



Deterioro y restauración del baluarte de Santiago murallas de Cartagena entre 2007-2019: un estudio fisicoquímico

Deterioration and restoration of the bastion of Santiago walls of Cartagena between 2007-2019: a physicochemical study

Aida Liliana Barbosa Lopez^{1*}, Arbey Guzmán Bohórquez², Yina Calderón Batista³, Roy David Tatis Castro⁴.

¹Doctor en Ciencias Químicas, abarbossal@unicartagena.edu.co, ORCID 0000-0002-9290-1564, Laboratorio en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena (LICATUC), Programa de Química, Campus de Zaragocilla edificio Cread. -Colombia-<https://orcid.org/0000-0001-7781-8810>

²Químico, aguzmanbl@unicartagena.edu.co, Universidad de Cartagena, Laboratorio en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena (LICATUC) Programa de Química, Campus de Zaragocilla edificio Cread. -Colombia-<https://orcid.org/0000-0001-7781-8810>

³Química, ycalderonbl@unicartagena.edu.co, Universidad de Cartagena, Laboratorio en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena (LICATUC) Programa de Química, Campus de Zaragocilla edificio Cread. -Colombia-, <https://orcid.org/0000-0001-6806-2396>

⁴Master en Química davidtatis19@gmail.com, Universidad de Cartagena, Laboratorio en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena (LICATUC) Programa de Química, Campus de Zaragocilla edificio Cread. -Colombia-,

Cómo citar: A.L. Barbosa-Lopez, A. Guzan-Bohorquez, Y. Calderon-Batista, R.D. Tatis-Castro "Deterioro y restauración del baluarte de Santiago murallas de Cartagena entre 2007-2019: un estudio fisicoquímico.". *Respuestas*, vol. 25, no. S1, 6-18. 2020

Recibido: Agosto 10, 2019; Aceptado: Noviembre 15, 2019

ABSTRAC

Keywords:

Deterioration of limestones, soluble chlorine, Cartagena walls, coral reef rocks

The stone material based on coral reef, present in the bastion of Santiago one of the oldest in the fortification of the wall of Cartagena. It has suffered deterioration, mainly due to factors such as the aggregation of salts, soluble chlorides and growth of biodeteriorating microorganisms, which are increased with environmental conditions such as humidity and high temperatures, added to anthropogenic causes. The aggregation of salts was determined by analyzing the chlorides, by means of the sampling of rock in the walled canvas during the years 2007 to 2019, showing a gradual increase of this indicator of deterioration in a 359 mg/L, while the conductivity electrolytic rose to 382 μ S/cm, product of the decomposition of the rock, with precipitated salts: as carbonates and hydroxides, this contributes to the increase of the porosity, due to processes of solubilization. A decrease in resistivity of 0.003 $M\Omega$.cm shows a process of disintegration of the material making it less compact, increasing its risk of cracking, alveolation and posterior cavernization. X-ray diffraction showed a progressive loss of calcium, in relation to non- weathered rock or quarry, which may be due to leaching and/or biological processes, which have a significant chemical effect leading to the weathering of the rock, especially in climates with tropical temperatures. The processes of conservation and cleanliness in the sector of the bastion of Santiago have allowed moving from a moderate deterioration grade III to a degree of healthy rock, with skates dyed of grade II oxides according to the criteria of the scale of G. Moye. Requiring constant monitoring on this heritage state of great historical value, in order to ensure its structural stability

RESUMEN

Palabras Clave:

Deterioro de caliza, cloruro soluble, lienzo de Cartagena, intemperismo sobre coralina

El material pétreo basado en coralina arrecifal, presente en el Baluarte de Santiago uno de los más antiguos en la fortificación de la Muralla de Cartagena ha sufrido deterioro, debido principalmente a factores como agregación de sales, cloruros solubles y crecimiento de microorganismos biodeteriorantes, que se incrementan con las condiciones medioambientales como humedad, régimen de vientos y temperaturas altas sumado a causas antropogénicas. La agregación de sales fue determinada analizando los cloruros, mediante la toma de muestras de roca en el lienzo amurallado durante los años 2007 al 2019, está revelando un incremento paulatino de este indicador de deterioro en un 359 mg/L, mientras que la conductividad electrolítica subió a 382 μ S/cm, como producto de la descomposición de la roca, con sales precipitadas: como carbonatos e hidróxidos, que contribuye al aumento de la porosidad, debido a procesos de solubilización. Un descenso en la resistividad de 0.003 $M\Omega$.cm, esta de acorde con un proceso de disgregación del material haciéndolo menos compacto, aumentando su riesgo de fisuración, alveolación y posterior cavernización. Difracción de Rayos X mostro una pérdida progresiva del calcio, con relación a la roca no intemperizada o de cantera, que puede deberse a remoción por lixiviación y/o procesos biológicos, que tienen un efecto químico significativo que lleva a la meteorización de la roca, especialmente en climas con temperaturas tropicales. Los procesos de conservación y limpieza en el sector del Baluarte de Santiago, han permitido pasar de un deterioro moderado grado III a un grado de roca sana con patinas teñidas de óxidos grado II, según criterios de la escala de D.G. Moye. Se hace necesario mantener un monitoreo constante sobre este bien inmueble de gran valor histórico, con el fin de asegurar su estabilidad estructural.

Introducción

La piedra coralina constituyente de las fortificaciones de Cartagena tuvo su origen en la evolución de los depósitos de carbonato marino y los ecosistemas del Cenozoico

circo-Caribe, lo cual se atribuyó a cambios climáticos y ambientales globales. Aunque las variaciones temporales en los depósitos de carbonatos marinos superficiales cenozoicos, en esta región parecen seguir las tendencias mundiales, poseen efectos debido a procesos regionales

*Corresponding author: abarbossal@unicartagena.edu.co Aida Liliana Barbosa Lopez

Peer review is the responsibility of the Universidad Francisco de Paula Santander. This is an article under the license CC BY-ND



como; la actividad tectónica y el cambio medioambiental local, por lo que la evolución de los depósitos, no está bien establecida [1]. Diferentes tipos de composiciones de las rocas fueron concebidas desde volcánicas, silíceas, transicionales continentales a marinas de origen profundo-superficial y rocas carbonáceas. Silva-Tamayo et al [1] estudiaron el cinturón formado en San Jacinto–

Bolívar y la evolución mineralógica, que nos permite dar información geofísica de estos materiales de partida, que pudieron ser empleados en fabricar las fortificaciones de Cartagena. Su evolución podemos apreciarla en la figura 1 adaptada para este artículo.

