

Análisis no destructivo e *in situ* de minerales y pigmentos en cuevas mediante espectroscopia Raman

Fernando Gázquez⁽¹⁾, Fernando Rull⁽²⁾, José-María Calaforra⁽³⁾, Emilio Guirado⁽³⁾, Aurelio Sanz⁽²⁾, Jesús Medina⁽²⁾, Carmen de las Heras⁽⁴⁾, Alfredo Prada⁽⁴⁾ y José Antonio Lasheras⁽⁴⁾

(1) Department of Earth Sciences. Cambridge University. Downing Street, Cambridge, Cambridgeshire, CB2 3EQ, United Kingdom (fg331@cam.ac.uk)

(2) Unidad Asociada UVA-CSIC (ERICA) al Centro de Astrobiología, Universidad de Valladolid, Parque Tecnológico Boecillo, 47151, Valladolid (rull@fmc.uva.es; jausanz@gmail.com; medina@fmc.uva.es)

(3) Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental. Universidad de Almería Crta.Sacramento s/n, 04120 La Cañada de San Urbano, Almería, Spain (jmcalforra@ual.es)

(4) Museo de Altamira, Ministerio de Educación, Cultura y Deportes. 39330, Santillana del Mar, Cantabria (carmen.delasheras@mecc.es; alfredo.prada@mecc.es; joseantonio.lasheras@mecc.es)

RESUMEN

Los estudios mineralógicos en cavidades han requerido tradicionalmente de una fase de toma de muestras para su posterior análisis en laboratorio. La recolección de materiales puede dar lugar en muchos casos a impactos irreversibles e incompatibles con la conservación del patrimonio subterráneo, tanto geológico como arqueológico. Los daños provocados por los muestreos son incluso mayores a la hora de estudiar pinturas rupestres que presentan valores culturales e históricos añadidos. En el presente trabajo se exploran las capacidades técnicas de la espectroscopia Raman portátil para el estudio de minerales y pigmentos en dos cavidades españolas emblemáticas como son las cuevas de El Soplao y Altamira. Esta técnica ha permitido estudiar *in situ* y de forma no destructiva la mineralogía de algunos espeleotemas peculiares de la Cueva de El Soplao. Se han detectado principalmente minerales carbonáticos, entre los que destaca por su abundancia el aragonito. También se han identificado otros minerales menos comunes, como es el caso de la hidromagnesita, y se han estudiado las características mineralógicas de los depósitos ferromangánicos recientemente descubiertos en esta cavidad. En el caso de la Cueva de Altamira, se presentan algunos resultados preliminares de los análisis Raman llevados a cabo sobre varios de los elementos pictóricos más relevantes de la Sala de los Polícromos. Estos resultados revelan principalmente la presencia de hematites, responsable de la coloración rojiza de las pinturas. El potencial de la espectroscopia Raman como una técnica compatible con la conservación es especialmente significativo en este caso, ya que los análisis no requirieron de contacto físico con las pinturas. La espectroscopia Raman se perfila como una alternativa al muestreo y recogida de materiales en cuevas en el ámbito del estudio de minerales y pigmentos.

Palabras clave: espectroscopia Raman, Raman portátil, minerales de cuevas, El Soplao, Altamira, arte rupestre.

In situ non-destructive analysis on paintings and cave minerals using Raman spectroscopy

ABSTRACT

Mineralogical studies in caves have usually required a first stage of sampling before analysis in laboratory. In fact, mineral gathering in caves can provoke irreparable damages. In the case of cave paintings, the threat of deterioration due to sampling is even more evident, given their cultural and historical value. Here, we explore the capability of portable Raman spectroscopy for the analysis of cave minerals and pigments in two emblematic Spanish caves, such as El Soplao Cave and Altamira Cave. This technique had enabled *in situ* and non-destructive

analysis of peculiar speleothems in El Soplao Cave. Carbonate is the first mineral group in abundance, where calcite and aragonite are the most common minerals. In addition, other unusual minerals have been detected, such as hydromagnesite, as well as ferromanganese oxides in the black biogenic deposits recently discovered in this cave. Regarding Altamira Cave, we present here some preliminary results of the in situ Raman analyses performed on several pictorial features in the renowned "Painting Hall". Hematite is the most abundant mineral, providing their characteristic ochre-reddish to the Altamira's bison and deer. The potential of Raman spectroscopy as an analytical technique compatible with cave preservations is particular remarkable in this case, since the analysis did not require of physical contact between the Raman head and the paintings. In summary, Raman spectroscopy emerges as an alternative methodology to the traditional sampling and gathering of material in caves.

Keywords: Raman spectroscopy, portable Raman, cave mineral, El Soplao Cave, Altamira Cave, rock art.

INTRODUCCIÓN

El muestreo de espeleotemas con fines científicos puede generar graves problemas de conservación en cuevas. La recolección de espeleotemas para estudios mineralógicos y paleoclimáticos implica en muchas ocasiones la toma de muestras físicas que resta valor natural y estético a las cavidades (Forti, 2007). En el mejor de los casos, las piezas extraídas para su posterior análisis en laboratorio proceden de zonas poco visibles para el visitante, sin embargo, esto no disminuye el impacto sobre el medio subterráneo. En algunos casos puntuales, se han utilizado técnicas mecánicas para la extracción de testigos de espeleotemas con el fin de estudiar sus características mineralógicas y geoquímicas (Pagliara et al., 2010; Spötl and Matthey, 2012).

