

CENTRO DE INVESTIGACION Y MUSEO DE ALTAMIRA  
MONOGRAFIAS  
N.º 11

# CUEVA DE ALTAMIRA

ESTUDIOS FISICO-QUIMICOS  
DE LA SALA DE POLICROMOS.  
INFLUENCIA DE LA PRESENCIA HUMANA  
Y CRITERIOS DE CONSERVACION



MINISTERIO DE CULTURA

DIRECCION GENERAL DE BELLAS ARTES Y ARCHIVOS

CENTRO DE INVESTIGACION Y MUSEO DE ALTAMIRA  
MONOGRAFIAS  
N.º 11

# CUEVA DE ALTAMIRA

ESTUDIOS FISICO-QUIMICOS  
DE LA SALA DE POLICROMOS.  
INFLUENCIA DE LA PRESENCIA HUMANA  
Y CRITERIOS DE CONSERVACION

MINISTERIO DE CULTURA

DIRECCION GENERAL DE BELLAS ARTES Y ARCHIVOS  
SUBDIRECCION GENERAL DE ARQUEOLOGIA Y ETNOGRAFIA

1.ª edición: Madrid, 1984.  
Printed in Spain. Impreso en España.  
Edita: Ministerio de Cultura, Dirección General  
de Bellas Artes y Archivos.  
Subdirección General de Arqueología y Etnología.  
Pza. del Rey, 1. 28071 Madrid. Tel.: 429 24 44.  
Distribución: San Mateo, 13. 28004 Madrid. Tel.: 448 07 73.  
I.S.B.N.: 84-7483-397-3.  
Dep. Legal: M-1664-1985.  
Imprime: Colomar, s.c.l. Tel.: 619 79 56.

## INDICE

<b>La humedad natural de la cueva de Altamira.</b> E. Villar, A. Bonet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez, J. R. Solana, J. Soto. ....	7
<b>La ventilación natural de la sala de pinturas de la cueva de Altamira. Contenido de Radon.</b> E. Villar, A. Bonet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez, L. S. Quindós, J. R. Solana, J. Soto. ....	21
<b>Estudio del equilibrio gas carbónico-agua-carbonato cálcico, en las aguas que bañan las pinturas de Altamira.</b> E. Villar, A. Bonet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez, J. R. Solana, J. Soto. ....	35
<b>Influencia de la presencia de visitantes sobre las temperaturas de la sala de policromos. Tiempos de recuperación.</b> E. Villar, A. Bonet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez, L. S. Quindós, J. R. Solana, J. Soto. ....	65
<b>Influencia de la presencia de personas en la humedad y en la concentración de anhídrido carbónico en la sala de pinturas de Altamira. Tiempos de recuperación.</b> E. Villar, A. Bonet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez, L. S. Quindós, J. R. Solana, J. Soto. ....	81
<b>Influencia de la presencia de personas sobre los procesos de deterioro de la pintura de Altamira. Criterios de conservación.</b> E. Villar, A. Bonet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez, L. S. Quindós, J. R. Solana, J. Soto. ....	95

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO  
GAS CARBONICO-AGUA-CARBONATO CALCICO  
EN LAS AGUAS QUE BAÑAN LAS PINTURAS DE ALTAMIRA**

**E. Villar, A. Benet, B. Díaz-Caneja, P. L. Fernández, I. Gutiérrez,  
L. S. Quindós, J. R. Solana, J. Soto \***

\* Departamento de Física Fundamental.  
Facultad de Ciencias.  
Universidad de Santander.

## INTRODUCCION

Las pinturas del techo de la Sala de Polícromos están constantemente bañadas por el agua de lluvia infiltrada a través de las fisuras de los 7 m. de espesor de calcarenitas estratificadas<sup>1</sup>, de ahí la importancia de conocer las características físico-químicas de esas aguas, hasta donde sea posible, para conocer su acción sobre las superficies policromadas. Los diferentes procesos de alteración superficial vienen determinados por numerosos factores, como son las oscilaciones de la temperatura del techo, que en determinadas condiciones pudieran dar lugar a desecaciones y posterior desescamación; las fluctuaciones de humedad, acompañadas de procesos de evaporación y condensación, modificando la concentración iónica del agua; las variaciones del contenido de gas carbónico en la atmósfera de la Sala, con la consiguiente disolución de este gas en el agua, o desgasificación de la misma; la intensidad variable de la ventilación y las posibles variaciones del caudal de agua entrante, es decir, los flujos de aire y de agua que tanto influyen en el campo de temperaturas, en la humedad y en la concentración del CO<sub>2</sub> de la Sala. El contacto permanente entre el agua y las superficies policromadas hace resaltar la importancia de la disolución de los pigmentos, o del soporte cálcico de las pinturas o de la precipitación de carbonatos y, en general, de la acción provocada por los agentes químicos derivados de la composición del agua, adquirida a su paso por los estratos que constituyen el techo, por los posibles agentes incorporados por contaminación o por reacciones químicas de origen biológico; y además de estos factores hay que tener en cuenta otros relativos a las condiciones en las que se pueden realizar estos procesos y a los mecanismos de interacción. Así, en un trabajo anterior<sup>2</sup> se ha estimado que el agua aflora a razón de 17 cm<sup>3</sup> por hora, aproximadamente, si consideramos que penetran 12 l. de agua mensualmente, así como que la película acuosa del techo podría tener un espesor de 50 micras, y que si se admite esta hipótesis, o que la película fuese hasta de 25 micras de espesor, la permanencia del agua en el techo, antes de gotear al suelo, está comprendida entre dieciocho y nueve días. Por otra parte, dada la textura de la superficie y la lentitud de este flujo, puede presumirse que el agua se desliza por el techo en régimen laminar.

Tanto la capa límite como el efecto pared deben jugar un papel importante, debido a que las irregularidades locales de las superficies por las que circula el agua son considerables en relación al espesor medio de las venas líquidas que se originan. Con estas hipótesis de partida, la sustitución continuada de la capa límite adherida se realizaría, en sentido vertical, por efecto del flujo entrante y de la gravedad, a razón de unas pocas micras diarias. Todo lo cual constituye un modelo hidrodinámico que a pesar de su simplicidad es indicativo de la complejidad real que pueden tener los mecanismos de difusión molecular en los procesos de disolución y emisión de gas carbónico, o de difusión iónica en los procesos de condensación y evaporación. Si a esto añadimos la importancia que de hecho tiene la composición salina del agua, su contenido en residuo sólido y, en general, sus propiedades químicas, se comprende que el tratamiento de cualquier programa relacionado con el agua que baña las pinturas es muy complejo, por lo que hay que recurrir a simplificaciones razonables.

El agua no es un líquido inerte, sino que, por el contrario, sus moléculas tienen una elevada reactividad y un gran poder de ionización, lo que origina que actúe sobre cualquier materia con la que está en contacto, con más o menos intensidad, según las características físico-químicas de la sustancia y las propiedades particulares de ese agua; es decir, de su acidez (pH), contenido y tipo de sales disueltas, materia en suspensión, etc.

Entre las propiedades fundamentales de estas aguas hemos de destacar su capacidad para la precipitación de carbonatos, para la disolución de la roca soporte y para la disolución de los pigmentos, así como su contenido en poblaciones microbianas.

El estudio realizado hasta ahora abarca los dos primeros procesos y el análisis biológico<sup>3 4</sup>. La disolución de las pinturas está actualmente en estudio<sup>5</sup>.

Objetivo principal del presente trabajo ha sido el estudio del equilibrio gas carbónico-agua-carbonato cálcico ( $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_3\text{Ca}$ ) en estas aguas, equilibrio que determina la dureza del agua, su acidez, su alcalinidad y su agresividad o incrustabilidad frente a la caliza.

Como el estudio de las propiedades del agua que baña las pinturas, en relación a su carácter agresivo o incrustante, requiere un conocimiento bastante preciso de su composición química, ha sido necesario recurrir a la realización de constantes análisis químicos a través de continuas campañas de recogida del agua procedentes de diferentes puntos de goteo de la Cueva. Los análisis químicos han sido realizados en nuestro Departamento, por el propio equipo investigador, para lo cual se han puesto a punto los métodos de análisis adecuados.

Por último queremos subrayar que teniendo en cuenta el interés que, desde todos los puntos de vista, tenía la posibilidad de una apertura pública de la Cueva, hemos dado carácter prioritario al estudio del equilibrio  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_3\text{Ca}$ , dada la enorme influencia que puede tener la presencia de personas en la Sala de Pinturas sobre los procesos que determinan la disolución o la precipitación de carbonatos, debido a la emisión del vapor de agua y del anhídrido carbónico procedentes del metabolismo humano, mientras que la presencia de visitantes en la Sala apenas influye en otros procesos, como, por ejemplo, la disolución de los pigmentos.

En otros trabajos<sup>6, 7</sup> presentamos los resultados obtenidos del estudio que hemos realizado sobre la influencia del número de visitantes y del tiempo de permanencia en la concentración del anhídrido carbónico, en la humedad y en el campo de temperaturas de la Sala, así como sobre las alteraciones que por este hecho experimentan las propiedades del agua que impregna las pinturas, analizando también los tiempos de recuperación.

## ANALISIS QUIMICOS DEL AGUA: RESULTADOS

En una publicación anterior<sup>8</sup> describíamos cómo recogíamos, en probetas graduadas y numeradas, las muestras de agua procedentes de diferentes puntos de goteo del interior de la Cueva. Nueve de estos puntos, los designados por los números 1, 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13 y 14, se hallaban situados en el interior de la Sala de Polícromos, y el número 15 se eligió en la zona de la Cueva llamada 2.º Ramal.

La recogida de aguas se ha venido realizando una vez por semana con excepción de los puntos 1, 4 y 12, que por su escaso caudal se recogía el agua cada quince días. En las figuras 1 y 2 se muestran los caudales correspondientes a cada punto desde mayo del 80 a febrero del 82. Los puntos de goteo 2 y 11 son de caudal variable a lo largo del año, aportando respectivamente el 40 y el 14 por 100 del caudal total que se recoge en la Sala; cada uno de los restantes puntos presenta un caudal prácticamente constante durante todo el año; el caudal del punto 15, fuera de la Sala, rebasaba, en la mayor parte de las ocasiones, los bordes del gran recipiente que se había situado debajo. De cualquier modo, la constancia del caudal de la mayor parte de los puntos de goteo del interior de la Sala; las pequeñas fluctuaciones del caudal de los puntos 2 y 11 y el no haber podido establecer ninguna correspondencia evidente con la pluviometría exterior, parecen indicar que, en general, el proceso de infiltración es muy lento, lo cual debe repercutir en la composición química del agua de cada uno de los puntos de goteo. Por el contrario, el gran caudal variable del punto 15, fuera de la Sala, responde rápidamente a la pluviometría exterior. En la figura 3 se muestra la pluviometría de Altamira durante la misma época; la zona rayada nos indica la intensidad de la evapotranspiración.

