicas). 1er. Reporte. Proyecto PAPITT: IN118706. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D.F.

Ruggaber A., R. Dlugi, y T. Nakajima, 1994, 'Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere'. Journal of Atmospheric. Chemistry. 18, 171–210.

Ruggaber A., R. Dlugi, R. Forkel, W. Seidl, H. Hass, T. Nakajima, B. Vogel and M. Hammer, 1995, 'Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere'. En: A. Ebel y N. Moussiopoulos (eds.): Air Pollutin III: Observations and Simulations of Air Pollution: Results From SANA and EUMAC (EUROTRAC), Vol. 4. Southampton, pp. 111–119.

Ruigrok W. and C. 1. Davidson, 1993. Particle deposition. Background document to the Workshop of 3-6 November 1992, G6teborg, Sweden.

Rüther H., M. Chazan, R. Schroeder, R. Neeser, C. Held, S.J. Walker, A. Matmon, L.K. Horwitz, 2009. Laser scanning for conservation and research of African cultural heritage sites: the case study of Wonderwerk Cave, South Africa. J. Archaeol. Sci. 36, 1847–1856.

Sabbioni C., 2003. Mechanisms of air pollution damage to stone. In: Brimblecombe P, editor. The effects of air pollution on the built environment; 63-106.

Saiz-Jiménez C. and B. Hermosin, 2004. Black crusts in the european built environment. Corrosion Reviews. Vol. 22, Nos. 5-6, 381-293.

Saunders S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent, and M. J. Pilling, 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, Atmospheric Chemistry and Physics, 3, 161–180.

Schroeder C. F. A., 1981 "Legislación protectora de los monumentos y zonas de monumentos en México." Accesado Marzo 4, 2013, http://www.biblio.juridicas/libros/2/700/43.pdf.

Schaefer M., R. Inkpen, 2010. Towards a protocol for laser scanning of rock surfaces. Earth Surf. Process. Landf. 35, 147–423.

SECTURDF, 2012. "Secretaria de Turismo del Gobierno del Distrito Federal. Recuperado 20121130, 2012, de http://www.mexicocity.gob.mx.

Seinfeld J. H., 1980. Lectures in Atmospheric Chemistry. American Institute of Chemical Engineers. No. 12, Volume 76, 98 pp.

Searle D. E., D. J Mitchell, 2006. The effect of coal and diesel particulates on the weathering loss of Portland Limestone in an urban environment. Sci. Total Environ. 370, 207–223.

Shelford A., R. J Inkpen, D. Payne, 1996. Spatial variability of weathering on Portland stone slabs. In: Smith, B.J., Warke, P.A. (Eds.), Processes of Urban Stone Decay. Donhead Publishing, London, pp. 98–112.

Siegesmund S. and Á. Török, 2011. Building Stones. In: Stone in Architecture; Properties, Durability Fourth Edition. Siegfried Siegesmund and Rolf Snethlage Editors. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 11-96.

Sikiotis D. and P. Kirkitsos, 1995. The adverse effects of nitrates on stone monuments, Science of Total Environment, 171, pp. 173-182.

Skoulikidis T. and P. Papakonstantinou-Ziotis, 1981. Mechanism of sulphation by atmospheric sulphur dioxide of the limestones and marbles of the ancient monuments and statues-1. Observations in situ (Acropolis) and laboratory measurements. British Corrosion JI16, 63-69.

SMA, 2008a. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. Informe de la Calidad del Aire en la Zona metropolitana del valle de México, Estados y tendencias 1990-2007, 50 pp.

SMA, 2008b. Secretaría del Medio Ambiente. Gobierno del Distrito Federal, Inventario de Emisiones de Contaminantes Criterio de la Zona Metropolitana del valle de México 2006, 166 pp.

SMA, 2009. Secretaria del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal. Calidad del aire en la ciudad de México informe 2008, 142 pp.

SMA, 2011. Sistema de Monitoreo Atmosférico SIMAT. Secretaría del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal. Available at: http://www.aire.cdmx.gob.mx (last accessed on April 28, 2011).
Smith B. J., 2003. Background controls on urban stone decay: lessons from natural rock weathering. In: Brimblecombe, P. (Ed.), The effects of air pollution on the built environment. Air Pollution Reviews, 2. Imperial College Press, London, pp. 31–61.

Smith B., M. Gomez-Heras, J. Meneely, S. McCabe, H. Viles, 2009. High resolution monitoring of surface morphological change of building limestones in response to simulated salt weathering. Unpublished Report.

SMN, 2011. "Servicio Meteorológico Nacional, México" Recuperado 20100117, de <u>http://smn.cna.gob.mx/</u>.

Smith D. I., M. A. Greenaway, C.A. Moses, A.P Spate, 1995. Limestone weathering in eastern Australia. Part 1: Erosion rates. Earth Surf. Process. Landf. 20, 451–463.

Steiger M., 2016. Chapter 3: Air pollution damage to stone. In: Urban pollution and changes to materials and building surfaces (Brimblecombe P. Editor). Imperial College Press, pp. 65-101.

Stephenson W. J., B. L Finlayson, 2009. Measuring erosion with the microerosion meter contributions to understanding landform evolution. Earth-Sci. Rev. 95, 53–62.