Los análisis no destructivos e *in situ* representan una alternativa a la toma de muestras en cuevas, especialmente en el caso de cavidades turísticas o con especial valor estético o patrimonial. Sin embargo, los análisis desarrollados en el interior de cavidades han sido muy escasos hasta la fecha, debido principalmente a que la mayoría de los equipos analíticos son pesados, muy delicados y difíciles de introducir en cuevas. Recientemente, se han realizado varios estudios centrados en el análisis *in situ* de pigmentos en pinturas rupestres de cuevas mediante el uso de micro-fluorescencia de rayos X (Roldan et al., 2010; Beck et al., 2013; entre otros). Esta técnica permite conocer la composición elemental de materiales, sin embargo, no aporta información sobre la mineralogía de los compuestos. Las técnicas mineralógicas portátiles también han empezado a ser utilizadas recientemente en el marco de campañas de muestreo geológico (Rull et al., 2009) y en estudios de obras de arte (Medina et al., 2013), aunque su aplicación al análisis de minerales o pigmentos en cavidades ha sido muy limitada (Lahlil et al., 2012; Beck et al., 2013; Gázquez et al., 2014a). De las técnicas utilizadas hasta la fecha para este fin, la espectroscopia Raman es la que mejores resultados ha proporcionado debido a su gran versatilidad para la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, su carácter no destructivo y su gran portabilidad.

Esta técnica espectroscópica está basada en la interacción de un haz de luz con la nube de electrones de los átomos de una molécula. Por lo general, la muestra se ilumina con un rayo láser, la luz emitida por este punto se recoge con una lente y es enviada a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser debidas a la dispersión elástica de Rayleigh son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector o CCD. De este modo se obtiene información vibracional que es característica de cada enlace químico, y por consiguiente de cada compuesto (Skoog et al., 2008). Aunque como se ha comentado anteriormente, su aplicación en cuevas ha sido bastante limitada hasta la fecha, la espectroscopia Raman sí ha sido utilizada con éxito en laboratorio para la identificación de minerales de cuevas (Gázquez et al., 2012a; 2013, 2014b, entre otros). Al tratarse de una técnica que no produce daños sobre los materiales analizados, su aplicación al estudio de elementos con alto valor geológico o patrimonial está especialmente indicada.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio mineralógico *in situ* mediante espectroscopia Raman en dos cavidades españolas emblemáticas como son la cueva de El Soplao y Altamira. En el caso de la Cueva de El Soplao, su principal atractivo radica en la gran variedad de espeleotemas y caprichosas formas subterráneas

que alberga, cuya mineralogía no había sido estudiada en detalle hasta la fecha. En cuanto a la Cueva de Altamira, las pinturas rupestres que aparecen especialmente en el techo de la Sala de los Polícromos presentan además el valor adicional de ser consideradas la principal manifestación pictórica del Paleolítico Superior en España.

DESCRIPCIÓN DE LAS CUEVAS

Cueva de El Soplao

La Cueva de El Soplao se ubica a 540 m s.n.m. en la Sierra de Arnero que a su vez se encuentra enmarcada en la Sierra del Escudo de Cabuérniga (Cantabria, Norte de España). La cavidad se desarrolla en una unidad de carbonatos marinos de plataforma continental somera (Unidad de La Florida), de edad Aptiense. Además, la región tiene un tradicional interés metalogenético, puesto que las unidades carbonatadas que se estudian presentan grandes parches de dolomitización en los que se alojan importantes yacimientos minerales de plomo y zinc en la mina de La Florida y la propia cueva (Quesada et al., 2005). En el entorno de esta cavidad se ha descubierto recientemente un yacimiento de ámbar cretácico que presenta abundantes bioinclusiones (Najarro et al., 2009).

La Cueva de El Soplao, está abierta al público desde 2005 y es una de las cavidades turísticas españolas más estudiadas desde el punto de vista científico. Espectaculares conjuntos de excéntricas y antoditas, así como estalagmitas y estalactitas de enormes dimensiones son los elementos estéticos más relevantes de esta cavidad que recibe más de 200.000 visitantes anualmente. Estudios recientes sugieren que la cueva estuvo afectada por inundaciones periódicas en el pasado que introdujeron sedimentos detríticos (Gázquez et al., 2014c) y que algunas de estas etapas estuvieron ligadas a la génesis de los depósitos ferromanganesicos de origen bacteriano descubiertos recientemente en su interior (Rossi et al., 2010; Gázquez et al., 2011). Los espeleotemas ambarinos (Gázquez et al., 2012a) y los depósitos de *moonmilk* de la Galería de El Bosque (Gázquez et al., 2012b; 2014b) también han sido estudiados en varios trabajos científicos recientes.