Los análisis sistemáticos del agua, procedentes de cada una de las goteras interiores de la Sala, se han comparado con los resultados de los análisis del agua del punto 15, situado fuera de la Sala, y con los resultados de una serie de análisis esporádicos de muestras del agua de lluvia de Altamira.

La distinta composición de las muestras de agua recogidas ha permitido clasificarlas en cuatro grupos:

**Grupo 0:** Agua de lluvia de Altamira.

**Grupo 1:** Agua de los puntos 2, 5 y 11, que, excepto el 5, son los de mayor caudal y más variable.

**Grupo 2:** Agua de los puntos 1, 3, 4, 12, 13 y 14, todos de pequeño caudal constante.

**Grupo 3:** Agua del punto 15, exterior a la Sala, de gran caudal, que responde a las variaciones pluviométricas.

Una vez medida la alcalinidad y la temperatura de las muestras de agua recogidas en las probetas, se procedía a su embotellamiento, cuidando de que apenas existiese aire en los frascos, que, perfectamente numerados, se transportaban al Departamento de Física Fundamental para su análisis.

A continuación exponemos los análisis realizados, los métodos utilizados y los resultados obtenidos para cada grupo.

### Medida del pH

La medida de la alcalinidad de las diferentes muestras de agua se realiza en el mismo Laboratorio de Altamira, utilizando un pH-metro WTW, modelo DIGI 88, y un electrodo de vidrio tipo E-50, que proporciona medidas con errores de 0,01 unidades. El instrumento se calibra antes de cada serie de medidas haciendo uso de dos soluciones tampón patrones, de valores de pH de  $6,90 \pm 0,05$  y de  $9,30 \pm 0,05$ , respectivamente.

De las medidas esporádicas realizadas con muestras de agua de lluvia recogida en Altamira se concluye que son claramente ácidas, con un pH medio de  $6,56 \pm 0,05$  (25 muestras).



En cambio, de las medidas sistemáticas realizadas con el agua de las goteras de la Sala se observa que las aguas que bañan las pinturas son constantemente alcalinas.

El punto 15, a pesar de su respuesta rápida a las variaciones pluviométricas exteriores, también presenta aguas de carácter alcalino.

Las variaciones del pH medio mensual, para cada uno de los diferentes puntos de goteo, se representan en las figuras 4, 5, 6 y 7.

### **Materia orgánica**

Se han realizado análisis del contenido de materia orgánica en los tres grupos de muestras de agua. El método utilizado<sup>9</sup> ha consistido en medir, en medio ácido, la cantidad de oxígeno consumido para la reducción del permanganato potásico por las materias orgánicas de origen vegetal y animal contenidas en la muestra. En el ensayo se hace uso de la sal de Mohr para decolorar.

El resultado de todos los ensayos realizados ha sido que ninguno de los cuatro grupos de muestras presenta indicios de materia orgánica.

### **Nitritos**

Se ha hecho uso del reactivo de Zambelli<sup>10</sup> y de amoníaco concentrado, que en presencia de nitritos da un complejo de color amarillo cuya intensidad es proporcional a la concentración del ion  $\text{NO}_2^-$ . Posteriormente se mide la absorbancia en un espectrofotómetro para una longitud de onda de 435 nm. La concentración de nitritos se conoce después de haber construido una curva de calibrado midiendo las absorbancias de disoluciones de concentración conocida.

El resultado de estos análisis con tres tipos de muestras ha sido siempre negativo, y tampoco se encontraron nitritos en las aguas de lluvia de Altamira.

### **Amoníaco**

Los análisis del contenido del radical  $\text{NH}_4^+$  se realizaron con el método de Nessler<sup>9</sup>, tamponando las muestras a  $\text{pH} = 7,4$ , para inhibir la hidrólisis de compuestos orgánicos nitrogenados, destilando con un Kjeldahl sobre una solución de ácido bórico, para determinar la concentración por espectrofotometría, después de agregarle reactivo Nessler. La absorbancia se mide para una longitud de onda de 425 nm, después de construir la adecuada curva de calibrado. En ninguna de las muestras de agua de los grupos 1, 2 y 3 se ha detectado nunca la presencia de ion amonio, tampoco se han encontrado valores significativos en las muestras del grupo O.

### **Dureza, $[\text{Ca}^{2+}]$ y $[\text{Mg}^{2+}]$**

La dureza de las aguas recogidas se ha medido por dos métodos diferentes<sup>9</sup>, uno directo y otro en el que se obtiene después de determinar  $[\text{Ca}^{2+}]$  y  $[\text{Mg}^{2+}]$ .

El primer método es por complexometría. Los elementos alcalinotérreos presentes en el agua forman un complejo de tipo quelato con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA), con la que se valora la muestra, en caliente, en presencia de indicador negro de eriocromo. El viraje total de color rojo al azul-verdoso indica la desaparición de iones libres de calcio y magnesio. El método suministra la dureza total.

El segundo método utilizado está basado en el mismo principio que el anterior, sólo que en este caso se utilizan dos indicadores: una solución de azul de eriocromo en medio alcalino, que cuando vira al violeta nos suministra la concentración del ion calcio, y des-

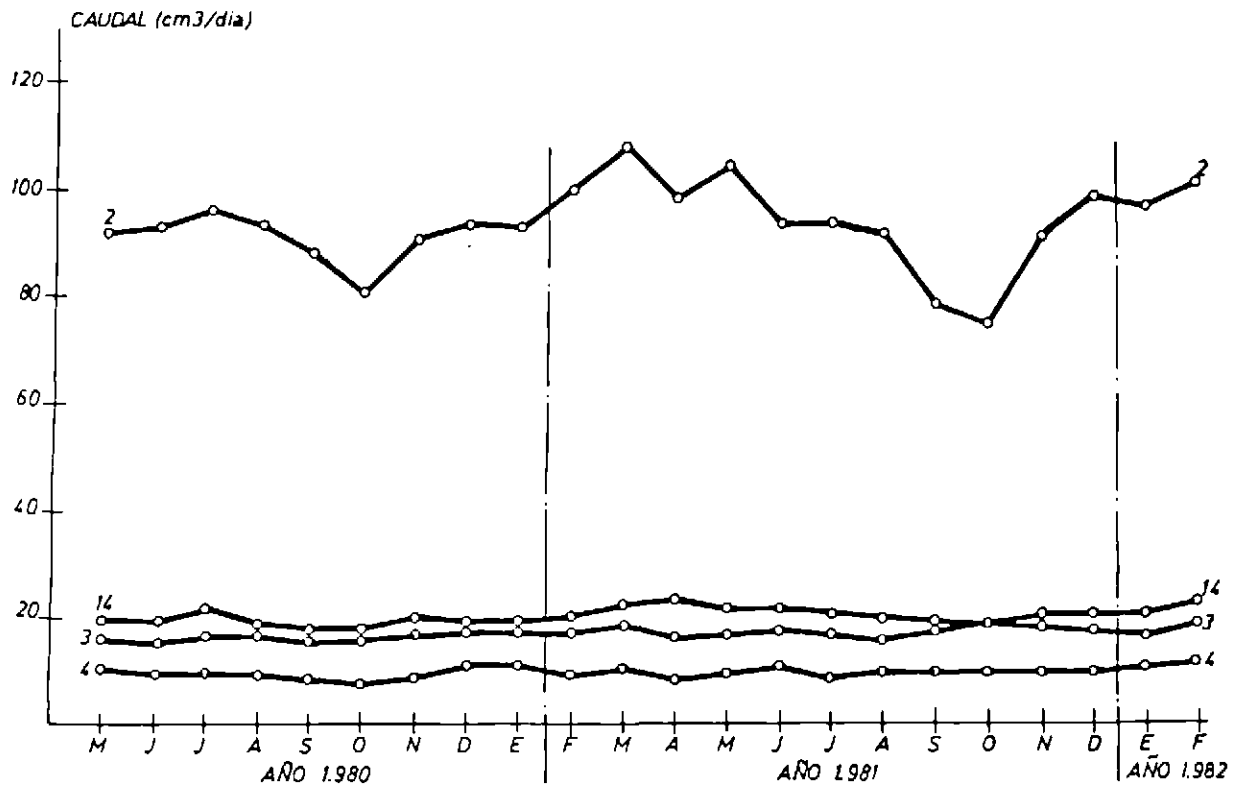


Fig. 1.—Caudal medio diario en cm<sup>3</sup>/día de los puntos de goteo 2, 3, 4 y 14 desde mayo del 80 a febrero del 82.