Stockwell W. R., and J. G. Calver, 1983. The mechanism of the  $HO-SO_2$  reaction, Atmospheric Environment, 17, 2231-2235.

Stockwell W. R., Middleton P., Chang J. S. 1990. The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical for Regional Air Quality Modeling, Journal of Geophysical Research. 95, D10: 16,343-16,367.

Stockwell, W. R., 1995. Effects of turbulence on gas-phase atmospheric chemistry: calculation of the relationship between time scales for diffusion and chemical reaction. Meteorology and Atmospheric Physics 57, 159-171.

Stockwell, W. R., J. B. Milford, G. J. McRae, P. B. Middleton, and J. S. Chang, 1988. Evidence for strong nonlinear coupling in the NOx-SO2-reactive organic system, Atmospheric Environment, 22, 2481-2490.

Stockwell, W., F. Kirchner, y M. Kuhn. 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. Journal of Geophysical. Research. 102, 25,847–25,879.

Streckeisen A., 1978. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyrs, carbonatites and mellilitic rocks. Recommendations and suggestions. N Jb Mineral Abh 134:1–14.

Streckeisen A., 1980. Classification and nomenclature of igneous rocks. Geol Rundschau 69: 194–207.

Suppan P., Forkel, R., Hass, E., 2011. The On-line Coupled Mesoscale Climate-Chemistry Model MCCM: A Modelling Tool for Short Episodes as well as for Climate Periods. In Integrated Systems of Meso-Meteorological and Chemical Transport Models, (Eds). A. Baklanov, A., Mahura, R., Spkhi, ISBN 978-3-642-13979-6, p81-88, DOI 10.1007/978-3-642, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.

Swantesson J. O. H., 1989.Weathering phenomena in a cool temperate climate. Göteborgs University, Naturgeogr. Inst., Guni. Rapport, 28.

Swantesson J. O. H., 1992. A method for the study of the first steps in weathering. In: Kuhnt, G., Zölitz-Möller, R. (Eds.), Beiträge dur Geoökologie. Keiler Geogr. Schr, 85, pp. 74–85.

Swantesson J. O. H., 1994. Micro-mapping as a tool for the study of weathered rock surfaces. In: Robinson, D.A., Williams, R.B.G. (Eds.), Rock weathering and Landform Evolution. Wiley, pp. 209–222.

Swantesson J. O. H., 2005. Weathering and erosion of rock carvings in Sweden during the period 1994–2003. micro-mapping with laser scanner for assessment of breakdown rates. Karlstad Univ. Stud., 29. Karlstad, Sweden.

Swantesson J. O. H., C. A. Moses, G. E. Berg, K. M. Jansson, 2006. Methods for measuring shore platform micro-erosion: a comparison of the micro-erosion meter and laser scanner. Z. Geomorphol. 144, 1–17.

Thorn C. E., J. C Dixon, R. G Darmody, C. E Allen, 2006a. A 10-year record of the weathering rates of surficial pebbles in Kärkevagge, Swedish Lapland. Catena 65, 272–278.

Thorn C. E., J. C Dixon, R. G Darmody, C.E Allen, 2006b. Ten years (1994–2004) of 'potential'weathering in Kärkevagge, Swedish Lapland. Earth Surf. Process. Landf. 31, 992–1002.

Thorn C. E., R. G Darmody, J. C Dixon, P. Schlyter, 2002. Weathering rates of buried machine-polished rock disks, Kärkevagge, Swedish Lapland. Earth Surf. Process. Landf. 27, 831–845.

Thorn C. E., R. G Darmody, S. W Campbell, C. E Allen, J. C Dixon, 2007. Microvariability in the early stages of cobble weathering by microenvironment on a glacier foreland, Storbreen, Jotunheimen, Norway. Earth Surf. Process. Landf. 32, 2199–2211.

Thornbush M. J., H. A Viles, 2007. Simulation of the dissolution of weathered versus unweathered limestone in carbonic acid solutions of varying strength. Earth Surf. Process. Landf. 32, 841–852.

Tiab D., E. C. Donaldson, 1996. Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir.

Tidblad J., V. Kucera, A. A. Mikhailov, 1998. UN/ECE ICP on Effects on Materials, Statistical Analysis of 8 Year Materials Exposure and Acceptable Deterioration and Pollution Levels, Stockholm: Swedish Corrosion Institute, Report no 30. 49 pp.

Tidblad, J., V. Kucera, A. A. Mikhailov, J. Henriksen, K. Kreislova, T. Yates, B. Stöckle, M. Schreiner, 2001. UN ECE ICP Materials: Dose-Response Functions on Dry and Wet Acid Deposition Effects After 8 Years of Exposure. Water, Air, and Soil Pollution. 130, 1457-1462.

Torres S. P., 2001. Flora Fanerogamica de la Zona Arqueológica de Teotihuacán del Estado de México. Polibotanica. Instituto Politecnico Nacional, pp. 57-83.

Trinidad M. M. Á., 2012. Comunicación personal.

Trudgill S. T., 1975. Measurement of the erosional weight loss of rock tablets. In: Finlayson, B. (Ed.), Shorter Technical Methods II. British Geomorphological Research Group Technical Bulletin, 17, pp. 13–19.

Trudgill S.T., 1976. The marine erosion of limestones on Aldabra Atoll, Indian Ocean. Z. Geomorphol. 26, 164–200.