Cueva de Altamira

La Cueva de Altamira se encuentra en la localidad de Santillana del Mar (Cantabria, Norte de España). Esta cavidad permaneció ocupada por el hombre del Paleolítico superior durante un periodo de más de 22.000 años (Lasheras et al. 2012) y que podría extenderse hasta 36.500 años antes del presente (Pike et al., 2012), dejando un rico legado de pinturas rupestres, grabados y piezas arqueológicas, que incluyen útiles de caza y de cocina, además de restos de pigmentos y otros utensilios pictóricos. El hallazgo de pigmentos en el yacimiento arqueológico fue uno de los argumentos esgrimidos por Marcelino Sanz de Sautuola en 1880 para relacionar las pinturas con la ocupación prehistórica de la cueva. El arte rupestre se distribuye por la práctica totalidad del espacio subterráneo, especialmente en la Sala de los Polícromos, considerada la "Capilla Sixtina" del arte Paleolítico. En esta sala destacan las representaciones de bisontes de trazado naturalista, grabados y signos claviformes, combinando distintas tonalidades de rojos, amarillos, marrones, negro, y en algunos casos colores violáceos (Cabrera, 1980), que se han relacionado con los pigmentos encontrados en el yacimiento arqueológico de la cueva (Rull et al., 2002; 2014).

METODOLOGÍA RAMAN

Los análisis mineralógicos mediante espectroscopia Raman *in situ* se llevaron a cabo con un láser BWTEK BRM-OEM-785 (785 nm) acoplado a un espectrómetro BWTEK Prime T BTC661E-785CUST, adaptado para trabajar en condiciones de campo (Figura 1). El cabezal Raman BWTEK BAC100-785E estuvo conectado al espectrómetro mediante una fibra óptica de 200 μm de diámetro, y al láser con una de 105 μm . Todas las piezas de este ensamblaje se transportan en el interior de una maleta, incluido las baterías que alimentan al sistema y que le proporcionan una autonomía de hasta 5 horas de trabajo.

El cabezal Raman se sujetó sobre un trípode para dotar al instrumento de mayor estabilidad, permitiendo analizar puntos situados en el techo, hasta a 2,5 m de altura. El tamaño de los puntos analizados fue aproxima-

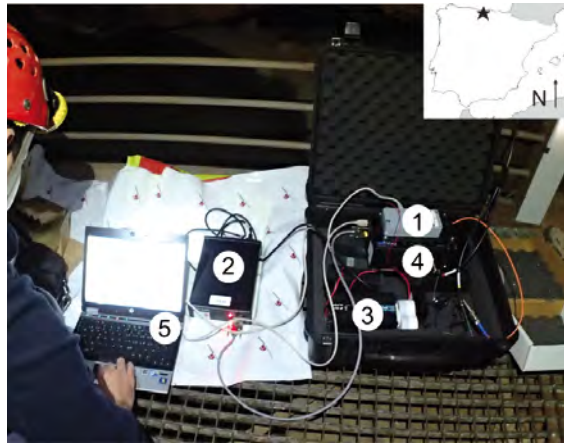


Figura 1. Equipo Raman utilizado para el análisis in situ de minerales y pigmentos en las cuevas de El Soplao y Altamira (Cantabria, norte de España). El montaje estuvo constituido por un láser (785 nm) (1), el controlador de la CCD (charge-coupled device) (2), un sistema de alimentación que utiliza baterías de litio (3), el espectrómetro (4) y un ordenador portátil (5) con el software BWTEK que permitió controlar el sistema. El láser y el espectrómetro estuvieron conectados mediante fibra óptica al cabezal Raman con el que se realizaron los análisis.

damente de $85 \mu\text{m}$ y la focalización del haz se hizo manualmente mediante tornillos micrométricos que permitieron mover el cabezal Raman en todas las direcciones y sin peligro de colisionar con las pinturas y minerales delicados. En el caso de muestras minerales menos frágiles, como es el caso de muchos espeleotemas que se pueden encontrar en El Soplao, la focalización del haz se hizo mediante un capuchón de plástico que permite mantener el cabezal a una distancia constante de la superficie analizada, permitiendo contactar con ésta y sin necesidad de utilizar trípode. Este montaje fue diseñado y ensamblado en la Unidad Asociada al Centro de Astrobiología CSIC-UVA (ERICA) de la Universidad de Valladolid.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de espeleotemas en la Cueva de El Soplao

Los análisis Raman en la Cueva de El Soplao se llevaron a cabo sobre espeleotemas con diversas morfologías y coloraciones intentando abarcar el mayor rango mineralógico posible (Figura 2). Esta técnica permitió identificar *in situ*, de forma no destructiva y sin la necesidad de tomar muestras, hasta cuatro minerales carbonáticos diferentes, así como óxidos metálicos, atendiendo a los espectros Raman obtenidos (Figura 3).

Se analizaron antoditas y excéntricas de carbonato, probablemente el elemento estético más característico de esta cavidad (Figura 2A). La mayoría de estos espeleotemas están constituidos por aragonito (CaCO_3), mientras que la calcita (CaCO_3) es menos abundante. La presencia de aragonito es común en cavidades en las que la roca caja está constituida principalmente por dolomías, como es el caso de El Soplao. La relación Mg/Ca relativamente elevada en el agua de goteo favorece la precipitación de aragonito, mientras que inhibe la formación de calcita (Frisia *et al.*, 2002). De hecho, los análisis Raman de las paredes de la cueva que constituyen la roca de caja han confirmado la presencia de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que en muchas ocasiones aparece formando costras de alteración de aspecto microcristalino (Figura 2D), probablemente generadas por procesos de condensación-corrosión.