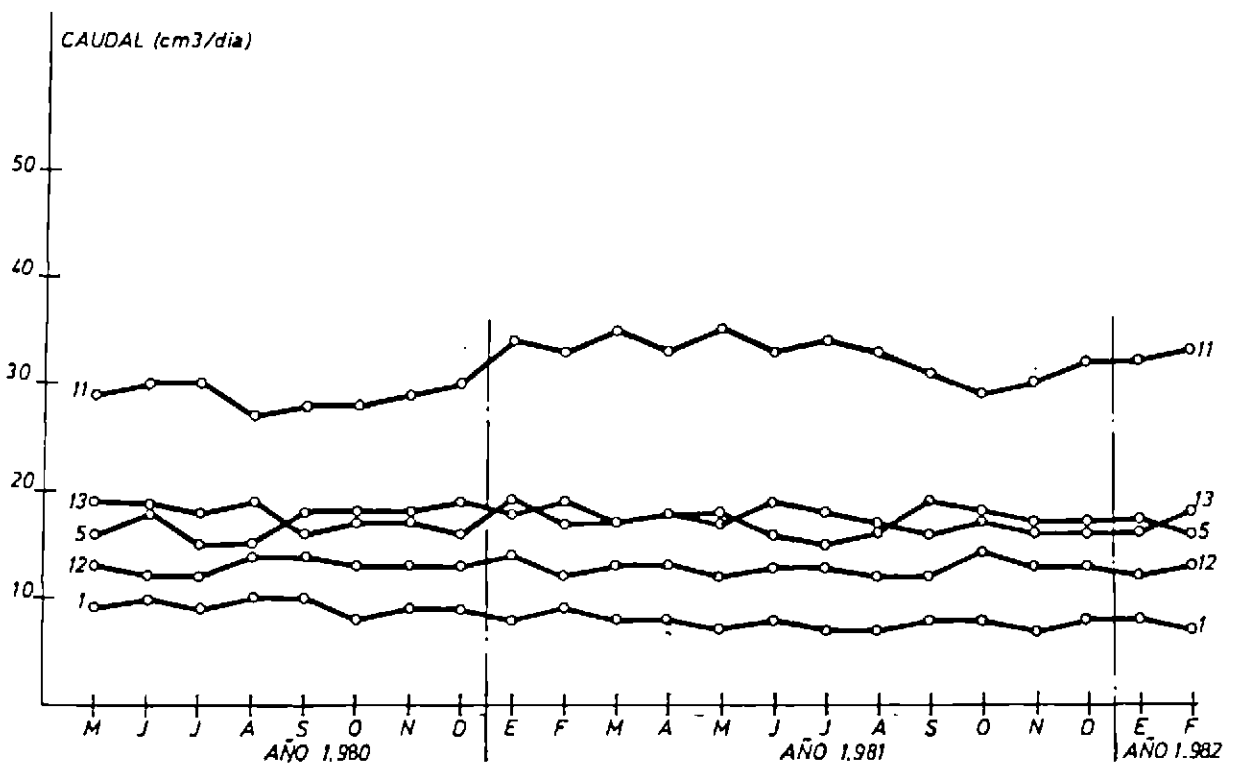


Fig. 2.—Caudal medio diario en cm<sup>3</sup>/día de los puntos de goteo 1, 5, 11, 12 y 13 desde mayo del 80 a febrero del 82.

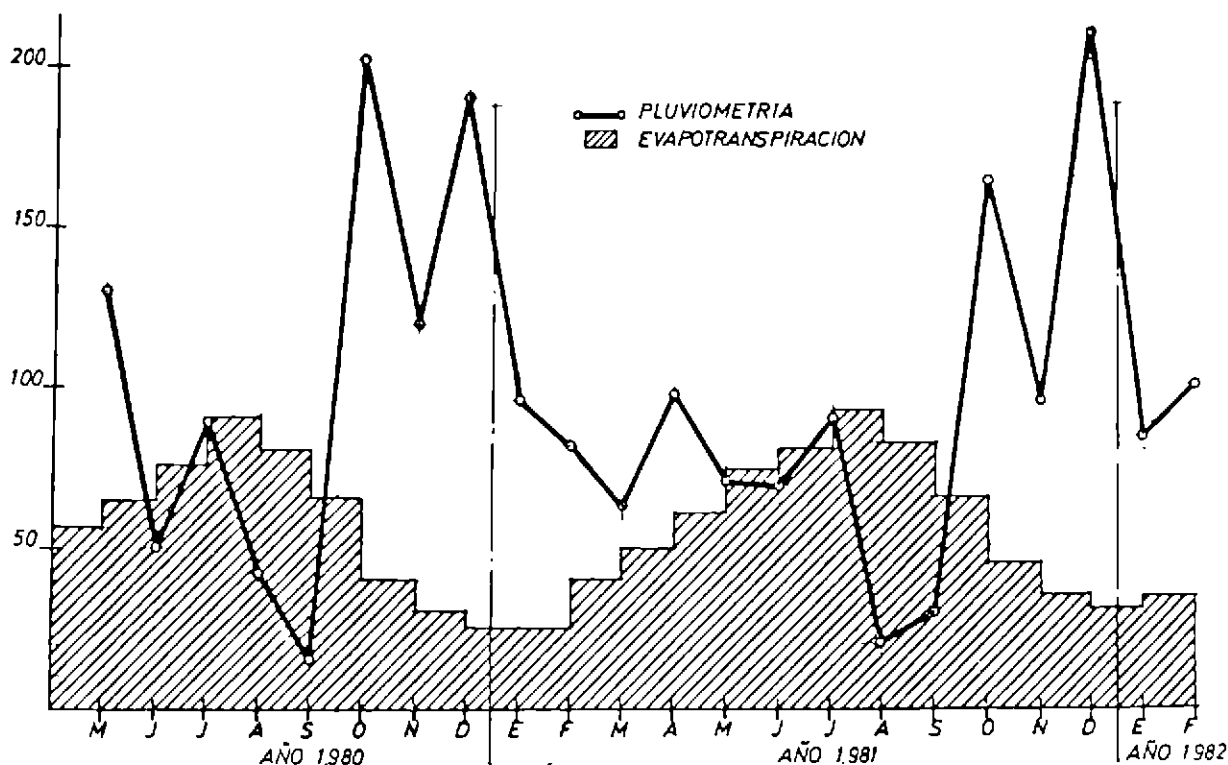


Fig. 3.—Pluviometría de la zona de Altamira desde mayo del 80 a febrero del 82. La zona rayada corresponde a la evapotranspiración.

pués el indicador negro de eriocromo, en solución tampón, hasta viraje azul, que permite el cálculo de la concentración del ion magnesio y, por tanto, también la determinación de la dureza total.

En la figura 8 se muestra la variación que experimenta el valor medio de la concentración del ion calcio en las muestras de agua de los grupos 1, 2 y 3, desde septiembre del 81 hasta agosto del 82. En la figura 9 se han representado las variaciones que experimentan los valores medios de  $[Mg^{2+}]$ , en función del tiempo, durante la misma época y para los mismos grupos.

Para el agua de lluvia de Altamira se obtiene como valor medio de la dureza de  $27 \pm 2$  mg/l. (10 muestras).

Se observa que tanto la dureza cálcica como la magnésica y, por tanto, la total son prácticamente constantes durante todo el año. La concentración de ion magnesio es más alta para el grupo 2 que para el grupo 1, pero en ambos grupos el contenido en magnesio es casi cuatro veces superior al de las muestras de agua recogidas fuera de la Sala (grupo 3).

En cambio, el contenido en calcio para el grupo 3 es prácticamente tres veces superior que para los grupos 1 y 2, cuyos valores medios son de  $[Ca^{2+}] = 36$  mg/l. y  $[Ca^{2+}] = 27$  mg/l., respectivamente.

## Sulfatos

Para el análisis de los aniones  $[SO_4^{2-}]$  se ha utilizado el método turbidométrico<sup>10</sup>, consistente en la precipitación de este ion en forma de sulfato bórico cristalino, manteniendo en suspensión homogénea esos cristales de tamaño uniforme durante el tiempo suficiente para medir la absorbancia a una longitud de onda de 425 nm, una vez construida la curva de calibrado correspondiente.

El agua de lluvia de Altamira ha dado (con 23 muestras) para la concentración de sulfatos un valor medio de  $13,1 \pm 1,4$  mg/l.

En las figuras 10 y 11 se muestra la variación que experimenta la concentración de sulfatos, durante el año 81, para las muestras de los puntos de goteo de los grupos 1 y 2, respectivamente; y en la figura 12 se han representado los valores medios mensuales para los grupos 1, 2 y 3 durante el período que se extiende de enero del 81 hasta agosto del 82.

Se observa que, en promedio, el grupo 2 casi duplica en sulfatos al grupo 1, teniendo éste una concentración media algo superior al del grupo 3. Las muestras de agua recogidas fuera de la Sala (punto 15) muestran un incremento de ion sulfato durante el verano.

## Cloruros

Se ha utilizado para la determinación de la concentración de cloruros el procedimiento clásico de formar la sal de plata, prácticamente insoluble<sup>9</sup>. El punto de viraje en la valoración de los cloruros del agua con nitrato de plata se ha determinado por el método de Mohr, aparición de un precipitado rojo de  $\text{CrO}_4\text{Ag}_2$ .

En la figura 13 se muestra la variación que experimentan los valores medios mensuales de la concentración de cloruros en las muestras de agua de los grupos 1, 2 y 3, en donde se observa que los puntos de goteo de la Sala presentan una concentración menor que el que está fuera, apreciándose en éste un aumento de cloruros durante el verano.

El agua de lluvia de Altamira presenta una concentración media de cloruros de  $5,3 \pm 1,0$  mg/l. (con 12 muestras).

## Nitratos

Para la medida de la concentración de ion nitrato en las muestras de agua recogidas, se ha utilizado el método colorimétrico con brucina<sup>10</sup>, basado en el hecho de que este compuesto produce una coloración amarilla con el ion  $\text{NO}_3^-$ , que permite una valoración cuantitativa, midiendo la absorbancia con un espectrofotómetro para una longitud de onda de 410 nm. Aunque la absorción no sigue la ley de Beer, la gráfica absorbancia -  $[\text{NO}_3^-]$  da una curva muy regular que permite la determinación de concentración de nitrato.

En la figura 14 se ha representado la concentración media mensual de nitratos en mg/l., para las muestras de los tres grupos mencionados, durante el período comprendido entre enero del 81 y agosto del 82.

Así como el agua de lluvia de Altamira da  $10,3 \pm 0,8$  mg/l. (con 24 muestras), y los puntos de goteo de caudal variable, como son los de los grupos 1 y 3, contienen una pequeña cantidad, 10 mg/l. y 5 mg/l., respectivamente, en cambio el agua procedente de las goteras de caudal constante presentan un alto contenido de nitratos, 40 mg/l.

## Carbonatos y bicarbonatos

La medida de la concentración de carbonatos y bicarbonatos se ha realizado por el método complexométrico<sup>9, 10</sup>, determinando por valoración la alcalinidad de la muestra, con una solución, previamente valorada, de un ácido mineral fuerte, respecto a los puntos de equivalencia del bicarbonato,  $\text{pH} = 8,3$ , y del ácido carbónico,  $4,2 < \text{pH} < 5,4$ , utilizando como indicadores fenoltaleína y anaranjado de metilo.

El agua de lluvia de Altamira ha dado valores relativamente altos de bicarbonatos, con un valor medio de  $92 \pm 1,2$  mg/l., siendo despreciable la concentración de carbonatos (15 muestras).