Periodo	CINTURON DEFORMADO DE SAN JACINTO						Alta Guajira
	Segmento Sur	Segmento Central		segmento Norte			
	Guzman (2007)	Guzman (2007)	U. Caldas, ANH (2009)	Luruaco Anticlinorio (Reyes y zapata. 2001;Guzman, 2007)	Carmen de Bolivar (Duque_Caro et al,1996)	Lockwood(1965) &Rollins(1965)	
Plioceno	1.8 - 2.6			Formación Rotinert	Formación Rotinert	Formación Ware	1.8 - 2.6
	3.6		Formación Sincelejo		Formación Tubará	Formación Zambrano	3.6
Mioceno	5.3 - 7.2	Formación Cerrito	Formación Cerrito	Formación Cerrito	Formación Jesús del Monte		5.3 - 7.2
	11.6 - 13.8 - 16.0	Formación Porquero	Formación Porquero	Formación Porquero	Miembro Mandatú	Formación Rancho	11.6 - 13.8 - 16.0
	20.4 - 23.0	Formación Ciénaga de Oro	Formación Ciénaga de Oro	Formación Ciénaga de Oro	Formación Perdices	Formación Carmen	20.4 - 23.0
	28.1 - 33.9		Formación Cienega de Oro	Formación Cienega de Oro	Formación Perdices	Areniscas del oso	28.1 - 33.9
	37.8 - 41.2		Formación Toluyvejo	Formación Chengue	Formación Arroyo de Piedra	Formación San Jacinto	Formación Macarao
Paleoceno	47.8 - 56.0	Formación Tampa	Formación Chengue	Formación San Cayetano/Arroyo Seco	Formación Pendales	Formación Macao	47.8 - 56.0
	59.2 - 61.6 - 66.0	Formación San Cayetano	Formación San Cayetano	Formación San Cayetano	Formación San Cayetano/Luruaco	Formación San Cayetano	59.2 - 61.6 - 66.0
Cretaceo superior	72.1 - 83.6	Formación Cansona	Formación Cansona	Formación Cansona	Formación Cansona	Formación Guaralimai	72.1 - 83.6
		Volcán marino	Continental / Transición Siliciástica		Transicional a Marginal Marina	Rocas Carbonatadas	Profundidad Marina Siliciástica

Figura 1 Registro cronostratigrafico de las cuencas sedimentarias del Cenozoico a lo largo del sudoeste de la costa caribeña. Tomado de J.C. Silva-Tamayo et al. [1]. Modificado por los autores.

La roca coralina arrecifal al ser de naturaleza porosa, está sujeta a sufrir procesos de meteorización, estático donde la piedra se descompone in situ [2] rompiéndose en pequeños fragmentos, que se disuelven formando nuevos minerales, obteniéndose así la remoción y el transporte del producto resultante de la disgregación en partículas de material sólido, quedando listo para entrar en la siguiente etapa que sería la erosión [2], este fenómeno está íntegramente relacionada con los minerales, que poseen ciertas características que los hacen más o menos

resistentes al proceso de alteración, siendo importante de controlar [3]. Los procesos de meteorización pueden dividirse en dos principalmente: la desintegración física o mecánica, y la descomposición que es una alteración química, algunos autores, considera un tercero que es el biológico, donde ocurre la transformación química y volumétrica de la roca [4]. El deterioro está influenciado por dos factores fundamentales: el medio ambiente y los organismos que crecen sobre o dentro del sustrato a degradar [5], este daño físico, químico y estético causado

por agentes biológicos tales como insectos, algas, líquenes, hongos y bacterias, soportados por la presencia de sustancias orgánicas, susceptibles al ataque de microorganismos heterótrofos, está acabando con buena parte de las reliquias arquitectónicas en casi toda Latinoamérica [6], también es notoria la acción de las raíces de plantas superiores. El mortero es, tal vez, el material más bio-receptivo como se observa en edificios, monumentos y en pruebas de laboratorio [6-7], las condiciones microclimáticas como temperatura y humedad relativa aceleran los fenómenos corrosivos de este tipo de materiales [8]. Las modificaciones sufridas en la composición o estructura de la roca coralina arrecifal presente en el cordón amurallado de Cartagena de Indias Colombia, monumento emblemático a nivel del Caribe colombiano [9], son principalmente debidos a la acción de agentes atmosféricos, propiciando que en algunos de los baluartes se pierdan piezas por desintegración, dado que estos agentes físicos arrancan partículas por erosión, asociado con el agua estancada, que asciende capilarmente y forma grietas y/o fracturas y cambios de volumen debido a variaciones de temperatura, perdiéndose las juntas de los pañetes [10-11]. El clima tropical húmedo favorece las reacciones de oxidación, hidratación, hidrólisis, carbonatación y disolución, siendo los agentes químicos más importantes: H_2O , O_2 , CO_2 y ácidos orgánicos, que facilitan los procesos de solubilización de la matriz de carbonato de calcio, como se muestra en la ecuación 1 y lo reportan Elfving et al [12].



Podemos dividir los agentes degradantes que atacan las fortificaciones en dos tipos: externos e internos. Por su origen podemos establecer la siguiente clasificación:

a-Físico-mecánicos: el agua, el viento, cambios bruscos de temperatura, hielo, etc., **b-Ambientales químicos:** contaminación atmosférica, salitres, etc., **c-Biológicos:** musgos, líquenes, bacterias, etc. **d-Incompatibilidades:** con morteros, metales, incluso con otras piedras. **e-Uso inadecuado:** no elegir la piedra apropiada a cada uso, **f-Deficiente conservación y/o restauración:** falta de mantenimiento y conservación, o restauraciones mal ejecutadas. Otro factor es el agua que afecta la piedra natural, ya que es imposible mantener constante el nivel hídrico adecuado a cada piedra, si se lograra esto, la piedra sería un material casi eterno. El agua influye como disolvente de los compuestos de la propia piedra, transporta sales y otras sustancias que dañan la roca, y favorece

la aparición de distintos tipos de microorganismos [12].

El baluarte de Santiago fue uno de los primeros en ser construidos en la muralla de Cartagena entre los años 1595-1616. Conformado por lo que se denomina una “escarpa y una contraescarpa”, con un relleno interno. La mampostería era mixta de ladrillo y piedra pómez con pañete de mezcla de cal y arena. A diferencia de monumentos en América Latina que fueron de caliza, las murallas casi en su totalidad fueron hechas con piedra calcítica coralina arrecifal, lo que las hace porosas y con un valor más elevado por su antigüedad [9] sirviendo como marcadores paleoambientales y paleoclimáticas. Los procesos de alteración en este trozo del monumento han ocurrido por acción de muchos factores y mecanismos: radiación solar, vientos, humedad y contaminantes de naturaleza inorgánica cuya presencia es principalmente antropogénica [15]. Las alteraciones químicas también han inducido cambios físicos, de tipo esférico comúnmente debida a la (acción química entre fracturas) produciendo formas redondeadas o esféricas.