Trudgill S. T., 1977. Problems in the estimation of short-term variations in limestone erosion processes. Earth Surf. Process. 2, 251–256.

Trudgill S. T., C. J. High, F. K. Hanna, 1981. Improvements to the micro-erosion meter. Br. Geomorphol. Res. Group Tech. Bull. 29, 3–17.

Trudgill S. T., 1983. Preliminary estimates of intertidal limestone erosion, One Tree Island, Southern Great Barrier Reef, Australia. Earth Surf. Process. Landf. 8, 189–193.

Trudgill S. T., 1986. Limestone weathering under a soil cover and the evolution of limestone pavements, Malham District, North Yorkshire, UK. In: Paterson, K., Sweeting, M.M. (Eds.), New Directions in karst. Proceedings of the Anglo-French Symposium 1983, 24. Geo Books, Norwich England, pp. 461–471.

Trudgill S. T., 2000. Weathering overview-measurement and modelling. Z. Geomorphol. 120, 187–193.

Trudgill S. T., H. Viles, R. J Inkpen, R. U Cooke, 1989. Remeasurement of weathering rates, St. Paul's Cathedral, London. Earth Surf. Process. Landf. 14, 175–196.

Tzanis C., C. Varotsos, M. Ferm, J. Christodoulakis, M. N. Assimakopoulos and C. Efthymiou, 2009. Nitric acid and particulate matter measurements at Athens, Greece, in connection with corrosion studies. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 8309–8316.

Urbina L. L. M, 2017. Environmental degradation parameters on a Mexican historic building: National Intervention's Museum. Tesi di laurea in Environmental impact on materials, deterioration and ageing. 179 pp.

Várkonyi, P. L. and J.E. Laity, 2012. Formation of surface features on ventifacts: modeling the role of sand grains rebounding within cavities. Geomorphology 139–140, 220–229.

Venkatram A., 1988. On the use of kriging in the spatial analysis of acid precipitation data. Atmospheric Environment. 22 (9), 1963-1975.

Vieten K., 1961. Die Trachyt-Latit-Alkalibasalt-Assoziation des Siebengebirges am Rhein. University of Bonn, Diss.

Viles H. A., 2002. Implications of future climate change for stone deterioration. In: Siegesmund, S., Vollbrecht, A., Weiss, T. (Eds.), Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case StudiesGeol. Soc. Lond. Spec. Publ. 205, 407–418.

Vogel, B., F. Fiedler, H. Vogel, 1995. Infuence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state of Baden- Württemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures. Journal of Geophysical Research 100, 22 907, 22 928.

Wakefield R. D. and E. Brechet, 2000. On-sitemethods for detection and monitoring microbial colonisation of stone surfaces. Z. Geomorphol. 120, 115–131.

Warke P.A., 2007. Complex weathering in drylands: implications of 'stress' history for rock debris breakdown and sediment release. Geomorphology 85, 30–48.

Whalley W.B. and B.R. Rea, 1994. A digital surface roughness meter. Earth Surf. Process. Landf. 18, 809–814.

Watt J., E. Andrews, R. Machin, et al, 2007. Highway and Urban Environment: Proceedings of the 8<sup>th</sup> Highway and Urban Environment Symposium: 223-232.

Webb A.H., R. J. Bawden, A. K. Busby, J. N. Hopkins, 1992. Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain. Atmospheric Environment; 26B:165–81.

Wedekind W., J. Ruedrich and S. Siegesmund, 2011. Natural building stones of Mexico– Tenochtitlan: their use, weathering and rock properties at the Templo Mayor, Palace Heras Soto and the Metropolitan Cathedral. Environmental Earth Science. 63:1787–1798.

WHO, 2006. Air Aulaity Guidelines Global Update 2005. World Health Organization Regional Office for Europe. Copehhagen, Denmark.

Williams R. B. G., D. A. Robinson, 2000. Effects of aspect on weathering: anomalous behaviour of sandstone gravestones in Southeast England. Earth Surf. Process. Landf. 25, 135–144.

Williams R. G. B., J. O. H Swantesson, D. A Robinson, 2000. Measuring rates of surface downwearing and mapping microtopography: the use of micro-erosion meters and laser scanners in rock weathering studies. Z. Geomorphol. 120, 51–66.

Willmott C. J., 1981. On the validation of models, Physical Geography 2, 184-194.

Winkler H. G. F., 1967. Die Genese der metamorphen Gesteine. Springer, Berlin.

Winkler, E. M., 1997. Stone in Architecture: Properties, Durablity. Springer-Verlag, New York, NY.

Wood E. C., S. C. Herndon, T. B. Onasch, J. H. Kroll, M. R. Canagaratna, C. E. Kolb, D. R Worsnop, J. A. Neuman, R. Seila, M. Zavala, W. B. Knighton, 2009. A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City, Atmospheric Chemistry and Physics, **9**:2499-2516.

Zambell C.B., J.M Adams, M.L Gorring, D.L Schwartzman, 2012. Effect of lichen colonization on chemical weathering of hornblende granite as estimated by aqueous elemental flux. Chem. Geol. 291, 166–174.