En la figura 15 se muestra la variación que experimenta el valor medio mensual de la concentración de bicarbonatos para cada uno de los puntos de goteo del grupo 1, y en la figura 16, los del grupo 2, durante el año 81.

Los promedios de  $[\text{HCO}_3^-]$  en mg/l. para los grupos 1, 2 y 3, durante el período enero del 81 a agosto del 82, se muestran en la figura 17.

No se aprecia contenido alguno de iones carbonato, como corresponde al pH de estas aguas.

Todos estos análisis químicos son absolutamente necesarios a la hora de interpretar los procesos en los que el gas carbónico  $\text{CO}_2$ , molecular, puede desprenderse del agua o disolverse en él; en los que el carbonato cálcico,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , puede precipitarse o disolverse; en los que la concentración de ion calcio,  $[\text{Ca}^{2+}]$ , puede aumentar o disminuir, y otro tanto puede ocurrir con el ion bicarbonato,  $[\text{HCO}_3^-]$ . Precisamente puede observarse en las figuras, desde la 4 a la 17, como únicamente el pH y la concentración de bicarbonatos varían periódicamente; este hecho, en conexión con la constancia de la concentración de calcio disuelto, las variaciones que experimenta el contenido de gas carbónico en el aire de la Sala, ya estudiado, y las variaciones de la concentración de  $\text{CO}_2$  en las aguas, que veremos en el párrafo siguiente, ha permitido analizar el proceso:  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_3\text{Ca}$ .

## EL EQUILIBRIO $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca CO}_3$

El contenido de gas carbónico en el aire atmosférico libre (excluyendo el vapor de agua) es de, aproximadamente, 0,03 por 100 en volumen<sup>11</sup>, lo que equivale a unos 0,6 g. de este gas por metro cúbico de aire. Sin embargo, en una cueva natural subterránea de tipo calcáreo, como la de Altamira, el contenido de  $\text{CO}_2$  es mayor. En el caso de la Sala de Polícromos de la Cueva, los análisis de agua<sup>3,4</sup>, tierra y aire demuestran que la presencia de materia orgánica es prácticamente nula, por lo que el origen del  $\text{CO}_2$  hay que buscarlo fundamentalmente<sup>12</sup> en la disolución y arrastre de este gas por las aguas que se filtran a través del terreno y fluyen por las superficies rocosas de la Cueva. A su paso el agua va disolviendo el gas carbónico originado en el metabolismo de las raíces vegetales, a nivel edafológico, el gas procedente de la descomposición de sustancias orgánicas, el que se libera en la propia acción del agua sobre los carbonatos que constituyen las rocas calcáreas, etc. Cuando estas aguas naturales filtradas a través del terreno afloran a las superficies internas de la Sala se origina un intercambio entre el  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua y el  $\text{CO}_2$  existente en el aire. La transferencia de este gas a través de ambos medios tiene lugar esencialmente por procesos turbulentos, excepto en las vecindades de la superficie de la interfase, donde la difusión molecular juega un papel importante, al menos en el caso de una superficie de agua lisa y aire en calma, condiciones que se dan en la Sala de Polícromos. Suponiendo, además, que el aire interior de la Sala está completa y homogéneamente mezclado, hipótesis suficientemente válida como se puede corroborar mediante la aplicación de la ecuación barométrica al caso particular de la Sala de Pinturas, el flujo neto de gas carbónico a través de la superficie de separación de las dos fases resulta del balance que se establece entre el número de moléculas que se transfieren del agua al aire y el número de ellas que se redisuelven, siendo este último proporcional a la concentración del gas en el aire. En el equilibrio, suponiendo una determinada presión constante de  $\text{CO}_2$  en el aire, se cumple la ley de Henry<sup>13</sup>, válida para un sistema  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca CO}_3$  abierto a una atmósfera de  $\text{CO}_2$  de las características ya citadas:

$$[\text{CO}_2^{\text{mol}}] = K_H P_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

Donde  $K_H$  es la constante de Henry, expresada en moles  $l^{-1} \text{atm}^{-1}$ ,  $[\text{CO}_2^{\text{mol}}]$  la concentración de gas disuelto en moles  $l^{-1}$  y  $P_{\text{CO}_2}$  la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el aire, en atmósferas.

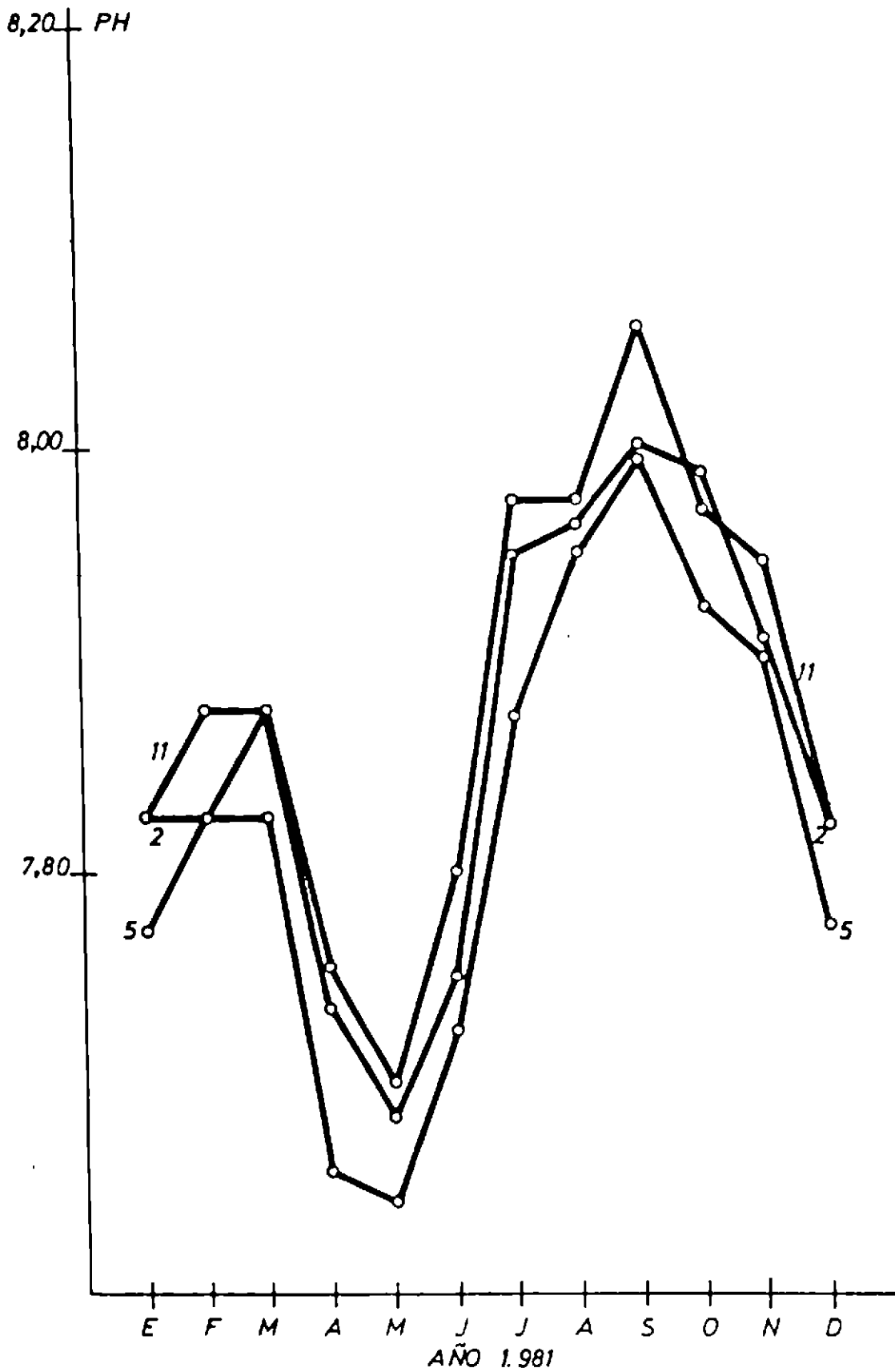


Fig. 4.—Variación del P<sub>H</sub> del agua recogida de los puntos de goteo 2, 5 y 11 durante 1981.