Existen varias clasificaciones para medir el intemperismo Moye [16], Ruxton [17], Anon [18], Dearman [19], ISRM [20], Anon [21]. La mayoría de las escalas de meteorización están referidas a rocas silíceas. Sin embargo, la disolución de la roca por las condiciones medioambientales y su desintegración cobran mayor significado en las rocas carbonáceas Fookes [22]. Para rocas metamórficas e ígneas intrusivas, Deere y Patton [23], proponen un perfil, que comprende cinco niveles similares a los cinco grados de meteorización de la escala de D.G.- Moye. Aunque pueden establecerse otras escalas más precisas, utilizando, por ejemplo, la alteración en la dureza.

La presencia de cloruros en disolución en el ambiente, es la situación más agresiva y la responsable de la corrosión de calcita, éstos afectan la migración de los iones cálcicos, influyendo en su estabilidad. Exceptuando las evaporitas y rocas de origen marino, las rocas por lo común presentan escasa proporción de cloruros, sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus sales, éstos pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas, según López [24]. El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ión cloruro, especialmente en zonas próximas a la costa, disminuyendo rápidamente tierra adentro. El ión cloruro no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar

parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal cuando se desea evaluar el avance de la corrosión pétreo, como lo denota Sengul [25], su determinación es por volumetría con AgNO_3 o por cromatografía iónica. Como consecuencia de la contaminación iónica, otro parámetro que nos brinda información de la presencia de sales solubles dentro de la roca, es la conductividad electrolítica y la resistividad. [13-14]. A medida que la concentración de iones disueltos particularmente, Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y Cl^- están en mayor concentración en el material hacen aumentar también la conductividad eléctrica y la salinidad iónica según Wetzel [26], la unidad de medida es el $\mu\text{S}/\text{cm}$ ó $\mu\text{ohm}/\text{cm}$. La variación de la temperatura modifica el valor de la conductividad. La resistividad electrolítica es una expresión numérica que expresa la dificultad de una solución para transportar la corriente eléctrica [13]. Esta dificultad depende de la presencia de iones, su concentración relativa, su movilidad, estado de oxidación y temperatura. La unidad de resistividad en el Sistema Internacional es el ohm por metro (Ωm).

Este artículo presenta el estudio del impacto de las sales electrolíticas y cloruros solubles en la consolidación de la roca en el Baluarte de Santiago durante 12 años y el comportamiento de la concentración de calcio como evidencia de la corrosión pétreo. Mediante un mapa de patología en función del tiempo, se aprecia que los trabajos de reposición y mantenimiento, han mitigado las fisuras y pérdidas estructurales, pero que de forma lenta y silenciosa, el problema de las sales persiste, conduciendo a la lixiviación del material cementante y formación de cráteres que están facilitando la posterior pulverización y caída de la roca [13]. Las medidas de conductividad y resistividad electrolítica, corresponden con una actividad media en sales, que están facilitando los procesos de lixiviación del calcio y causando aumento de la meteorización, lo que se corroboró con la disminución del contenido de calcio en el material antiguo expuesto en relación con el material fresco. Con la finalidad de estudiar la acción perniciosa de los cloruros sobre las estructuras de calcita presentes en la muralla y material no intemperizado, se diseñó un conjunto de ensayos con el fin de cuantificar el efecto de este ion en las muestras. La apariencia estética de las murallas se ha modificado en los últimos doce años, debido al aumento de superficies con crecimiento de biopatinas, los cuales son aglomeraciones son aglomeraciones extensas de microorganismos capaces de destruir la roca coralina arrecifal por los

procesos de biomineralización. Durante los años 2007, 2014 y 2016 se realizaron tareas de mantenimiento con la reposición de piezas y la restauración ha consistido en la consolidación estructural del muro, que da hacia el mar eliminándose las fracturas en la estructura y reconstruyéndose la trama original del mismo, en toda su extensión. [27-28].

Materiales y Metodos

Selección del área de estudio.

Se realizó con base al plan que poseía la sociedad de mejoras Institucion pública, que durante 93 años fue la encargada de la conservación de las fortificaciones de la ciudad de Cartagena. Desde el año 2012 acoge los trabajos de recuperación.

Restauración y consolidación la escuela Taller Cartagena de Indias. Se escogió el Baluarte de Santiago, cuya ubicación fue $10^{\circ}25'26.82''\text{N}$, $75^{\circ}33'14.64''\text{O}$, en el centro de la ciudad, por estar en procesos de consolidación y reposición de piezas en el 2007, 2011, 2016 y 2019, facilitando el acopio de las muestras. La inspección visual mostró un alto grado de daño estructural, heterogeneidad del mortero y pañete, se pudo identificar que es uno de los sitios afectados por los procesos de intemperismo y de factores descritos anteriormente como se aprecia en la figura 2



Figura 2 Aspecto visual general del Baluarte de Santiago en los periodos de estudio.
Fuente. Autores

Toma de muestras.

En el año 2007 fueron realizadas consolidaciones en el Baluarte de Santiago, utilizando el reemplazo de estratos de roca caliza superficial, con un espesor variable de medio a un metro. Los bloques fueron removidos del estrato superficial usando pico, pala y barra. En cada caso se tuvo el cuidado de señalar la cara superior y la profundidad del bloque recolectado dentro del estrato, ya que las características físicas de la roca de material intemperizado debería ser lo más cercanas posible al material no consolidado.[10-11], fueron seleccionados de 100 a

150 kg, para las pruebas de laboratorio. En el 2011, 2014, 2016 y 2019 fueron extraídos testigos del material removido para consolidación mediante un raspado con espátulas asépticas (scrapping) descrita por Herrera [14]. Cantidades mayores del material pétreo fueron recolectadas de residuos de restauración a una profundidad aproximada de 30 centímetros, además se tuvo en cuenta la precaución de envasar las muestras en un material de plástico para conservar su humedad y evitar su carbonatación según Useche [29]. El material pétreo no intemperizado ubicadas en Turbaco-Bolívar codificadas como piedra cimientado, malecón y cicom y se empleó como blanco de referencia para hallar la descalcificación de la roca y presencia de SiO_2 .

Determinación de calcio presente en el material fresco y meteorizado.

Mediante imagen satelital y visitas a las cantera se apreciaron zonas heterogéneas de extensión pequeña, en las cuales se escogieron puntos con cambios notorios en relieve, textura, color superficial, vegetación, en una área de aproximadamente 5Ha. Esta área se delimitó de izquierda a derecha, haciendo un plano cartesiano y colocando números que correspondieron a una posición georeferenciada, de esto números se seleccionaron de forma simple aleatoria, los sitios donde se acopio las muestras frescas sin intemperizar, para analizar, las cuales se tomaron como blanco [30]. Con la finalidad de establecer la pérdida de calcio a lo largo de los años de estudio, fueron recolectados especímenes de roca caliza, empleados en las restauraciones, para su posterior ensayo químico y espectroscópico, el material fue macerado hasta obtener un polvo fino el cual pasó malla 100, se secó a 120°C por 12 horas. Luego se dispersó en agua y se agitó continuamente a 345 rpm por 48 h se filtró y en el filtrado fueron realizadas las pruebas químicas de pH conductividad y resistividad. Los análisis por difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Philips Pw1710, de radiación monocromática de Cu, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, con 40 kV y 30 mA, con una constante de tiempo 2.0 s y una constante de paso angular 0.100 grados para 2θ , con medidas directas de la superficie expuesta.