Zheng J., R. Zhang, E. C. Fortner, R. M. Volkamer, L. Molina, A. C. Aiken, J. L. Jimenez, K. Gaeggeler, J. Dommen, S. Dusanter, P. S. Stevens, X. Tie, 2008. Measurements of  $HNO_3$  and  $N_2O_5$  using ion drift-chemical ionization mass spectrometry during the MILAGRO/MCMA-2006 campaign. Atmospheric Chemistry and Physics, 8:6823-6838.

# ANEXO A

Cuadro A.1.1. Factores de ajuste para las estaciones de la RAMA obtenidas por el modelo MCCM

No	ZONA	NOMBRE	ESTACION	FACTOR
1	NO	Atizapán	ATI	1.50
2	NO	Azcapotzalco	AZC	1.39
3	NO	ENEP-Acatlán	EAC	2.34
4	NO	Tacuba	TAC	1.56
5	NO	Tlalnepantla	TLA	1.18
6	NO	Tultitlán	TLI	1.34
7	NO	Vallejo	VAL	1.26
8	NE	Acolman de Neza	ACO	0.27
9	NE	Aragón	ARA	1.33
10	NE	Los Laureles	LLA	2.04
11	NE	La Presa	LPR	1.01
12	NE	La Villa	LVI	1.12
13	NE	San Agustín	SAG	2.00
14	NE	Villa de las Flores	VIF	3.14
15	NE	Xalostoc	XAL	2.29
16	CE	Iztacalco	IZT	1.04
17	CE	Lagunilla	LAG	1.20
18	CE	Merced	MER	1.56
19	SO	Pedregal	PED	2.40
20	SO	Plateros	PLA	2.11
21	SO	Santa Úrsula	SUR	1.74
22	SE	Chalco	СНО	2.23
23	SE	Cerro de la Estrella	CES	1.71
24	SE	Tláhuac	ТАН	2.44
25	SE	Taxqueña	TAX	1.79
26	SE	UAM-Iztapalapa	UIZ	2.53

PROMEDIO	1.71
----------	------

No	ZONA	NOMBRE	ESTACIÓN	ÍNDICE DE CONCORDANCIA
1	NO	Atizapán	ATI	0.35
2	NO	Azcapotzalco	AZC	0.36
3	NO	ENEP-Acatlán	EAC	0.62
4	NO	Tacuba	TAC	0.54
5	NO	Tlalnepantla	TLA	0.23
6	NO	Tultitlán	TLI	0.35
7	NO	Vallejo	VAL	0.46
8	NE	Acolman de Neza	ACO	0.60
9	NE	Aragón	ARA	0.60
10	NE	Los Laureles	LLA	0.63
11	NE	La Presa	LPR	0.25
12	NE	La Villa	LVI	0.32
13	NE	San Agustín	SAG	0.56
14	NE	Villa de las Flores	VIF	0.52
15	NE	Xalostoc	XAL	0.54
16	CE	Iztacalco	IZT	0.66
17	CE	Lagunilla	LAG	0.24
18	CE	Merced	MER	0.52
19	SO	Pedregal	PED	0.57
20	SO	Plateros	PLA	0.64
21	SO	Santa Úrsula	SUR	0.66
22	SE	Chalco	СНО	0.92
23	SE	Cerro de la Estrella	CES	0.60
24	SE	Tláhuac	TAH	0.59
25	SE	Taxqueña	TAX	0.54
26	SE	UAM-Iztapalapa	UIZ	0.65

Cuadro A.1.2. Índice de concordancia de las estaciones de la RAMA obtenidas por el modelo MCCM

|--|

No	NOMBRE	ESTACION	X	Y	[SO2] (µg/m3)	TIPO_SITIO
1	Acolman de Nezahualcóyotl	ACO	509226	2171149	3.82	RAMA
2	Chalco	СНО	511970	2130369	8.33	RAMA
3	Aragon	ARA	492176	2152859	9.62	RAMA
4	Taxqueña	TAX	487059	2137976	10.37	RAMA
5	Iztacalco	IZT	487647	2143367	11.04	RAMA
6	La presa	LPR	487688	2159799	12.41	RAMA
7	Azcapotzalco	AZC	479153	2154807	13.49	RAMA
8	Los Laureles	LLA	495879	2164681	13.88	RAMA
9	Lagunilla	LAG	485810	2149787	14.09	RAMA
10	La villa	LVI	487642	2152604	14.19	RAMA
11	Atizapán	ATI	473374	2164496	14.43	RAMA
12	UAM-Iztapalapa	UIZ	492526	2140799	14.67	RAMA
13	Tultitlan	TLI	481456	2167317	18.24	RAMA
14	Vallejo	VAL	482615	2158644	19.09	RAMA
15	Tláhuac	TAH	498926	2127890	2.38	RAMA-REDMET
16	Pedregal	PED	478600	2136644	4.99	RAMA-REDMET
17	San Agustín	SAG	496859	2159593	6.67	RAMA-REDMET
18	ENEP-Acatlán	EAC	474474	2154042	9.28	RAMA-REDMET
19	Santa Úrsula	SUR	484277	2135416	9.72	RAMA-REDMET
20	Plateros	PLA	478985	2141323	10.91	RAMA-REDMET
21	Cerro de la Estrella	CES	492156	2137867	11.13	RAMA-REDMET
22	Merced	MER	487478	2147662	11.61	RAMA-REDMET
23	Tacuba	TAC	478750	2151065	12.21	RAMA-REDMET
24	Villa de las Flores	VIF	489904	2173473	16.83	RAMA-REDMET
25	Xalostoc	XAL	491980	2159096	14.46	RAMA-REDDA- REDMET
26	Tlalnepantla	TLA	478521	2159233	22.13	RAMA-REDDA- REDMET
27	Corena	COR	497303	2129991	4.06	REDDA-MCCM
28	Milpa alta	MPA	498864	2122862	0.79	REDDA-MCCM
29	Netzahualcóyotl sur	NTS	497041	2144201	5.91	REDDA-MCCM
30	Museo de la ciudad de méxico	МСМ	486160	2148114	15.49	REDDA-MCCM
31	Laboratorio de análisis ambiental	LAA	484559	2154194	20.76	REDDA-MCCM
32	Тереуас	TEC	488040	2154547	27.17	REDDA-MCCM
33	San nicolás totoloapan	SNT	473116	2128296	1.79	REDDA-MCCM
34	Legaria	IBM	477379	2149698	11.89	REDDA-MCCM
35	Parres	PAR	482791	2117758	2.17	REDDA-MCCM
36	Lomas	LOM	474560	2145225	12.25	REDDA-MCCM
L		1			. – •	1