Sobre muchas de estas costras, y directamente sobre la roca de caja se pueden observar espeleotemas tipo *moonmilk*, de aspecto globular y esponjoso (Figura 2B), en los que los análisis Raman han revelado la presencia de hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

La hidromagnesita en El Soplao aparece formando parte de depósitos de *moonmilk* sobre otros espeleotemas, así como sobre paredes en diversos puntos de la cavidad. En particular, se han observado importantes depósitos de hidromagnesita sobre estalagmitas de la Galería de El Bosque. La disposición de los depósitos de *moonmilk* no es aleatoria sino que se localizan en un lateral de las estalagmitas sobre las que se desarrollan, claramente controlado por la dirección predominante del aire en la galería. Este hecho apunta a que los flujos de aire jue-

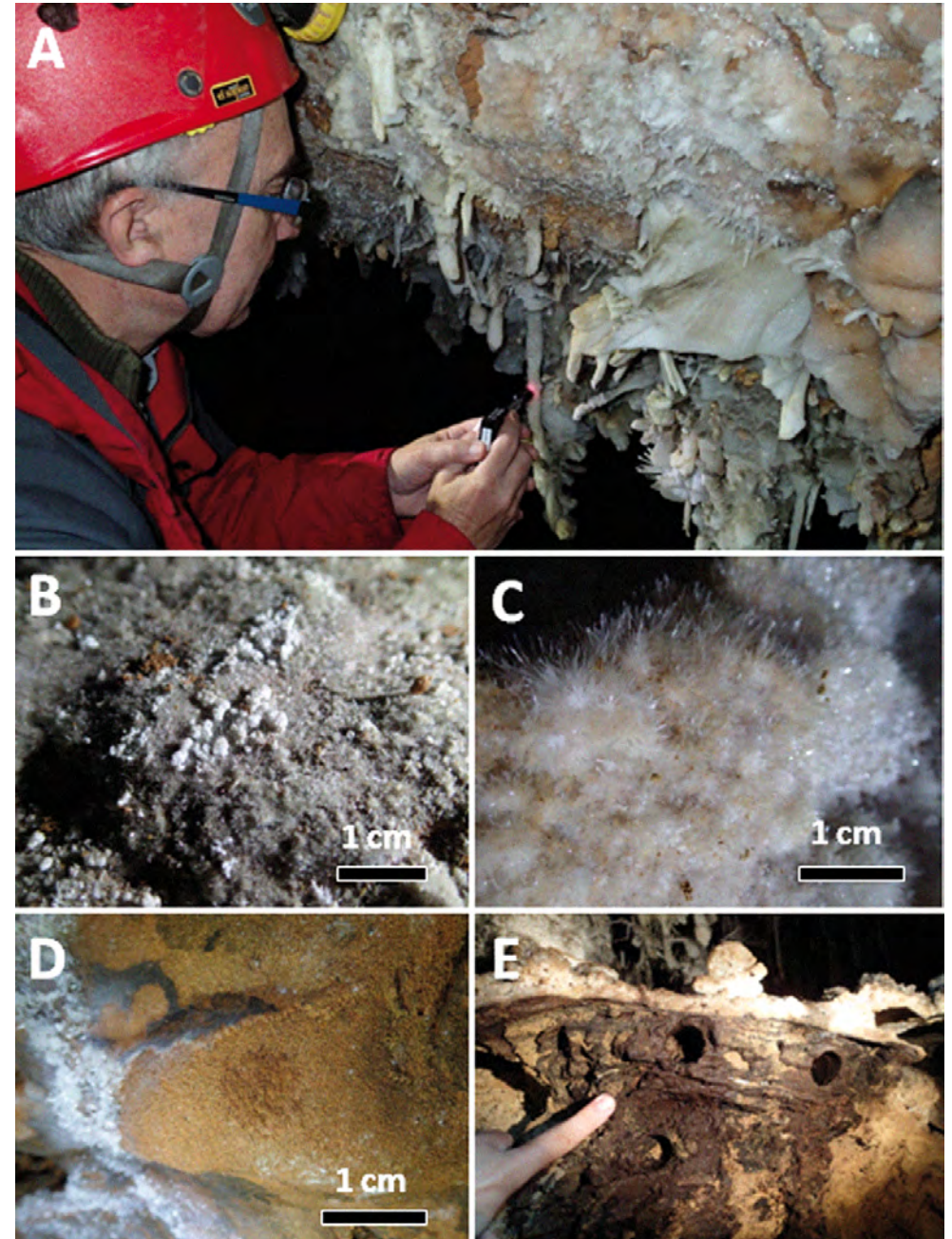


Figura 2. Análisis Raman *in situ* de espeleotemas en la Cueva de El Soplao. Se analizaron estalactitas y excéntricas carbonáticas (A), espeleotemas tipo *moonmilk* (B) y acículas de aragonito tipo *frostwork* (C) en la Galería Gorda y en la Sala de la Ópera. Además se llevaron a cabo análisis Raman sobre costras carbonáticas y materiales de alteración de la roca de caja original (D), así como sobre los depósitos ferromanganesicos (E) estudiados previamente por Rossi *et al.* (2010) y Gázquez *et al.* (2011) en las Galerías del Campamento y de los Italianos.