Un estimativo de la pérdida de calcio en el proceso de meteorización, se hizo analizando la disminución del porcentaje de calcio en las rocas antiguas, con relación a las de cantera. Para este cálculo de forma empírica

según Krauskopf [31] y Minarik [32], se normalizó la señal del pico mayoritario de calcita $2\theta = 29.5^\circ$ para el total de los difractogramas, luego se seleccionaron los picos DRX de calcita, en las muestras de cantera conservadas en condiciones estándar en el laboratorio y se tomó esta área como el porcentaje máximo de carbonato (para una caliza en Colombia está entre 60% y 90%)[33], de forma igual se procedió con los litotipos presentes en la muralla. Los resultados de la relación del área normalizada de las muestras tomadas en el monumento sobre la intensidad del área de la muestra no intemperizada*100, nos permitieron determinar la pérdida de calcio, como se muestra en el histograma de la figura 6.

Medidas de pH, conductividad, cloruros y resistividad.

La secuencia de mediciones de laboratorio en los especímenes de los materiales presentes, en el monumento en los años 2007 hasta el 2019 y en los materiales no intemperizados, se efectuó partiendo siempre del estado saturado, que fue 24 a 48 horas de inmersión en un recipiente de agua desionizada [34]. El agua empleada para humedecer y lixiviar los especímenes de roca, presentó una conductividad eléctrica de 1,2 a 1,5 $\mu\text{s/cm}$ y una resistividad eléctrica de 8.3 a 6.7 $\mu\text{ohms-cm}$. Los análisis de cloruro emplearon la norma ASTM C 471M-01, mediante una titulación volumétrica con cromato de potasio como indicador. Los valores correspondientes a pH se midieron en un equipo marca VWR Scientific Inc acoplado a un electrodo de pH Hanna HI 1332, la conductividad con un conductímetro Hanna HI87314 acoplado a una sonda Hanna HI76302 y la resistividad con un equipo Hanna HI87314 acoplado a una sonda, HI3316D utilizando soluciones estándares de calibración.

Resultados y Análisis

Aspecto físico de las muestras recolectadas.

En la figura 3-a a la 3-c se muestra el material testigo no intemperizado de piedra cimientado (PC) procedente de Turbaco-Bolívar de forma irregular, color amarillento, consistencia compacta, porosidad discreta es normalmente utilizada para soporte de suelos en construcciones.

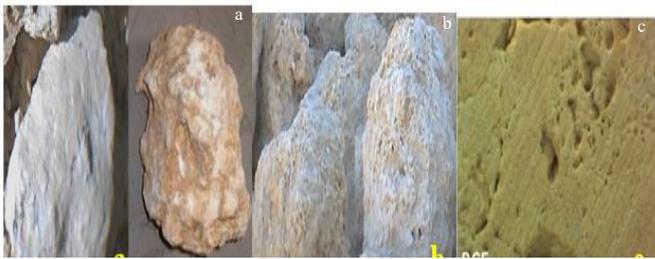


Figura 3 a- Piedra coralina intemperizada cemento , b- muestra intemperizada malecon , c-muestra intemperizada cicom de las canteras de Bolívar-Colombia. Fuente. Autores

La piedra procedente de malecón presento mayor porosidad y disgregación, registrando otra calidad que no sería

adecuada para procesos de restauración.

La mejor apariencia y propiedades como poros más pequeños, mayor uniformidad y dureza presento la muestra 4c rotulada Cicom, la cual presento al pulir trozos de SiO₂ indicando un proceso de meteorización leve.

Con las muestras recolectadas durante 12 años se elaboró el cuadro de patologías de este tramo de muralla figura 4. presentado fracturas, pérdidas de juntas entre los sillares que conformaban la estructura de la muralla,

				Las fisuras y fracturas. Son alteraciones que afectan a más materia pétreo, más allá de la superficie.	Producida por esfuerzos mecánicos de sollicitación a la piedra o debido a esfuerzos internos provocados por la alteración química de la piedra.
2007	2011	2016	2019		
2007	2011	2016	2019	La alveolización (red de huecos conectados entre si, similar a los túneles que dejan las abejas en las colmenas)	Las sales pueden provenir también directamente de las aguas marinas como se evidencia en la frecuente formación de alveolos. Las cavidades son excavadas por las sales procedentes, en gran medida, de las salpicaduras de las olas; cuando el agua se evapora precipitan, pudiendo ser observadas en el interior de las cavidades alveolares.
				Excavación o cavemización (Huecos individuales, no conectados entre si)	Cavidad de gran tamaño producida, principalmente, en piedras calcáreas, por disolución. Acción y efecto de disolverse un material, generalmente por las aguas meteóricas.
2007	2011	2016	2019		
Síntomas				Descripción	Causas
				La eflorescencia de sales (los polvillos blancos resultantes de la cristalización y precipitación de las sales a las superficies.	El terreno puede contener sales, el contacto directo entre el terreno y el muro o el suelo sumado a la humedad del mismo es otra de las causas frecuentes de eflorescencias.
2007	2011	2016	2019		
				La colonización biológica	Musgos, líquenes, bacterias, etc
2007	2011	2016	2019		
				Las manchas, las pátinas, las costras negras y las variaciones de color en la piedra	La costra negra ataca la piedra produciendo yeso (proceso químico de alteración). Esta costra con el tiempo termina despegándose y fracturando la piedra (proceso físico de alteración).
2007	2011	2016	2019		

Figura 4 Resumen de las patologías pétreas registradas por el Baluarte de Santiago durante el periodo de estudio. Fuente. Autores

fracturas múltiples y desestabilización de la roca constituyente, oquedades, pérdidas de masa, alveolización, deslaminación, fenómenos de erosión y agregación de sales, orificios formados por el efecto abrasivo del viento sobre la superficie (deterioro mecánico), a lo largo del tiempo se presentan biopatinas de color verde y negro en la superficie de la pared, que no son uniformes conformada por líquenes, musgos y bacterias cianofitas, Vide-la [34]. Actualmente se observan procesos de fracturas y oquedades, el trabajo de relleno de grietas de gran profundidad en la parte interna del material pétreo (deterioro físico); ha sido repuesto casi en su totalidad, sin embargo, mediante maceración del material se aprecia que su dureza, es variable en diferentes partes del cordón amurallado en 2019. Se hizo un diagnóstico empírico del grado de deterioro registrado por el lienzo amurallado en este baluarte durante 2007 al 2019 con base en el resumen de patologías de la figura 4 empleando la escala de D.Moye.