Cuadro A.1.3. Base de datos de  $[SO_2]~(\mu g/m^3)$  valores de redes de monitoreo y estimados del modelo MCCM

### Cuadro A.1.3. (Continuación)

No	NOMBRE	ESTACION	Х	Y	[SO2] (µg/m3)	TIPO_SITIO
37	Diconsa	DIC	480515	2133705	4.44	REDDA-MCCM
38	Ecoguardas ajusco picacho	EAJ	478606	2130717	2.28	REDDA-MCCM
39	Exconv desierto de los leones	EDL	467407	2135291	3.68	REDDA-MCCM
40						REDDA-
41	Chapingo	CHA	510078	2151901	5.16	REDMET-MCCM
41	Tezontie	TEZON	489528	2143333	12.67	SMN-MCCM
42	CEMCAS	CEMCAS	502769	2153/81	5.31	SMN-MCCM
43	ENCB	ENCB	482040	2150900	16.03	SMN-MCCM
44	SMN	SMN	479322	2145371	10.11	SMN-MCCM
45	PRESA MADÍN	PRE MAD	471876	2158751	6.64	SMN-MCCM
46	CCH-Azcapotzalco	CCH-Az	478459	2155914	15.43	PEMBU-MCCM
47	ENEP 1	ENEP 1	487157	2131133	3.74	PEMBU-MCCM
48	ENEP 8	ENEP 8	479463	2141283	8.77	PEMBU-MCCM
49	CCH-Sur	CCH-Sur	479019	2135413	4.04	PEMBU-MCCM
50	CCH-Oriente	CCH-Ori	493758	2143147	7.07	PEMBU-MCCM
51	ENEP 2	ENEP 2	489645	2143180	12.67	PEMBU-MCCM
52	ENEP 9	ENEP 9	489507	2156027	18.03	PEMBU-MCCM
53	ENEP 6	ENEP 6	483575	2139619	7.22	МССМ
54	ENEP 4	ENEP 4	479497	2145309	10.11	MCCM
55	CCH-Naucalpan	CCH-Nau	474287	2153276	10.34	МССМ
56	Inst. Mex. Del Pétroleo	IMP	484543	2154783	20.72	MCCM
57	CCA	CCA	481530	2136732	4.44	МССМ
58	ENEP 5	ENEP 5	489494	2133898	19.62	МССМ
59	Sitio Malla 06	SM6	464957	2131961	0.90	MCCM
60	Sitio Malla 02	SM2	476957	2115961	1.19	MCCM
61	Sitio Malla 11	SM11	464957	2143961	1.60	МССМ
62	Sitio Malla 16	SM16	464957	2155961	1.81	МССМ
63	Sitio Malla 10	SM10	516957	2131961	1.86	МССМ
64	Sitio Malla 15	SM15	516957	2143961	1.92	MCCM
65	Sitio Malla 07	SM7	476957	2131961	2.44	MCCM
66	Sitio Malla 09	SM9	504957	2131961	2.58	MCCM
67	Sitio Malla 30	SM30	516957	2179961	2.80	MCCM
68	Sitio Malla 29	SM29	504957	2179961	3.20	МССМ
69	Sitio Malla 26	SM26	464957	2179961	3.78	МССМ
70	Sitio Malla 28	SM28	488957	2179961	3.99	МССМ
71	Sitio Malla 19	SM19	504957	2155961	4.18	МССМ
72	Sitio Malla 21	SM21	464957	2167961	4.19	MCCM

#### Cuadro A.1.3. (Continuación)

No	NOMBRE	ESTACION	Х	Y	[SO2] (µg/m3)	TIPO_SITIO
73	Sitio Malla 08	SM8	488957	2131961	4.23	MCCM
74	Sitio Malla 25	SM25	516957	2167961	4.44	MCCM
75	Sitio Malla 24	SM24	504957	2167961	6.14	MCCM
76	Sitio Malla 23	SM23	488957	2167961	6.21	MCCM
77	Sitio Malla 12	SM12	476957	2143961	8.63	MCCM
78	Sitio Malla 14	SM14	504957	2143961	10.72	MCCM
79	Sitio Malla 27	SM27	476957	2179961	11.87	MCCM
80	Sitio Malla 13	SM13	488957	2143961	12.50	MCCM
81	Sitio Malla 20	SM20	516957	2155961	13.97	MCCM
82	Sitio Malla 17	SM17	476957	2155961	14.77	MCCM
83	Sitio Malla 22	SM22	476957	2167961	18.23	MCCM
84	Sitio Malla 18	SM18	488957	2155961	26.45	MCCM