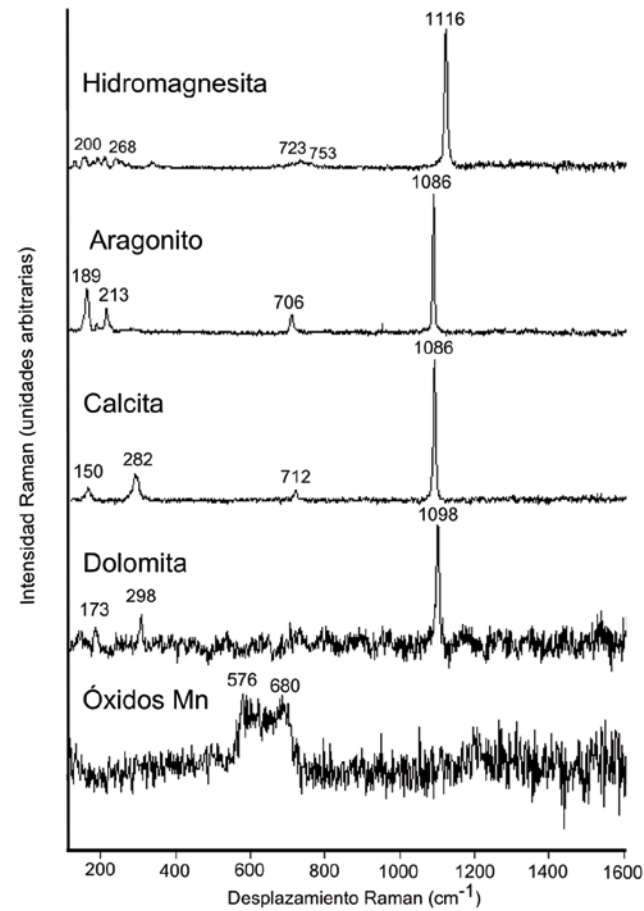


Figura 3. Resultados mineralógicos de los espeleotemas analizados mediante espectroscopia Raman en la Cueva de El Soplao. Se detectaron carbonatos de calcio (aragonito y calcita) en excéntricas, estalactitas (Figura 2A) y frostwork (Figura 2C) y carbonatos de magnesio hidratados (hidromagnesita) en depósitos de moonmilk (Figura 2B), además de dolomita, que forma parte de la roca de caja (Figura 2D). Los óxidos de manganeso aparecen en los depósitos negros de la Galería de los Italianos (Figura 2E). Por otro lado, delicadas costras constituidas por acículas de tamaño milimétrico, también denominadas frostwork, resultaron estar compuestas por aragonito (Figura 2C), cuya génesis también está ligada a los procesos de capilaridad y evaporación de agua rica en Ca y Mg que llega a la cavidad.

gan un papel fundamental durante su desarrollo y sugiere que la precipitación directa a partir de una disolución rica en Mg es la explicación plausible para la génesis de estos depósitos, especialmente cuando no se han detectado evidencias de actividad biológica en estos espeleotemas (Gázquez *et al.*, 2012b), a diferencia de otros agregados de hidromagnesita encontrados en otras cavidades, entre ellas Altamira (Cañaveras *et al.*, 1999).

Los famosos depósitos ferromanganesicos de El Soplao (Figura 2E) también han sido estudiados mediante espectroscopia Raman, que ha detectado la presencia de birnesita ($[A_yMnO_{2-y} \cdot z(H_2O)]$), donde A representa un catión interlamilar), como revelan las señales Raman en torno a 560 y 680 cm^{-1} típicas de este mineral (Miller *et al.*, 2012), y coincidiendo con análisis mineralógicos previos de estos depósitos (Gázquez *et al.*, 2011). En concreto se estudiaron los depósitos negros de aspecto biogénico de la zona denominada el "Falso Suelo", junto a la Galería de los Italianos. La presencia de costras y depósitos ferromanganesicos en la Cueva de El Soplao se observa en diversas localizaciones. Las costras se ubican sobre suelos, paredes y techos (Gázquez *et al.*, 2011) (Figura 2A).

También se han identificado depósitos de manganeso que posteriormente a su precipitación fueron cubiertos por excéntricas (de aragonito y/o calcita) mientras que otros quedaron laminados en el interior de coladas de aragonito, como las observadas en el Pasillo de los Cubos (Gázquez *et al.*, 2014c).

Análisis de pigmentos en la Cueva de Altamira

Los análisis Raman preliminares llevados a cabo en la Sala de los Polícromos de Altamira estuvieron centrados principalmente en el estudio de los trazados con tonos rojizos y ocre (Figura 4). Tres tipos de elementos con coloración rojiza fueron analizados: los bisontes de la zona cercana a la entrada de la sala, los símbolos claviformes que aparecen en la zona central, y la gran cierva que aparece en el fondo de la sala. Estos análisis han permitido identificar hematites (Fe_2O_3) como compuesto principal.

Los espectros Raman presentan señales a 228, 298 y 413 cm^{-1} , típica de la hematites (Figura 5). En la mayoría de los espectros también aparecen señales intensas y finas a 1087 y 150 cm^{-1} , que indican la presencia de calcita, así como en algunos casos, bandas menos intensas a 713 cm^{-1} y 282 cm^{-1} , también típicas de este mineral. La calcita que aparece en las pinturas podría deberse a la precipitación de concreciones carbonáticas más recientes que las pinturas (Pike *et al.*, 2012), cuya formación pudo estar mediada en muchos casos por microorganismos como sugieren trabajos previos sobre biomineralizaciones en esta cavidad (Cuezva *et al.*, 2009), o simplemente a señales Raman procedentes de la roca de caja de la cueva que sirve de soporte a las pinturas. La presencia de agua sobre las pinturas pudo reducir la señal Raman recogida en muchos casos, haciendo difícil o imposible la identificación de pigmentos en algunos de los puntos analizados. Esto se debió principalmente al uso del láser de 785 nm, y a que el agua absorbe parte de la energía del láser en esta longitud de onda. El uso de láseres con longitud de onda diferente podría disminuir estas interferencias y producir espectros Raman de mayor calidad.