Grado de Deterioro o alteración	Denominación	Criterios de Reconocimiento
I	Sana	Roca no deteriorada. Conserva el color y el lustre en toda la masa.
II	Sana con patinas teñidas de óxidos	Las caras de las rocas están manchadas de óxidos pero el bloque unitario entre ellas mantiene el color y el lustre de la roca sana.
III	Moderadamente Deteriorada	Claramente deteriorada a través de su entorno puede identificarse el cambio de color respecto de la roca sana. El cambio de color puede ser desde simples manchas a variación de color en toda la masa, generalmente a colores típicos de óxidos de hierro, la resistencia de la roca puede variar desde muy análoga a la roca grado II a bastante más baja, pero tal que trozos de 25 cm ² de sección no pueden romperse a mano.
IV	Muy Deteriorada	Roca intensamente meteorizada, que puede desmenuzarse y romperse a mano, aunque sus elementos son perfectamente reconocibles.
V	Completamente Deteriorada	Material con aspecto de suelo, completamente descompuesto por meteorización "in-situ", pero en el cual se puede reconocer la estructura de la roca original. Los elementos constitutivos de la roca se encuentran diferenciados, aunque totalmente diferenciados

Fuente: Autores

Tabla I. Escala de Deterioro o Alteración de las Rocas (Basada en la de D.G. Moye)

Teniendo en cuenta la escala de deterioro o alteración de D.G. Moye [27] en el año 2007, ver tabla I, el grado de deterioro era III en la parte más cercana al puente peatonal, debido a que cumple con los criterios de reconocimiento como lo son: cambios de color en todo el tramo del baluarte, oquedades, algunos trozos de sección se fracturaban con la mano, en algunas partes coloraciones amarillentas y pardas rojizas de óxido de hierro, abundantes biopatinas de coloraciones verde y/o negras y resistencia mecánica variable en diferentes partes del Baluarte, del cual se pudo apreciar en el momento de la toma de muestra. En la parte céntrica del baluarte cara exterior el grado fue IV muy deteriorada con grietas, alveolización, fluorescencia y disgregación del material, que requirió

reemplazo de las piezas. Según el grado de meteorización de Deere y Patton [17], se puede decir que la roca en los años 2007-2014, se encontraba débilmente meteorizada ya que cumplía con las características tales como: pérdida en el color original por parte de la superficie, fracturas de algunos milímetros o centímetros hacia el interior de la roca, entre otros.

En el año 2016-2019 existe evidencia de reposición de piezas siendo el color más claro y su aspecto menos poroso, con una incidencia menor de patinas. Se podría concluir que el deterioro ha bajado a II sana con presencia de patinas, las cuales deben ser actualmente por el aumento de tráfico que aporta hidrocarburos, este grado está acorde con una lenta y no detenida corrosión electrolítica debida a sales de hierro, magnesio, aluminio e hidróxidos. Las mejoras en la permanencia y salud de la roca, han sido principalmente por las tareas de mantenimiento, las cuales deben ser permanentes y en lo posible extenderse a lo largo de los 14 kilómetros de fortificación.

Análisis Difracción de rayos X

Los difractogramas, figura 5a,b y c. manifiestan picos característicos de la fase calcita con alto grado de cristalización, en un sistema romboédrico hexagonal con señales en $2\theta=29^\circ, 38^\circ, 39^\circ, 40^\circ, 47,51^\circ, 48,51^\circ$, en casi la totalidad de las muestras de distintas procedencias.

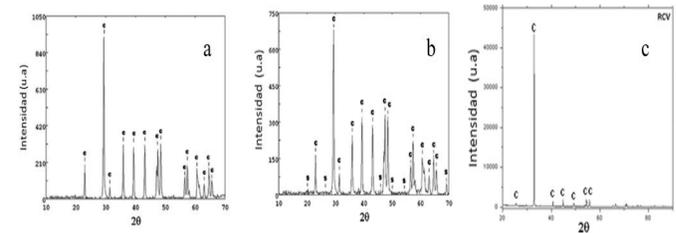


Figura 5. Difracción de rayos x. (a) roca cimienta (RC), (b) roca malecón (RM), (c) roca cicom (R) procedentes de las canteras de Turbaco-Bolívar. Fuente: Autores

Se pudieron identificar picos característicos para óxido de silicio SiO_2 con sistema primitivo hexagonal según las coordenadas $2\theta= 20,73^\circ; 26,59^\circ; 45,80^\circ; 50,10^\circ; 54,61^\circ$ y $68,20^\circ$, los cuales están reportados en JCPDS86-1630. [32]. La presencia de óxido de silicio en el material fresco está relacionado con alteración tipo skarn, la cual corresponde a la transformación de rocas carbonatadas metamorizadas (calizas y dolomíticas), a minerales tipo calcosilicados no siendo muy aptos para los procesos de restauración según descrito por Corbett [33]. Se pudo

apreciar que las muestras recolectadas en los años 2007, 2011 y 2016 mantuvieron la cantidad de calcio similar, figura 6, mientras que en las muestras de la muralla se apreció una pérdida gradual indicando procesos de disolución con pérdida de material particulado, acelerado por lixiviación y vapor de agua, figura 6.

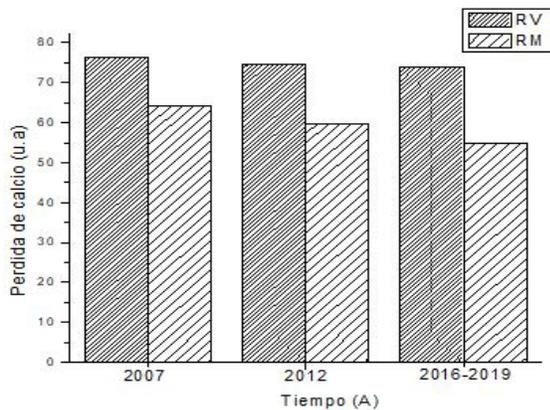


Figura 6. Histograma descalcificación versus tiempo en años. (RV) roca virgen, (RM) rocas del Baluarte de Santiago. Fuente. Autores

Los difractogramas para las muestras de piedra antigua de las Murallas (PAM)-2007, figura 7a, figura 7b-2016 y figura 7c roca actual, se apreciaron picos característicos para carbonato de calcio en la fase calcita y correspondió a un sistema cristalino romboédrico hexagonal con coordenadas 2θ con los principales picos de mayor intensidad en $2\theta=29,37^\circ$; $39,40^\circ$; $47,51^\circ$; $48,51^\circ$ (JCPDS 47-1743, 81-2027 y 86-0174). [35]. Cabe señalar que la presencia de SiO_2 es casi imperceptible con señales muy débiles en $2\theta=55^\circ$ y 68° , en el año 2007, pero que ha ido en aumento progresivo como se aprecia en la fig7b y 7c, corroborando una alteración en la roca antigua, aumentando el porcentaje en peso de SiO_2 con el aumento de los álcalis por fenómenos de cristalización de las sales, que en nuestro caso provee el entorno, presentando una disminución en el calcio, fue observado por DRX.