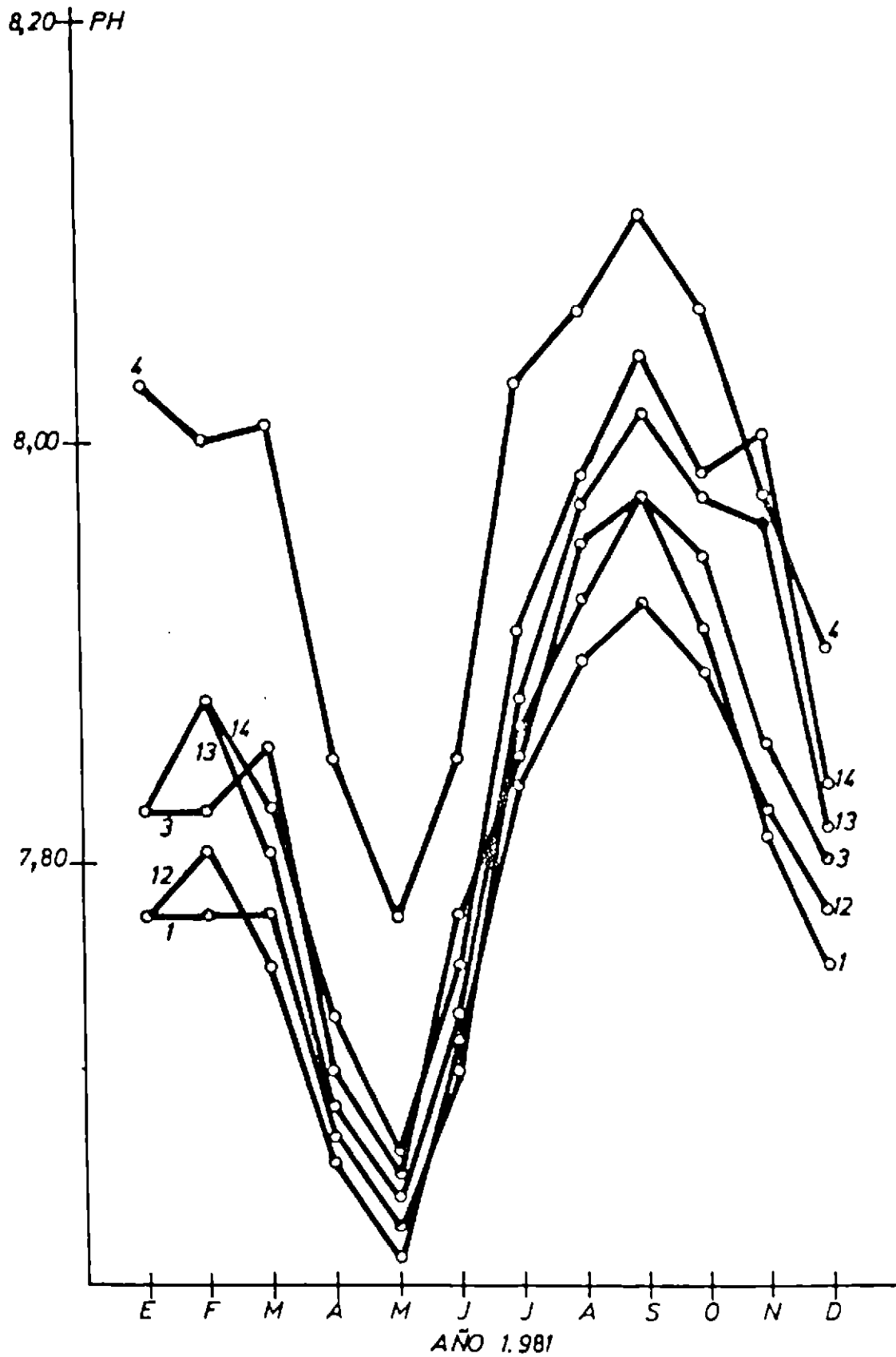


Fig. 5.—Variación del P<sub>H</sub> del agua recogida en los puntos de goteo 1, 3, 4, 12, 13 y 14 durante 1981.

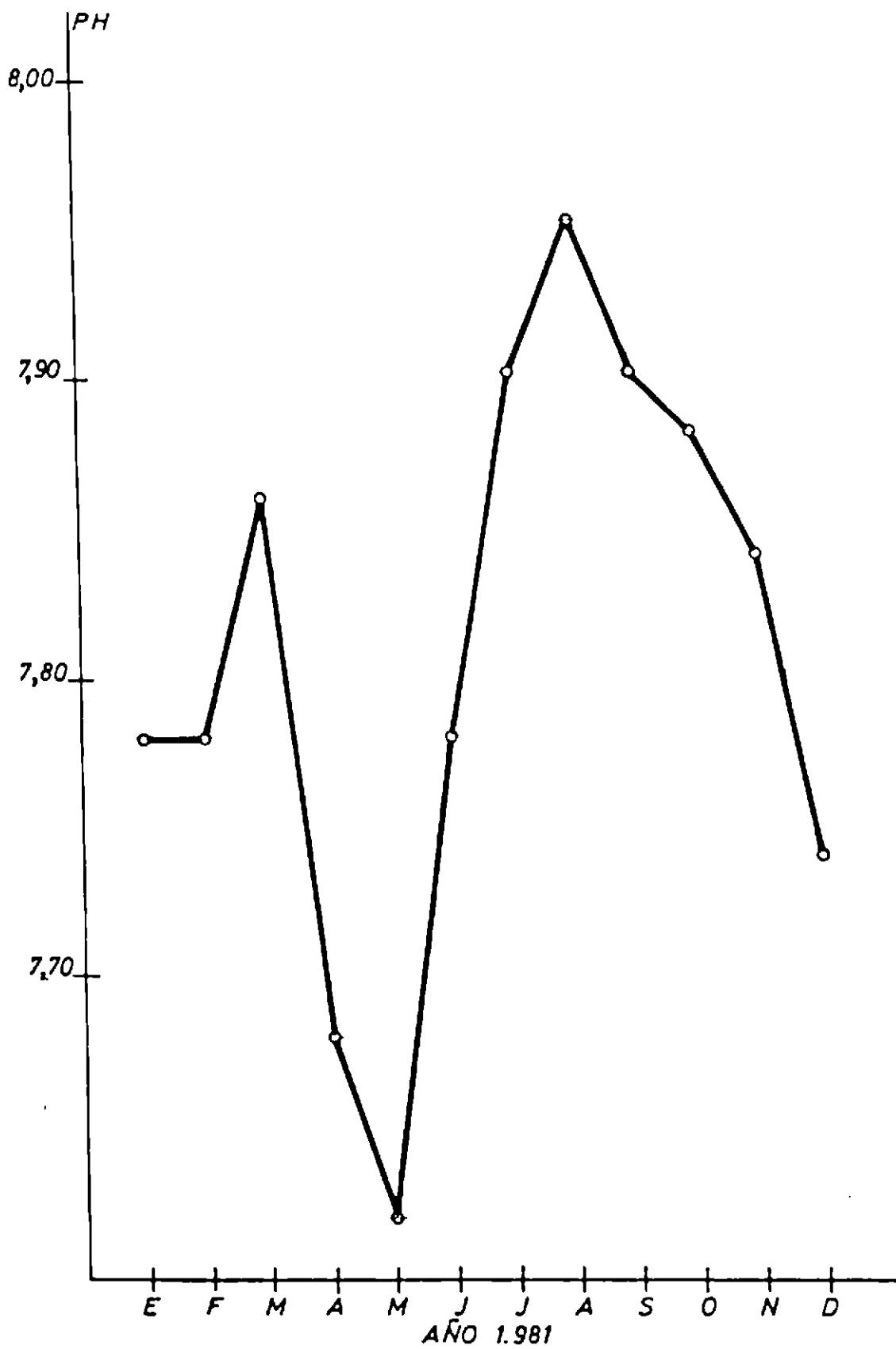


Fig. 6.—Variación del  $P_H$  del agua recogida en el punto de goteo del grupo 3 durante 1981.



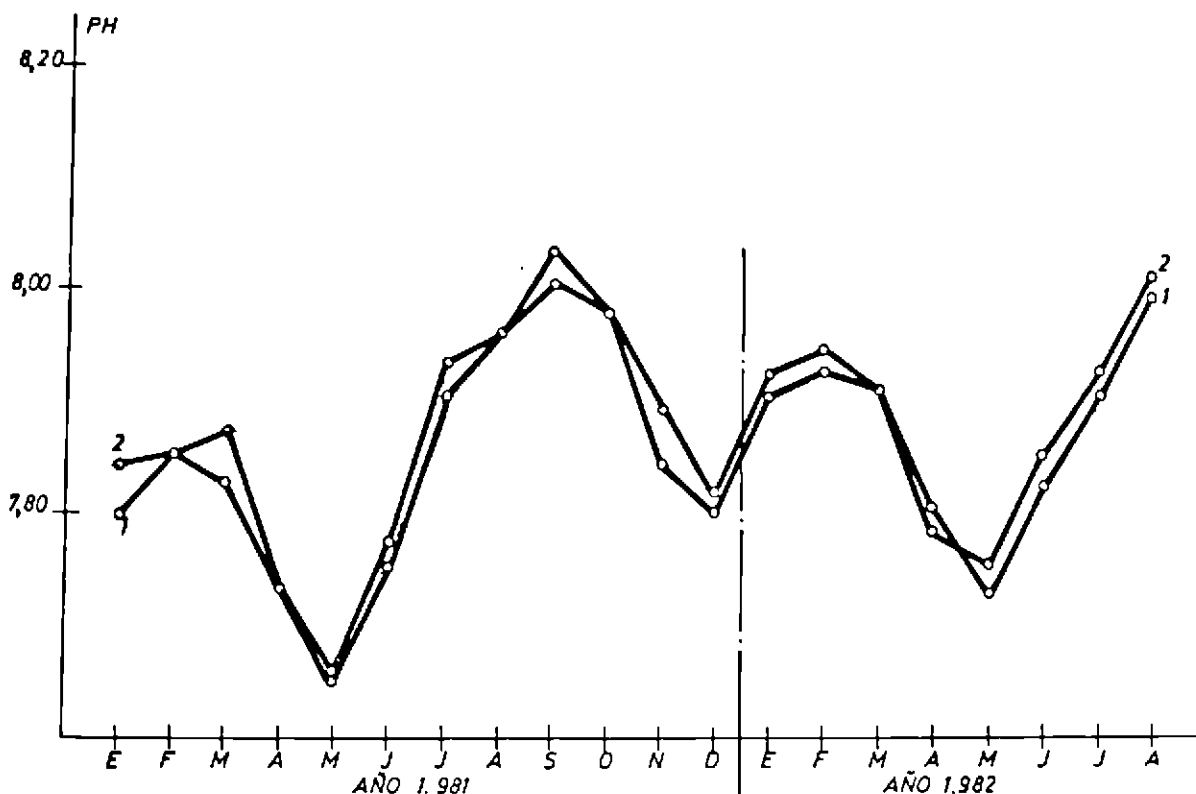


Fig. 7.—Variación de los valores medios del P<sub>H</sub> de los puntos de goteo de los grupos 1 y 2 desde enero del 81 a agosto del 82.

La aportación de CO<sub>2</sub> al ambiente de la Sala depende, por una parte, del volumen de agua existente; es decir, del flujo de agua que atraviesa el recinto, y por otra, de la ventilación natural de la Sala. Puede suponerse que la cantidad de agua que llega a la Sala es, dentro de ciertos límites, independiente del tiempo. Esta constancia del flujo de agua permite afirmar que el aporte del CO<sub>2</sub> disuelto en el agua es también constante, salvo pequeñas fluctuaciones. Por tanto, si no existiesen intercambios de aire entre la Sala y su entorno exterior, la variación con el tiempo de la concentración de CO<sub>2</sub> en el aire de la Sala vendría regulada exclusivamente por este aporte de CO<sub>2</sub> disuelto, de acuerdo con el equilibrio definido por la ley de Henry.