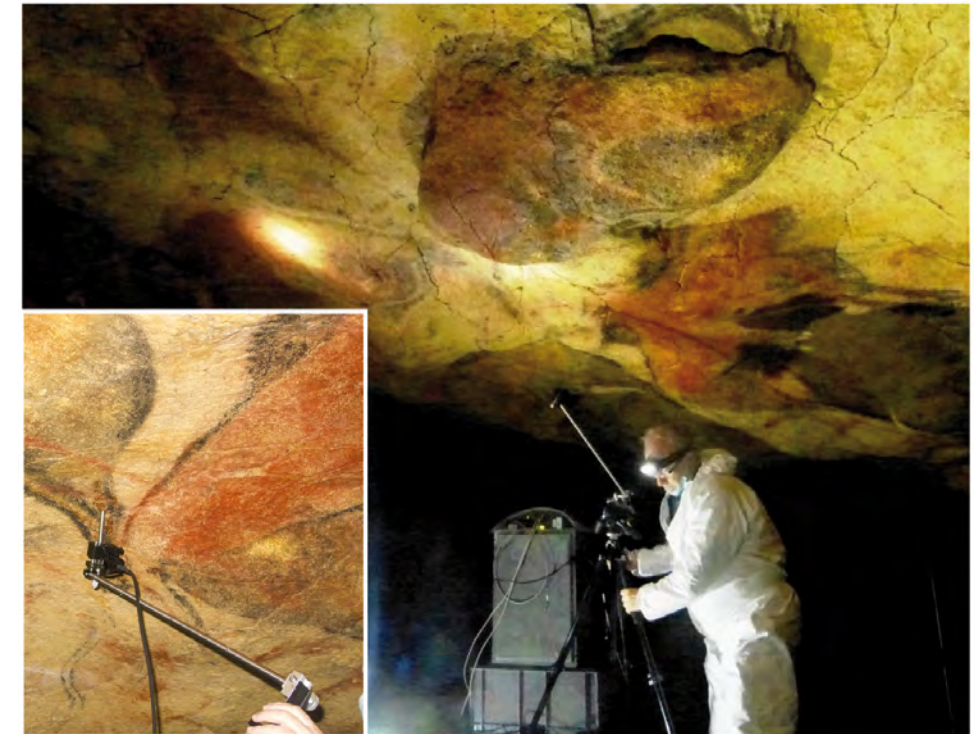


Figura 4. Análisis Raman in situ de pigmentos en la Sala de los Polícromos de la Cueva de Altamira. Se analizaron trazados de distintas tonalidades, entre los que destacan las coloraciones rojizas en los bisontes y ciervos, así como en símbolos claviformes.

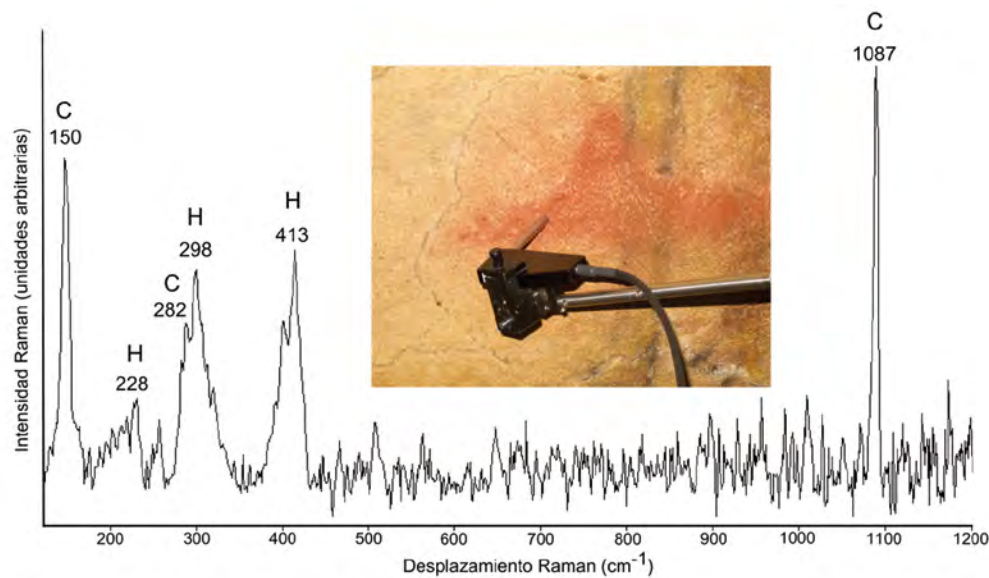


Figura 5. Resultados preliminares de los pigmentos analizados en el techo de la Sala de los Polícromos de la Cueva de Altamira. Se ha detectado hematitas (H), y calcita (C) que podría proceder de concreciones carbonáticas superpuestas más recientes o más probablemente del propio substrato que constituye el soporte de las pinturas. La presencia de hematitas como mineral principal en los trazos de coloración rojiza que forman los bisontes, la gran cierva y los símbolos claviformes de la Sala de los Polícromos coincide con los análisis previos de catas tomadas del techo por Cabrera (1980), así como con los resultados obtenidos de los pigmentos y piezas arqueológicas encontrados en el yacimiento de la cueva (Rull et al., 2014).