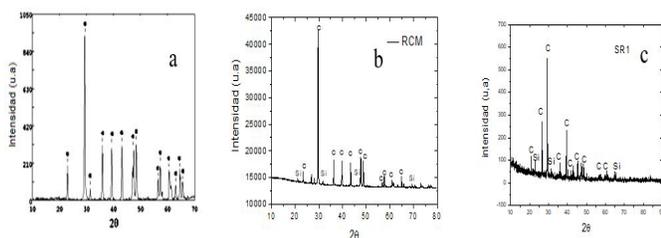


Figura 7 Difracción de rayos X. (a) roca antigua (PAM) 2007, (b) roca 2016, (c) roca actual 2019. Rocas del Baluarte de Santiago. Fuente. Autores

Se requiere explorar qué fracción del calcio entra con los aerosoles y el polvo atmosférico, para determinar la lixiviación progresiva del calcio por meteorización de las rocas cálcicas, como se ha evidenciado en cuencas costeras del Caribe en Costa Rica y Puerto Rico [37-39].

Análisis de cloruros conductividad y resistividad.

El material extraído de cantera en el mismo sitio de acopio, mostro una variación en el contenido de cloruro correspondiente a un material que ya posee corrosión, requiriéndose un mayor control de exposición a la intemperie. Es conveniente realizar este tipo de análisis a las rocas que se van a utilizar en los procesos de consolidación y reemplazo en el monumento, seleccionando el material no solo utilizando criterios mecánicos de porosidad, dureza y resistencia, como se efectúa, sino criterios químicos relacionados con la contaminación electrolítica. La atmósfera agresiva rica en cloruros en el entorno natural del monumento permite su infiltración marina, así como procesos de evaporación quedando atrapado dentro de la roca, convirtiéndolo en un factor de deterioro constante e inmodificable, que fue medido durante el 2007-2019, notándose un gran incremento y que se asume ser el responsable del alto deterioro y de las oquedades en forma cráteres en parte del Baluarte observadas en 2019, cuya concentración se halló promediando el valor en varios puntos siendo 886 mg/L , está en comparación con lo encontrado en el material pétreo del 2007 sin intemperizar de 212 mg/L , evidencia un valor cuatro veces más alto. La tabla 2 deja ver un incremento porcentual en la concentración de cloruros del 68,1%, recordando que un mayor contenido de cloruros solubles favorece los procesos de difusión iónica de las calizas, incrementando los procesos electroquímicos que inducen la corrosión pétreo. La concentración alta de cloruros también sugiere una fuerte influencia marina, la cual es necesario explorar posteriormente, puesto que la deposición de sales marinas y polvo sobre el monumento, es por deposición seca causada por los fuertes vientos alisios y brisas marinas [37,40-41].

Año	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Resistividad ($\text{M}\Omega.\text{cm}$)	Concentración de iones cloruros totales (mg/L)
2007	212	0.0047	527
2011	313	0.0032	779
2016	467	0.0021	856
2019	594	0.0017	886

Fuente. Autores

Tabla II. Valores de conductividad, resistividad electrolítica y cloruros en piedra del Baluarte de Santiago.

De otra parte, una cantidad considerable de estos cloruros pueden provenir de agua lluvia. Cabe resaltar que los valores del cloruro en los patrones de rocas sin intemperizar, tabla III, también han incrementado las concentraciones de cloro en un 94,8% con el tiempo, denotando un comienzo de deterioro, debido a su proceso de almacenamiento.

Año	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Resistividad ($\text{M}\Omega.\text{cm}$)	Concentración de iones cloruro totales (mg/L)
2007	80	0.0125	212
2011	112	0.0089	341
2016	129	0.0077	389
2019	153	0.0065	413

Fuente. Autores

Tabla III. Valores de conductividad, resistividad electrolítica y cloruros en piedra coralina arrecifal fresca.

Con la finalidad de evaluar las reacciones de intercambio iónico, entre los minerales constituyentes de la roca tipo calcita y los aportados por el medio, se realizaron curvas de las medidas de conductividad y resistividad en función de la temperatura. El fluido caliente que circuló por las muestras permitió apreciar un incremento gradual de la conductividad, figura 8, vemos que en el material fresco de piedra coralina, los valores son menores y se aprecia mayor dispersión con el aumento de la temperatura, esto debido a la naturaleza permeable y poco compacta de este material, que es fácilmente invadida por fluidos hidrotermales que pueden causar efectos de alteración.

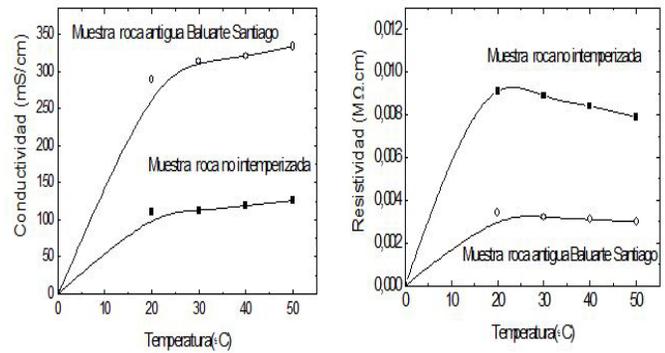


Figura 8. Medidas de conductividad (a) y resistividad (b) en función de la temperatura, para la roca antigua (PAM) y la roca no intemperizada. Fuente. Autores

En este estudio los valores de conductividad en el material antiguo frente a la temperatura, estuvieron entre $212\mu\text{S}/\text{cm}$ y $594\mu\text{S}/\text{cm}$, un contenido medio en sales si se tiene en cuenta que: según la teoría el 60-70% de este valor corresponde a sales disueltas totales, pertenecientes a iones calcio, magnesio y aluminio. Se quiso hacer el experimento con el incremento de la temperatura en función del tiempo, para simular el proceso que lleva a cabo en este clima tropical húmedo, figura 8. Pudiéndose observar el favorecimiento de la conductividad de sales en la roca de la muralla con temperatura, incremento solubilidad y pérdida de material cementante, debido a la porosidad existente. En tanto que en la roca patrón el incremento es más bajo y la porosidad más baja. Los valores de conductividad iónica para las rocas patrón, muestran una ligera contaminación iónica, producto de las condiciones de almacenamiento de las mismas, que mantienen en ambientes externos a campo abierto.