El gas carbónico se disuelve en el agua<sup>14</sup> reaccionando con ésta, dando ácido carbónico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, estableciéndose un equilibrio que implica la disociación molecular:



dado por la constante

$$K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{CO}_2]^{-1} \quad (3).$$

Por otra parte, este ácido carbónico se disocia también iónicamente según dos procesos consecutivos dados por las ecuaciones químicas



que da iones bicarbonato, los cuales, a su vez, se disocian dando iones carbonato  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$  (5), reacciones que están reguladas por las constantes correspondientes

$$K_1 = \gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3} [H^+] [HCO_3] [H_2CO_3]^{-1} \quad (6)$$

y

$$K_2 = \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CO_3} = \gamma_{HCO_3}^{-1} [H^+] [CO_3] [HCO_3]^{-1} \quad (7)$$

en donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del ion  $i$ , que puede calcularse conociendo la carga eléctrica  $Z$ , del ion y la fuerza iónica  $\mu$  de la disolución; esta fuerza iónica, a su vez, se determina conociendo la concentración molar  $C_i$  de todos y cada uno de los iones presentes y el contenido total en sólidos disueltos  $S_d$  que, en promedio, puede obtenerse de la ecuación:

$$S_d = (62,1 - 3,6 \log. M) M + \frac{1}{2} [HCO_3] \quad (8)$$

donde  $M$  es el contenido total de aniones o de cationes, en miliequivalentes por litro y  $[HCO_3]$  debe expresarse en mg/l. La expresión (8) se deduce de relaciones de carácter empírico obtenidos para aguas subterráneas con valores de pH comprendidos entre 7,0 y 8,5 y contenidos aniónicos de 3-10 miliequivalentes/l. a 15°, que son precisamente las características de la Sala de Pinturas de Altamira. En la figura 18 se muestra la variación de  $S_d$  para los grupos 1, 2 y 3 desde enero del 81 a agosto del 82.

Los análisis de aniones realizados han permitido evaluar la fuerza iónica  $\mu = 0,5 \sum Z_i C_i$  (9) suponiendo que, al estar compensadas las cargas iónicas, el sumatorio correspondiente a los cationes tiene el mismo valor que el correspondiente a los aniones. De ahí que se hayan podido calcular los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ . Resulta entonces que combinando (3, 6 y 7) puede determinarse indirectamente la concentración molar del gas carbónico molecular en el agua, en función de las medidas realizadas:

$$[CO_2^{mol}] = (K_a)^{-1} \cdot \gamma_{HCO_3} - [HCO_3] \cdot 10^{pH} \quad (10)$$

siendo  $K_a = (1 + K_2)^{-1} \cdot K_1$ . En la figura 19 se ha representado el valor medio mensual de  $[CO_2^{mol}]$  para todos los grupos de goteo de la Sala desde enero del 81 a febrero del 82.

El primer resultado que se obtuvo del tratamiento de las medidas y cálculos realizados fue comprobar que se cumplía perfectamente la ley de Henry, dada por (1), y en donde la presión parcial se ha obtenido de las medidas suministradas por el analizador de  $CO_2$  instalado en Altamira. Representando las concentraciones molares medias de  $CO_2$  en el agua en función del valor medio mensual de la presión parcial de  $CO_2$  en la atmósfera de la Sala, se encuentra para el valor de la constante de Henry,  $K_H = (5,06 \pm 0,27) \cdot 10^{-2}$ , que sólo discrepa de la que proporcionan las tablas<sup>15</sup>, a 14° C, en un 7 por 100 dando valores ligeramente superiores, lo que presupone que las concentraciones de gas carbónico disuelto son algo superiores a los del equilibrio, posiblemente debido a que el agua infiltrada cargada de  $CO_2$ , al ponerse en contacto con el aire de la Sala, no ha tenido tiempo todavía para liberar este gas y establecer el equilibrio con la presión parcial del gas carbónico de la Sala.

Las ecuaciones de equilibrio (3, 6 y 7) regulan la acidez o alcalinidad de la solución,  $\gamma_{H^+} [H^+] = 10^{-pH}$ , y de tal manera que mantienen el pH prácticamente constante (disolución tampón).

El agua carbónica tiene la propiedad de disolver el carbonato cálcico, principal constituyente de las rocas que constituyen la Cueva. En efecto, la calcita se disolvería en agua pura<sup>16</sup> a través de la reacción iónica  $CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$  (11), cuya constante de equilibrio  $K_c$  sólo depende de la temperatura, pero la presencia del gas carbónico disuelto solubiliza el carbonato cálcico, dando bicarbonato,  $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$  (12), que posteriormente se ioniza también, liberando iones de calcio,  $Ca^{2+} : Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2CO_3^{2-}$  (13). Se da el caso<sup>17</sup> que la concentración del ion carbonato  $[CO_3^{2-}]$  es despreciable en disoluciones de  $pH < 8,3$  como ocurre en las aguas de la Cueva. La constante de equilibrio de la reacción (11) viene dada por  $K_c = \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} [CO_3^{2-}] [Ca^{2+}]$  (14).

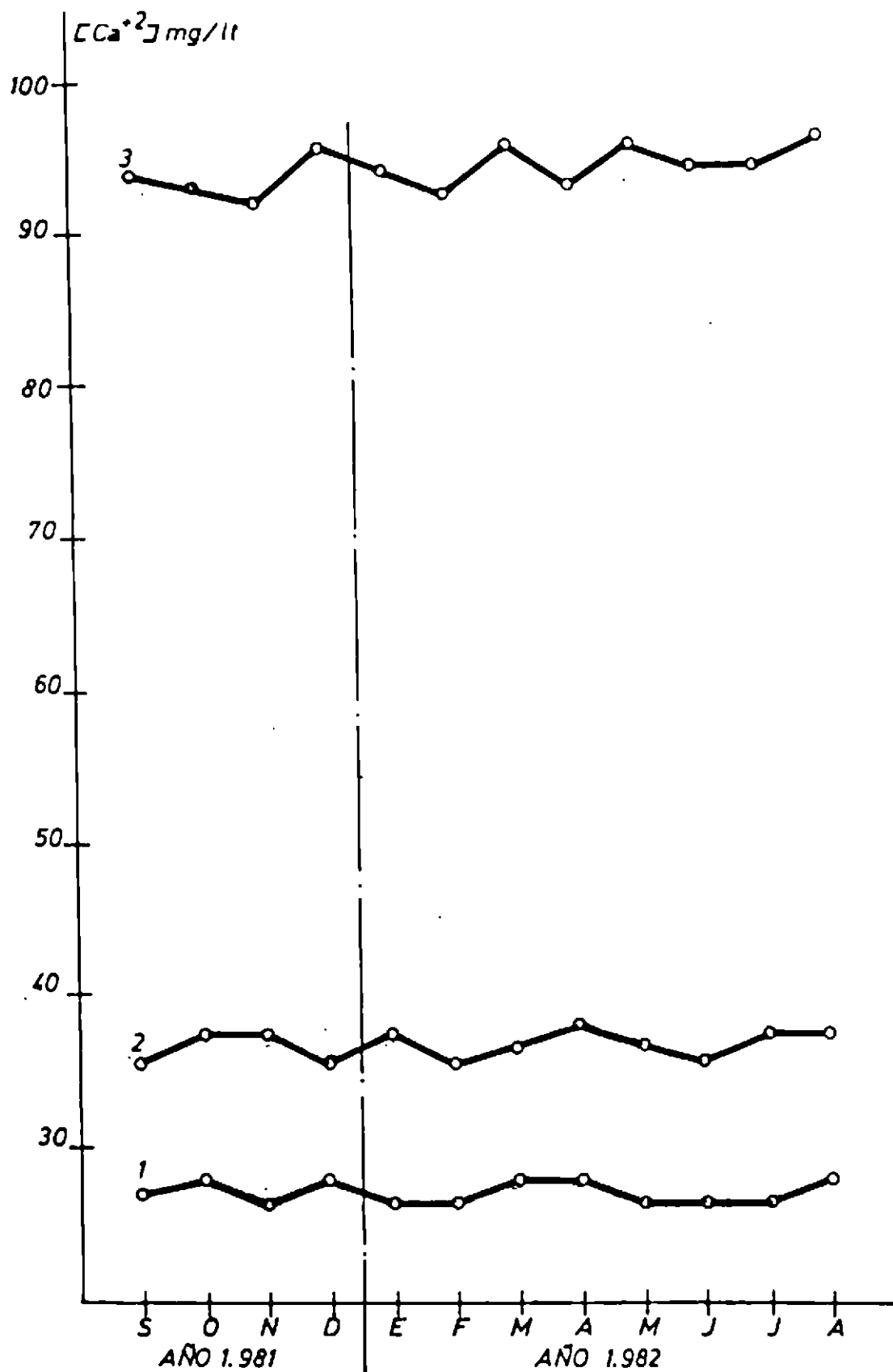


Fig. 8.—Variación del valor medio de la concentración del ion calcio  $[Ca^{2+}]$  en las muestras de agua de los grupos 1, 2 y 3 desde septiembre del 81 a agosto del 82.