CONCLUSIONES

Los análisis de espectroscopia Raman llevados a cabo en las cuevas de El Soplao y Altamira han permitido detectar diversos minerales, de forma no destructiva y sin necesidad de tomar muestras para su posterior estudio en laboratorio. En el caso de El Soplao, algunos de sus espeleotemas con mayor valor estético y científico han sido estudiados. Los análisis sugieren que el aragonito y la calcita son los minerales más abundantes en esta cavidad, formando parte de las excéntricas que cubren sus techos y paredes. La roca de caja de la cueva está constituida por dolomita, también detectada mediante Raman. Además, se ha identificado hidromagnesita formando parte de los depósitos de *moonmilk* que se pueden encontrar en diversas zonas de la cavidad. Finalmente, se han detectado óxidos de manganeso (birnesita) en los depósitos negros biogénicos de la Galería de los Italianos.

En cuanto a los análisis preliminares de los pigmentos que forman parte de las pinturas de la Sala de los Polícromos de la Cueva de Altamira, la espectroscopia Raman ha detectado principalmente óxidos de hierro (hematitas). Nuevos análisis permitirán caracterizar el resto de pigmentos que constituyen las policromías que cubren el techo de la sala. En este caso, las ventajas del análisis *in situ* y no destructivo son aún más evidentes al tratarse de un bien cultural Patrimonio de la Humanidad. La espectroscopia Raman hace compatibles los estudios arqueológicos sobre los pigmentos utilizados en el arte rupestre de Altamira y la conservación de este vestigio arqueológico único.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto VA373A12-1 de la Junta de Castilla y León y los fondos del Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental de la Universidad de Almería. Los autores agradecen las facilidades ofrecidas por los gestores de El Soplao S.L para realizar este estudio.

REFERENCIAS

- Beck, L., Genty, D., Lahlil, S., Lebon, M., Tereygeol, F., Vignaud, C., Reiche, I., Lambert, E., Vallada, H., Kaltnecher, E., Plassard, F., Menu, M. y Paillet, P. 2013. Non-destructive portable analytical techniques for carbon *in situ* screening before sampling for dating prehistoric rock paintings. *Radiocarbon*, 55(2-3), 436-444.
- Cabrera, J. M. 1980. La conservación de la cueva de Altamira: sugerencias para un programa de trabajo. En *Altamira Symposium*, Madrid, Ministerio de Cultura. pp. 621-641.
- Cañaveras, J. C., Hoyos, M., Sánchez-Moral, S., Sanz-Rubio, E., Bedoya, J., Soler, V., Groth, I., Schumann, P., Laiz, L., Gonzalez, I. y Saiz-Jiménez, C. 1999. Microbial communities associated with hydromagnesite and needle-fiber aragonite deposits in a karstic cave (Altamira, northern Spain). *Geomicrobiology Journal*, 16, 9-25.
- Cuezva, S., Sánchez-Moral, S., Saiz-Jiménez, C. y Cañaveras, J. C. 2009. Microbial communities and associated mineral fabrics in Altamira Cave, Spain. *International Journal of Speleology*, 38, 83-92.
- Forti, P. 2007. Sampling or not? What kind of data can be extracted from a cave? Some easy rules to conduct science in-caves with minimal impact. *Focus (Universidad Inter-americana de Puerto Rico)*, VI(1-2), 45-56.
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J., McDermott F. y Selmo E. M. 2002. Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 72, 687-699.
- Gázquez, F., Calaforra, J. M. y Forti, P. 2011. Black Mn-Fe Crusts as Markers of Abrupt Palaeoenvironmental Changes in El Soplao Cave (Cantabria, Spain). *International Journal of Speleology*, 40(2), 163-169.
- Gázquez, F., Calaforra, J. M., Rull, F., Forti, P. y García-Casco, A. 2012a. Organic matter of fossil origin in the amberine speleothems from El Soplao Cave (Cantabria, Northern Spain). *International Journal of Speleology*, 41(1), 113-123.
- Gázquez, F., Calaforra, J. M. y Sanna, L. 2012b. Precipitación de *moonmilk*, un proceso natural en cavidades: revisión y nuevos casos de estudio. In: *Las cuevas turísticas como activos económicos: conservación e innovación*, Asociación Española de Cuevas Turísticas (J.J. Durán y, P.A. Robledo, Eds.), 47-60 pp.
- Gázquez, F., Rull, F., Medina, J., Calaforra, J. M., Forti, P., De Waele, J., Venegas, G. y Sanz, A. 2013. Glaucoce- rinite forming *gours* in Su Zurfuru Mine (Sardinia, Italy). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, Macla*, 17, 53-54.
- Gázquez, F., Rull, F., Calaforra, J. M., Sanz, A. y Medina, J., 2014a. *in situ* Raman spectroscopy of cave minerals: an analytical tool compatible with the conservation of subterranean heritage. *11th GeoRaman International Conference, St. Louis*. #5038.
- Gázquez, F., Rull, F., Calaforra, J. M., Venegas, G., Manrique, J. A., Sanz, A., Medina, J., Catalá-Espí, A., Sansano, A., Navarro, R., Forti, P., De Waele, J. y Martínez-Frías, J. 2014b. Caracterización mineralógica y geoquímica de minerales hidratados de ambientes subterráneos: implicaciones para la exploración planetaria. *Estudios Geológicos*, 70(2) (e009).
- Gázquez, F., Calaforra, J. M., Forti, P., Stoll, H., Ghaleb, B. y Delgado-Huertas, A. 2014c. Paleoflood events recorded by speleothems in caves. *Earth Surface Process and Landforms*. 39(10), 1345-1353.
- Lasheras, J.A., Fernández-Valdés, J. M., Montes, R., Rasines, P., Blasco, E., Soutullo, B., Heras, C. y Fatás, P. 2012. La cueva de Altamira: nuevos datos sobre su yacimiento arqueológico (sedimentología y cronología). En: *Actas de la 1ª Mesa Redonda sobre Paleolítico Superior Cantábrico*. San Román de Candamo (Asturias), *Monografías del Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de la Universidad de Cantabria*.
- Lahlil, S., Lebon, M., Beck, L., Rousselière, H., Vignaud, C., Reiche, I., Menu, M., Paillet, P. y Plassard, F. 2012. The first *in situ* micro-Raman spectroscopy analysis of prehistoric cave art of Rouffignac St-Cernin, France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 1637-1643
- Medina, J., Rull, F., Sanz, A., Sanz, C. y Gázquez, F. 2013. Estudio mineralógico del deterioro del Trasar de la Catedral de Burgos. *Revista de la Sociedad española de mineralogía (Macla)*, 17, 73-74.