El material antiguo presentó una permeabilidad mayor y una concentración mayor de sales, que son producto de los procesos de corrosión química y contaminación atmosférica, como también se correlaciono con el mayor contenido de cloruros solubles encontrados. El aumento en el tamaño de los poros cuando el calcio disminuye, favorece el intercambio de iones, los cuales, pueden producir fracturamiento hidráulico en la roca o disolución de minerales, generando permeabilidad secundaria, avanzando así, los procesos de corrosión. Las condiciones en climas tropicales costeros, hace que la circulación de agua caliente sea en mayor volumen, por lo que con el tiempo las modificaciones mineralógicas serán más completas y deteriorantes de forma irreversible.

Los valores de resistividad medidos en los especímenes

frescos y en la roca antigua, figura 8, estuvieron entre 0.0030 MΩ-cm y 0.0091 MΩ-cm característicos de exposición a un medio agresivo y sugieren un alto riesgo de corrosión según Telford [42]. De forma general se aprecia que la temperatura, es un parámetro importante para controlar la solubilidad de determinadas sales por ejemplo el carbonato de calcio, constituyente mayoritario de los especímenes estudiados, lo que se constató midiendo el pH que reporto un valor de 8.7 en la solución a 50°C, lo que también podría asociarse con fenómenos de hidrólisis.

La dependencia que tiene la resistividad de los especímenes estudiados con la temperatura, dependió notablemente de los fluidos que hay en los poros, se aprecia que con un aumento de la temperatura se provoca una disminución de la resistividad, considerándose que las muestras estudiadas se comportan como un conductor electrolítico. Se pudo apreciar que la roca del material antiguo ha acumulado con el tiempo (3años), figura 8, una mayor proporción de poros ocupados por electrolitos que el aumento de la temperatura, facilita su solubilización y salen al medio causando un descenso en el valor de la resistividad. La alta concentración de electrolitos presentes en la roca calcítica, también es debida a la impregnación con agua salada que sufre el monumento o a la presencia de fisuras. Además, la roca se ha hecho más permeable y menos compacta, pudiendo ser invadida por un mayor número de fluidos hidrotermales, causando efectos de alteración, que con el aumento de temperatura, facilita la salida de los iones por los poros al medio produciendo resistividad baja. Para los especímenes recolectados frescos, se aprecian valores de resistividad mas altos, estando en concordancia con una menor cantidad de poros ocupados por electrolitos, en relación con el material más meteorizado, otro factor lo constituye la alteración hidrotermal que en el material, fresco resulta ser menor porque ha estado menos expuesto a la intemperie, como lo expresa Einauidi et al [43].

Los valores de resistividad en función de la temperatura, para el material fresco fueron más altos, propios de una contaminación menor por los iones, debido a que no se ha expuesto al medio de forma directa. La disminución de los valores de resistividad fue más rápida, con relación al material antiguo, dado que los poros pequeños y las estructuras compactas dificultan la movilidad iónica y aumentan la resistividad.

Conclusiones

El incremento de la concentración de cloruros en doce años en la piedra, que permanece en el Cordón amurallado Baluarte Santiago, refleja el avance del deterioro en el material pétreo de forma lenta pero consistente. Una mayor conductividad electrolítica en la roca antigua principalmente por iones magnesio, aluminio y hierro y un menor contenido de calcio en comparación con la roca coralina fresca, revalida la afirmación de la existencia de corrosión pétreo y meteorización persistente por el problema de sales. Los procesos de mantenimiento del Baluarte por los entes gubernamentales han bajado el deterioro a grado II que significa ligeramente deteriorado con limpieza de las patinas biológicas, en la escala D.Moye, lo que es favorable. Sin embargo sigue siendo notorio que la abrasión, vientos fuertes y salinidad alta producen erosión, estimada con la pérdida de calcio y niveles crecientes de cloruros.

Agradecimientos

A la vicerrectoría de investigación de la Universidad de Cartagena por el plan de sostenibilidad 2015-2018. Arbey Guzmán agradece a Unicartagena su beca matrícula para estudios de química 2017- 2018. Al proyecto 004-2016 de Geociencias -Colciencias Unicartagena. Empresas GNR SRL Analytical Instruments SySingenieria.co por la contribución en la adquisición del equipo DRX.

Referencias

- [1] J.C. Silva, M.E. Lara y L. Nana, et. al, "Tectonic and environmental factors controlling on the evolution of Oligo-Miocene shallow marine carbonate factories along a tropical SE Circum-Caribbean ", *Journal of South American Earth Sciences* vol.78, pp. 213-237, October 2017.
- [2] Blight, Wardle, & Fourie, "Geotechnical engineering for mine waste storage facilities av Geoffrey E Blight", *Inbunden Engelska*, pp.11-16,2017.

- [3] M. Selby "Hillslope materials and processes", *Oxford University Press, U.S.A.*; Edition: 2nd Revised edition, 1982.
- [4] D.G. Price, "Weathering and weathering processes", *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 28, pp.243-252, August 1995.
- [5] Th. Warscheid, J. Braams, "Biodeterioration of stone", a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 46, pp.348, December 2000
- [6] M. F. Macedo, A. Miller, A. Dionisio, et. al, "Biodiversity of cyanobacteria and green algae on monuments in the Mediterranean Basin: an overview", *Microbiology*. Vol.155, pp. 3476–3490, 2009.
- [7] C .Saiz, X. Ariño " Colonización biológica y deterioro de morteros por organismos fotótrofos, *Sevilla – España Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural Novena Reunión Avances Recientes en la Investigación sobre Patrimonio* , Marzo 2008.
- [8] C.M. Vaillant, y N. Valentin, "Principios básicos de la conservación documental y causas de su deterioro" , *Editorial del Ministerio de la Educación y Cultura Madrid, España* pp.158, 1996.
- [9] E. Cunion, C. Rinaudo, "Las murallas de Cartagena entre patrimonio, turismo y desarrollo urbano. El papel de la sociedad de mejoras públicas", *Universidad del Norte Barranquilla*, Vol. 2, pp.1-20, 2005.
- [10] J. Rocha, "Informe patológico de la estructura del lienzo de murallas y baluartes. Cartagena de Indias" *proyecto GEO Ciudades PNUMA*. 2007
- [11] A.L. Barbosa, C. Buendía, " Estudio fisicoquímico del deterioro del material pétreo estructural antiguo de las murallas de Cartagena de Indias-Colombia (Baluarte de Santiago)" *Revista Ciencias e Ingenierías al Día*. Vol.1, no.3, pp. 101. 2007
- [12] P. Elfving, I . Panas, O. Lindqvist, " Model Study of the First Steps in the Deterioration of Calcareous Stone: III. Manganese and Iron mediated sulphation of natural stone", *Applied Surface*, Vol.78, pp.373-384. August 1994
- [13] ASTM, D. Designation, " Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water" , Vol.11, pp. 1125-82, 1982.
- [14] L.K . Herrera, C. Arroyave, "Protección y prevención del biodeterioro de materiales estructurales del patrimonio cultural colombiano. Iglesia La Veracruz en Medellín". En: *Memorias de las Jornadas sobre prevención y protección del Patrimonio Cultural Iberoamericano de los efectos del biodeterioro Ambiental. Moya S.A. Medellín CYTED*, pp.155-169, 2002.
- [15] R. Segovia, " Las fortificaciones de Cartagena de Indias Estrategia e Historia. " *Bogotá: Ancora* pp.633, 2009.
- [16] D.G. Moye, " Engineering geology for the Snowy Mountain scheme", *Journal of Institution of Engineers*, Vol. 27, pp. 287-298, 1955.
- [17] P. Bryan ,B.P .Ruxton y L.Berry, " Weathering of granite and associated erosional features in Hong Kong", *Bulletin of Geological Society of America*, Vol. 68, pp.1263-1292, October 1957.
- [18] A. Anon, " The description and classification of weathered rocks for engineering purposes", *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 28, pp. 207-242, 1995.