Cuadro A.1.4. Base de datos de  $[HNO_3]$  (µg/m<sup>3</sup>) valores estimado con la función emperica del proyecto MULTI-ASSESS

No	NOMBRE	ESTACION	X	Y	$[HNO_3] (\mu g/m^3)$
1	Tlalnepantla	TLA	478521	2159233	1.19
2	Tacuba	TAC	478750	2151065	1.10
3	ENEP-Acatlán	EAC	474474	2154042	1.19
4	Xalostoc	XAL	491980	2159096	1.05
5	San Agustín	SAG	496859	2159593	0.82
6	Merced	MER	487478	2147662	1.14
7	Pedregal	PED	478600	2136644	1.09
8	Plateros	PLA	478985	2141323	1.19
9	Cerro de la Estrella	CES	492156	2137867	1.02

No	NOMBRE	ESTACION	X	Y	[H+] (µmol/l)
1	Xalostoc	XAL	491980	2159096	3.97
2	Tlalnepantla	TLA	478521	2159233	7.14
3	Corena	COR	497303	2129991	7.04
4	Milpa alta	MPA	498864	2122862	7.74
5	Netzahualcóyotl sur	NTS	497041	2144201	5.16
6	Museo de la Ciudad de México	MCM	486160	2148114	7.14
7	Laboratorio de análisis ambiental	LAA	484559	2154194	8.93
8	Тереуас	TEC	488040	2154547	7.64
9	San Nicolás Totoloapan	SNT	473116	2128296	8.43
10	Legaria	IBM	477379	2149698	7.04
11	Parres	PAR	482791	2117758	22.62
12	Lomas	LOM	474560	2145225	7.94
13	Diconsa	DIC	480515	2133705	6.25
14	Ecoguardas ajusco picacho	EAJ	478606	2130717	11.81
15	Exconv desierto de los leones	EDL	467407	2135291	12.2
16	Chapingo	СНА	510078	2151901	3.17

Cuadro A.1.5. Base de datos de [H+] (µmol/l) REDDA

Cuadro A.1.6. Base	de datos de Precipitació	on (m) valores de	redes de monitoreo

No	NOMBRE	ESTACION	X	Y	PP (m)
1	Xalostoc	XAL	491980	2159096	0.518
2	Tlalnepantla	TLA	478521	2159233	0.631
3	Corena	COR	497303	2129991	0.415
4	Milpa alta	MPA	498864	2122862	0.450
5	Netzahualcóyotl sur	NTS	497041	2144201	0.514
6	Museo de la ciudad de méxico	MCM	486160	2148114	0.612
7	Laboratorio de análisis ambiental	LAA	484559	2154194	0.614
8	Tepeyac	TEC	488040	2154547	0.626
9	San nicolás totoloapan	SNT	473116	2128296	0.710
10	Legaria	IBM	477379	2149698	0.724
11	Parres	PAR	482791	2117758	0.790
12	Lomas	LOM	474560	2145225	0.818
13	Diconsa	DIC	480515	2133705	0.786
14	Ecoguardas ajusco picacho	EAJ	478606	2130717	0.987
15	Exconv desierto de los leones	EDL	467407	2135291	1.185
16	Chapingo	СНА	510078	2151901	0.538
17	Sierra Guadalupe	SIERR-GUA	496858	2163770	0.357
18	San Martin Obispo	SAN-MART	474310	2168952	0.369
19		SAN-LUI-			
	San Luis Ameca	AME	503154	2120618	0.417
20	Planta San Luis	PLAN-S-LUI	494745	2126519	0.471