- Miller, A. Z., Dionísio, A., Sequeira-Braga, M. A., Hernández-Mariné, M., Afonso, M. J., Muralha, V. S. F., Herrera, L. K., Raabe, J., Fernández-Cortés, A., Cuezva, S., Hermosin, B., Sanchez-Moral, S., Chaminé, H. y Saiz-Jiménez, C. 2012. Biogenic Mn oxide minerals coating in a subsurface granite environment. *Chemical Geology*, 222-223, 181-191.
- Najarro, M., Peñalver, E., Rosales, I., Pérez-De la fuente, R. y Daviedo-Gómez, V. 2009. Unusual concentration of Early Albian arthropod-bearing amber in the Basque-Cantabrian Basin (El Soplao, Cantabria, Northern Spain): Palaeoenvironmental and palaeobiological implications. *Geological Acta*, 7 (3), 363-387.
- Pagliara, A., De Waele, J., Forti, P., Galli, E. y Rossi, A. 2010. Speleothems and speleogenesis of the hypogenic Santa Barbara cave system (South-West Sardinia, Italy). *Acta Carsologica*, 39(3), 551-564.
- Pike, A. W. G., Hoffmann, D. L., García-Idez, M., Pettitt, P. B., Alcolea, J., Balbín, R.D., González-Saiz, C., De las Heras, C., Lasheras, J. A., Montes, R. y Zilhao, J. 2012 U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science*, 336 (6087), 1409-1413.
- Quesada, S., Robles, S. y Rosales, I. 2005. Depositional architecture and transgressive-regressive cycles within Liassic backstepping carbonates ramps in the Basque-Cantabrian Basin, N Spain. *Journal of the Geological Society of London*, 162, 531-548.
- Roldán, C., Murcia-Mascarós, S., Ferrero, J., Villaverde, V., López, E., Domingo, I., Martínez, R. y Guillem, P. M. 2010. Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art. *X-Ray Spectrometry*. 39 (3), 243-250.
- Rossi, C., Lozano, R. P., Isanta, N. y Hellstrom, J. 2010. Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria). *Geology*, 38(12), 1119-1122.
- Rull, F., Medina, J., Sansano, A., Lhomme, Th., Edwards, H. G. M. y Soler, V. 2002.: A preliminary study of archaeological materials in Altamira (Spain) cave using XRD, IR and Raman techniques. En: *5th GeoRaman, Acta Universitatis Carolinae – Geologica*, 46(1), p. 79.
- Rull, F., Klingelhöfer, G., Sansano, A., Fleischer, I., Sobrón, P., Blumers, M., Lafuente, A., Schmanke, D. y Maul, J. 2009. In-situ micro-Raman and Mössbauer spectroscopic study of evaporate minerals in Rio Tinto (Spain): applications for planetary exploration. *Conference of Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in Earth and Planetary Sciences*, 1473, 68–69.
- Rull, F., Gázquez, F., Medina, J., Sanz, A., De las Heras, C., Prada, A., Lasheras, J. A. y Calaforra, J. M. 2014. Caracterización de pigmentos utilizados en el arte rupestre de la Cueva de Altamira. *Macla. Revista Sociedad Española de Mineralogía*, 19 (en prensa).
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S.R. 2008. Espectroscopía Raman. En: *Principios de análisis instrumental (Cengage learning, México D.F.)* pp. 481-495.
- Spötl, C. y Matthey, D. 2012. Scientific drilling of speleothems – a technical note. *International Journal of Speleology*, 41, 29-34.