- [19] W.R. Dearman, "Weathering classification in the characterization of rock for engineering purposes in British practice", *Bulletin of International Association of Engineering Geology*, Vol. 9, pp.33-42, 1974
- [20] ISRM, In: Brown, E.T. (Ed.), *Rock Characterization, Testing and Monitoring ISRM Suggested Methods*, Pergamon Press. Oxford, pp.211,1981
- [21] A. Anon, "The logging of rock cores for engineering purposes ", Engineering Group Working Party Report. *Quarterly Journal of Engineering Geology* 3, pp.1-24,1970
- [22] P.G. Fookes, A.B. Hawkins, "Limestone weathering: its engineering significance and a proposed classification scheme", *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 21, pp. 7-31,1988.
- [23] D. U. Deere, F. D. Patton, "Slope stability in residual soils, Fourth Panam"Conf. SMFE, San Juan, Puerto Rico, Vol. 1, pp.87-170,1971.
- [24] B. Lope, J. Barrios, V. Flores, et al " Materiales de construcción", Vol. 45, n° 237, pp.37-52. 1995.
- [25] O. Sengul, T. Illica, y H. Yildirim, , " Effect of cement type on the resistance of concrete against chloride penetration", *Construction and building materials* Vol. 25, pp.1282-2010.
- [26] R.G. Wetzel "Limnology. Lake and river ecosystems" 3a. Ed. San Diego (CA): Academic Press. pp. 1006,2001.
- [27] A. Samudio, " Caminando por Cartagena: Un recorrido histórico y arquitectónico", *Cartagena: Producciones Araujo y Samudio* p.30, 2005
- [28] A. Samudio, "Cartagena veintiún años después de ser declarada patrimonio mundial", *Memorias Revista Digital de Historia y Arqueología desde el Caribe*, Vol.3, pp.1 – 12, 2006.
- [29] L.A. Useche, "Estudio de Morteros y Pañetes Antiguos para la conservación de monumentos históricos" Tesis para la obtención del título de Master en Ciencias Químicas), *Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Química. Bogotá*,1993.
- [30] I.C.E Valencia, B.A Hernández. "Muestreo de suelos preparación de muestras y guía de campo". 1a. ed. *Universidad Autónoma de México*. p 111, 2002
- [30] L Espinosa, G. Carrillo, "Propiedades geofísicas de rocas y suelos calcáreos", *Mediciones de laboratorio en especímenes pequeños, Ingeniería*, Vol.6-2, pp. 23-32,2002.
- [31] K. B Krauskopf. "Introduction to Geochemistry". *McGraw-Hill Book Company* 176, pp.518-527,1967.
- [32] L. Minarik, K. Absolon, Z. Kollnerova, M. Klecka. "Chemical change of granite during its weathering". In: Augustithis, S. S. (ed), *Leaching and Diffusion in Rocks and Their Weathering Products. Theophrastus Publications. S. A. Athens*, 293-306 pp. 1983.
- [33] "La caliza en Colombia Geología, recursos, calidad y potencial" Publicaciones Geológicas Especiales • *Servicio Geológico Colombiano* Número 31, 2012

- [34] H.A. Videla, “Procesos de biodeterioro, biocorrosión e intemperismo: Deterioro del Patrimonio Cultural, similitudes y diferencias. En: Memorias de las Jornadas sobre Prevención y Protección del Patrimonio Cultural Iberoamericano de los Efectos del Biodeterioro Ambiental”, Ed. H.A. Videla, RT XV-E CYTED Cartagena, pp. 25-34, 2003.
- [35] JCPDS -International. “Centre for diffraction data a través del software PCPDFWIN version 2.02”, 2002.
- [36] G.J. Corbett, y T.M. Leach, “Southwest Pacific rim gold-copper systems: structure, alteration, and mineralization”, *Society of Economic Geologist, Special Publication*, Vol. 6, pp.1-75 y 237,1998
- [37] T. Heartsill-Scalley, F.N. Scatena, C. Estrada, W.H. McDowell ,A.E. Lugo “Disturbance and longterm patterns of rainfall and throughfall nutrient fluxes in a subtropical wet forest in Puerto Rico”, *Journal of Hydrology*, Vol. 333, pp. 472-485,2007.
- [38] T.J. Eklund, W. McDowell, C.M. Pringle, “Seasonal patterns in tropical precipitation chemistry: La Selva, Costa Rica”, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, pp.3903-3910,1997.
- [39] W.H. McDowell, C. Ginés, C.E.Asbury, et.al, “Influence of sea salt aerosols and long range transport on precipitation chemistry at El Verde, Puerto Rico”, *Atmospheric Environment*. Vol. 24A, pp. 2813-2821,1990.
- [40] J . Cavelier, M. Jaramillo y D. Solis, “Water balance and nutrient inputs in bulk precipitation in tropical montane cloud forest in Panama”, *Journal of Hydrology*, Vol. 193, pp.83-96,1997.
- [41] C. E. Asbury , W. H McDowell . R. Trinidad-Pizarro , S Berrios Solute deposition from cloud water to the canopy of a Puerto Rican montane forest. *Atmos. Environ.*,Vol. 28,pp. 1773–1780,1994
- [42] V.M. Telford, L.P. Geldart, y R. E. Sheriff, “Applied Geophysics Cambridge” *University Press*, Vol. 283-293, No. 8, pp. 522-576,1990.
- [43] M.T. Einaudi, L.D. Meinert, y R.J. Newberry, “Skarn Deposits”, *Economic Geology, 75th Anniversary* Vol. 7, pp. 317-391,1981.