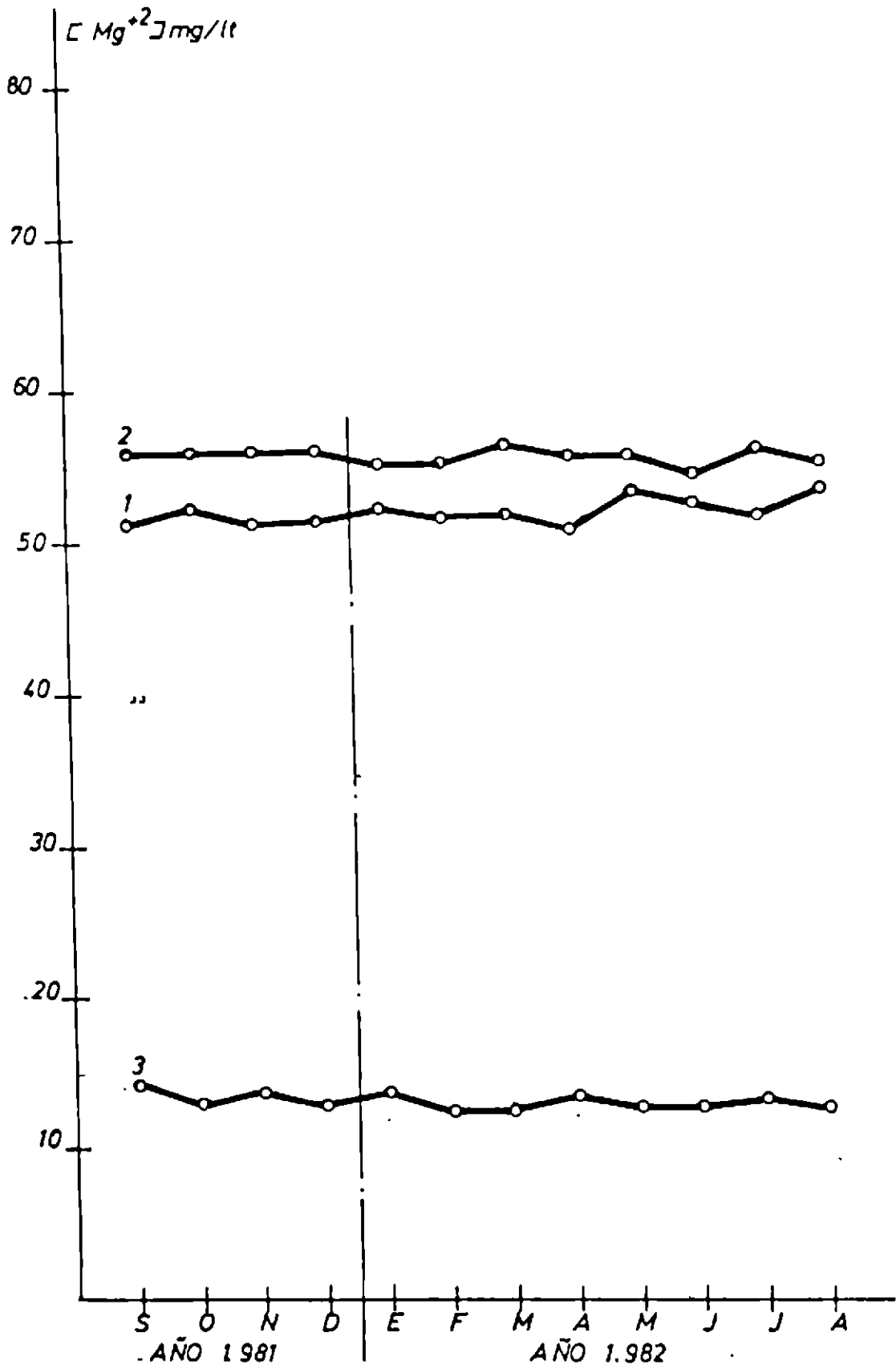


Fig. 9.—Variación que experimenta el valor medio de la concentración del ion  $[Mg^{+2}]$  en las muestras de agua de los grupos 1, 2 y 3 desde septiembre del 81 a agosto del 82.

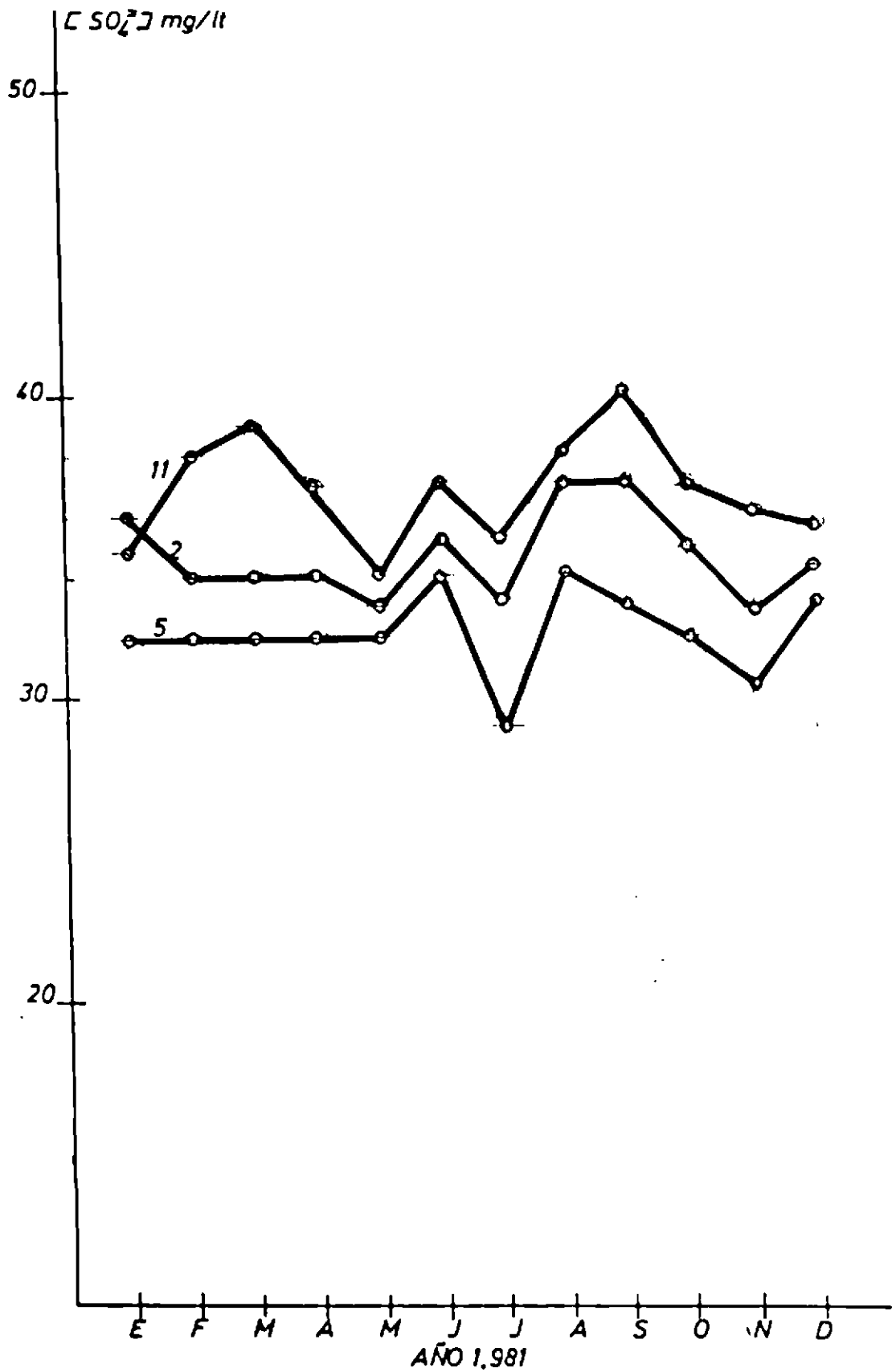


Fig. 10.—Variación que experimenta la concentración de sulfatos durante el año 81 para los puntos de goteo 2, 5 y 11.

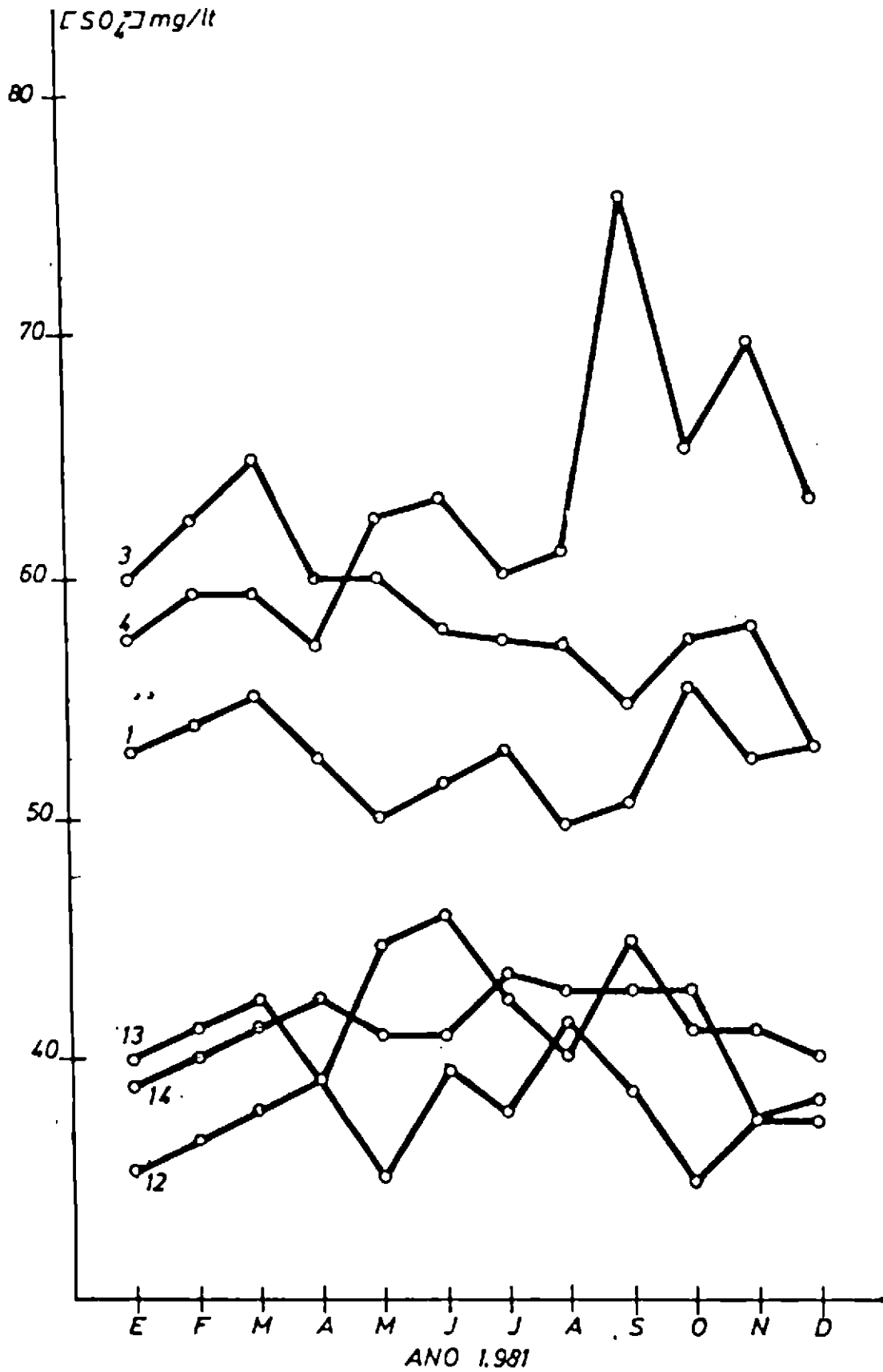


Fig. 11.—Variación que experimenta la concentración de sulfatos durante el año 81 para los puntos de goteo del grupo 2.