Cuadro .	A.1.6.	(Continua	ción)
----------	--------	-----------	-------

No	NOMBRE	ESTACION	X	Y	PP (m)
21	P. T. Rio Remedios	P.T. REM	481470	2164701	0.535
22	Tanque Chalmita	TAN-CHAL	480248	2165625	0.536
23	La Grande, Mex	LA GRAN	512588	2161651	0.577
24	Chapingo-SMN	CHA	511369	2154183	0.585
25	Tetelco	TETELCO	500875	2129654	0.591
26	Presa Barrientos	PRE-BRI	477280	2168948	0.658
27	San Andres (Texcoco)	SAN-ANDRE	503495	2167089	0.681
28	Cuautenco	CUAUTEN	487037	2125601	0.684
29	P Abasolo	ABASOL	466887	2123967	0.758
30	Vaso De Cristo	VASO	471679	2162870	0.785
31	Planta Chiconautla Ii	PLAN-CHI	493011	2172623	0.787
32	Huayatla	HUAYA	467091	2139272	0.808
33	Molino Blanco	MOL-BLAN	474646	2159730	0.829
34	Las Ruinas	RUINAS	470633	2164900	0.846
35	Presa Guadalupe	PRE-GUA	473788	2170796	0.909
36	Caseta Forestal	CASE-FOR	473716	2121005	0.971
37	Tanque El Lienzo	TAN-LIENZO	467263	2137982	0.996
38	Ajusco	AJUSCO	472497	2125986	1.054
39	Monte Alegre	MONT-ALE	470218	2124699	1.096
40	Triangulo	TRIAN	471664	2153649	1.126
41	El Yaqui	YAQUI	468330	2147753	1.157
42	La Venta	VENTA	468496	2142405	1.187
43	Tanque El Cartero	TAN-CARTE	468502	2145540	1.212
44	Tezontle	TEZON	489528	2143333	0.592
45	CEMCAS	CEMCAS	502769	2153781	0.680
46	ENCB	ENCB	482040	2150900	0.783
47	SMN	SMN	479322	2145371	0.868
48	PRESA MADÍN	PRE MAD	471876	2158751	0.944
49	ENEP 7	ENEP 7	486702	2147054	0.576
50	ENEP 3	ENEP 3	490089	2154121	0.667
51	CCH-Azcapotzalco	CCH-Az	478459	2155914	0.682
52	ENEP 1	ENEP 1	487157	2131133	0.743
53	ENEP 8	ENEP 8	479463	2141283	0.806

## ANEXO B

Ejemplos de imágenes del deterioro del Patrimonio Cultural



Figura B.1.1. Iglesia Plaza Conchita

La figura B.1.1 muestra el deterioro que presentaba la iglesia la Iglesia Plaza Conchita en el año 2008. La fachada contiene una ornamentación barroca, hecha de tezontle y piedra volcánica. Todo el muro de la fachada tiene ornamentos de rombos, así como estucados (Reyes-García, 2011).



Figura B.1.2. Hemiciclo a Juárez

La figura B.1.2 muestra el probable efecto de la contaminación atmosférica sobre el Hemiciclo a Juárez. Este monumento fue construido de mármol de carrara, de planta semicircular, el cuerpo cuenta con ocho columnas de estilo dórico. Al centro se halla un conjunto escultórico que culmina con la efigie de un Benito Juárez coronado por la Gloria, en presencia de la República (SECTURDF, 2012).



Figura B.1.3. Zona Arqueológica de Tlatelolco

La figura B.1.3 muestra los efectos del intemperismo en la Zona Arqueológica de Tlatelolco. El área ha sido llamada, a partir de los años sesenta, como la "Plaza de las Tres Culturas" (INAH, 2012b). El material de construcción principal es: roca volcánica (Reyes-García, 2011).



Figura B.1.4. Edificios del centro histórico de la Ciudad de México

La figura B.1.4. es una muestra del deterioro de edificios del centro histórico de la Ciudad de México. Este conserva testimonios excepcionales de sus etapas históricas, destacando un gran número de edificaciones civiles y religiosas con características estilísticas particulares. Los principales materiales de Construcción son: Cantería, tezontle y roca volcánica (INAH, 2014).





Figura B.1.5. Museo Nacional de las Intervenciones

La figura B.1.5 muestra un tipo de alteración en sitios del Museo Nacional de las Intervenciones. Este es generado por una corteza negra fina, frágil y polvorienta. Los materiales utilizados en la construcción del sitio fueron traquiandesitas, trachydacita, andesita basáltica, ladrillo y yeso (Urbina, 2017).

## ANEXO C

### C.1 Propiedades Físicas

La gran mayoría de las rocas se componen de dos o más minerales diferentes. Estos minerales se unen en una estructura fuerte que caracteriza a la roca y en parte determina su color, durabilidad y propiedades físicas y químicas (Winkler, 1997).

Las propiedades físicas de las rocas ornamentales constituyen el soporte para su utilización; además sirven como indicadores de calidad y durabilidad. Una roca durable tiene la capacidad de resistir y mantener sin alterar sus propiedades mecánicas y estéticas (Bell, 1993). Las propiedades físicas más significativas que determinan el empleo de una roca ornamental son: el sistema poroso, el comportamiento hídrico y las propiedades mecánicas.

#### C.1.1. Sistema poroso

#### Porosidad

La porosidad de un material pétreo es la relación entre el volumen total de los poros y el de la roca. La porosidad puede describirse como abierta o cerrada, dependiendo del grado de interconexión con el exterior. La porosidad abierta está relacionada con el volumen de poros que muestran una determinada interconexión con el exterior, de manera que un fluido se puede transportar a través de él. Por otra parte, la cerrada, explica el volumen de poros de una roca que están aislados del ambiente (Dullien, 1992). La porosidad abierta tiene un papel preponderante en el deterioro de los materiales pétreos. Esta permite evaluar su durabilidad al estar expuesta a factores externos y la manera en que se empleará. La suma de la porosidad abierta y cerrada se designa como porosidad total y esta determina el control de las propiedades mecánicas de la roca (Benavente, 2006).

Las rocas ornamentales presentan intervalos de porosidad variable de 5-40%. La mayoría de rocas areniscas tienen una porosidad abierta, mientras que las rocas volcánicas muestran una fracción de porosidad cerrada considerable. Las rocas poco porosas y fisuradas como los granitos y mármoles tienen una porosidad muy baja (Benavente, 2006).

#### Densidad

La densidad es un parámetro físico fundamental para determinar las cualidades de las rocas con relación a su composición mineralógica y porosidad. Puede ser descrita en función de la parte de porosidad que se tenga en cuenta. Esta puede ser: densidad real, densidad de conjunto y densidad aparente. La real  $\rho R$ , no contempla la porosidad; esta se define como el cociente entre la masa de la roca en seco y el volumen del sólido. La de conjunto o bulk,  $\rho b$ , contempla la porosidad total (abierta y cerrada), y se determina como el cociente entre la masa de la roca. Además, se tiene la densidad aparente  $\rho_{AP}$ , que está en dependencia del volumen aparente que incluye la fracción porosa cerrada y el volumen del sólido (Benavente, 2006).

#### C.1.2. Comportamiento hídrico

Las características físicas que explican la circulación del agua en la roca, tanto en fase líquida como en vapor, se designan como propiedades hídricas. El conocimiento de ellas con relación al papel que tiene el agua en el deterioro de los materiales pétreos, permite evaluar su durabilidad y uso adecuado. La existencia de agua en el interior de la roca influye en procesos de degradación, que puede ser química como la disolución,

precipitación, hidrólisis y oxidación. También puede ser una degradación física como la presión de cristalización de sales y de hielo (Benavente, 2006). La vida útil de las rocas ornamentales puede ser afectada por los procesos de expansión-contracción, debido al ciclo de humedad-sequedad provocado por el agua. Las rocas se debilitan cuando se expanden al saturarse con agua. Además, el agua que se adsorbe sobre la superficie de los granos disminuye la cohesión de la roca. Esto se debe a la energía interfacial agua-superficie del mineral (Gauri y Bandyopadhyay, 1999). Por otra parte, si la roca está parcialmente llena se produce una presión capilar debido a la presión interfacial entre la superficie de los poros, el agua líquida y el aire (Hall y Hoff, 2002).

El movimiento de un fluido en el interior de las rocas se puede explicar por el volumen que ocupan en ellas. Si la roca está completamente ocupada por un fluido, la permeabilidad explica el movimiento de este fluido. Si no está completamente ocupada por el fluido, se crea una interface agua líquida-aire y el transporte del agua puede ser descrito por medio de la capilaridad. Las rocas ornamentales ocasionalmente están totalmente saturadas. Esto indica que la descripción de sus propiedades hídricas se efectúa principalmente por medio de la capilaridad, el secado o evaporación y la absorción o condensación de vapor de agua. A ello se le denomina higroscopicidad (Benavente, 2006).

#### Capilaridad

La conducción de agua por capilaridad es el mecanismo más importante de flujo de agua en la mayor parte de las rocas ornamentales. Se presenta cuando un líquido está en contacto con un tubo capilar de radio r, y se inclina a ascender a través del tubo por la tensión superficial liquido-gas  $\sigma_{LG}$ . La presencia de la interfase liquido-gas genera una diferencia de presión dentro y fuera del líquido,  $\Delta p$ , determinada por la ecuación de Laplace;

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{SV}}{r} \tag{C.1.1}$$

Puesto que la presión dentro del líquido es menor que afuera, el líquido tiende a subir hasta que obtiene un equilibrio hidrostático. Esto es, cuando el peso por unidad de área del capilar ( $\Delta p = \rho gh$ ) es igual a la presión capilar. Lo mostrado anteriormente permite deducir que la altura, h, que llega al menisco de agua en un capilar de radio r es:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{sv}}{\rho gh} \tag{C.1.2}$$

Dónde:  $\sigma_{sv}$ es la tensión superficial solido-vapor, g es la aceleración de la gravedad,  $\rho$  es la densidad del fluido y h es la altura (m) (Atkins, 1991). Esta expresión es conocida como la ecuación de Jurin.

#### Permeabilidad

La permeabilidad establece la capacidad de que los fluidos puedan circular a través de las rocas (Dullien, 1992). Es importante porque la absorción de fluidos en rocas depende de la conexión efectiva y de su porosidad abierta. La facilidad de flujo del fluido a través de una roca se define empíricamente por la ley de Darcy (Jernberg et al., 2004).

$$Q = \frac{mPA}{vL}$$
(C.1.3)

Dónde: Q = descarga (cm<sup>3</sup>/s); m = permeabilidad (Darcy); P = diferencia de presión (bars); A = área de la sección transversal (cm<sup>2</sup>); v = viscosidad del fluido (poise); L = distancia de flujo (cm).

Es importante mencionar que las rocas ornamentales presentan una variabilidad considerable en su permeabilidad; esta depende de la naturaleza de la roca. Las calizas manifiestan una extremada variabilidad en los valores de permeabilidad de 9 órdenes de magnitud (Tiab y Donaldson, 1996).

#### C.1.3. Propiedades Mecánicas

El análisis de la solidez mecánica de las rocas es fundamental para evaluar su resistencia como roca ornamental. Su exposición a tensiones o esfuerzos puede generar deformaciones y roturas. Esto depende de sus propiedades petrológicas y petrográficas como el grado de cementación y el tipo de porosidad etcétera. También existe una relación con las situaciones externas relacionadas a presiones, temperatura y presencia de agua a las cuales se sometida. Por tanto, la resistencia mecánica es un factor que limita la durabilidad de las rocas ornamentales, debido a la fuerza que opone a la actuación de los agentes de deterioro (Benavente, 2006).