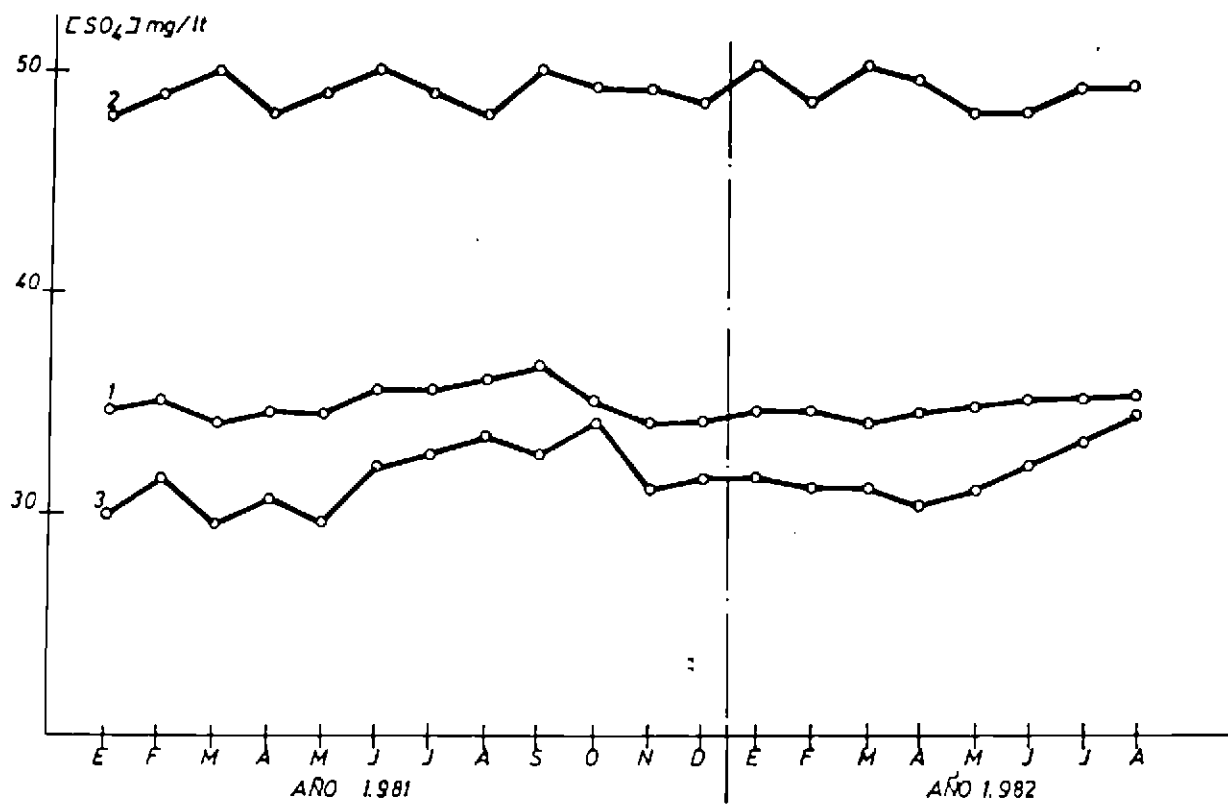


Fig. 12.—Variación que experimenta la concentración de sulfatos para los grupos 1, 2 y 3 durante el período enero del 81-agosto del 82.

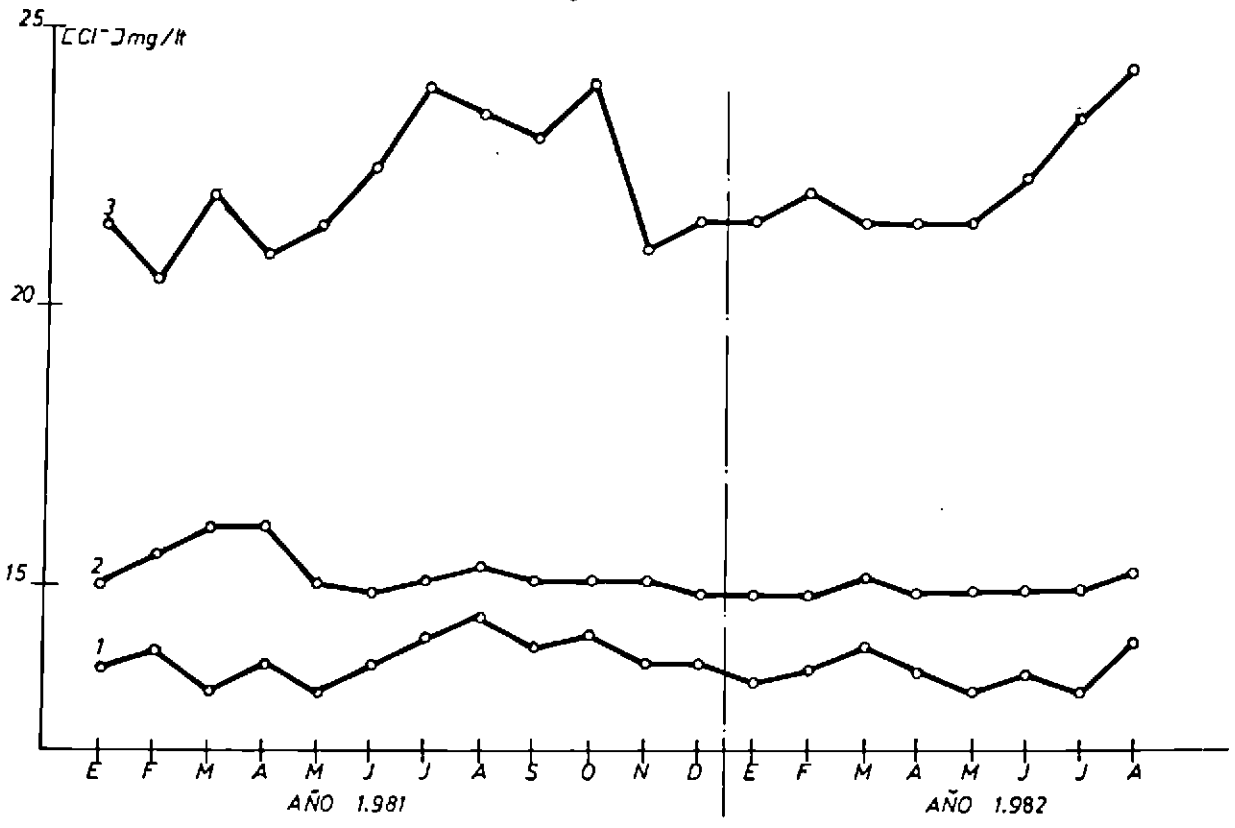


Fig. 13.—Variación que experimenta los valores medios mensuales de la concentración de cloruros en las muestras de agua de los grupos 1, 2 y 3 desde enero del 81 hasta agosto del 82.

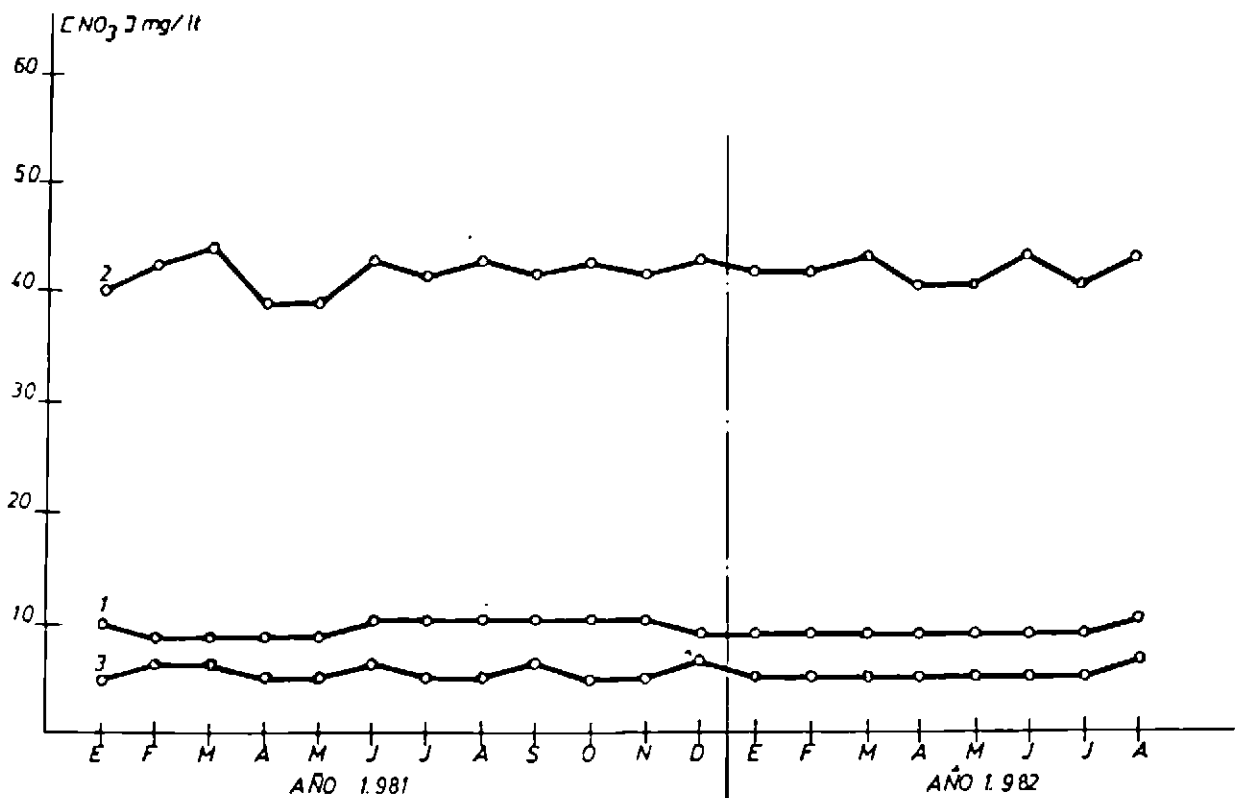


Fig. 14.—Variación de la concentración media mensual del ion nitrato para las muestras de los grupos 1, 2 y 3 durante el período enero del 81-agosto del 82.

## EL INDICE DE SATURACION IS

El grado de saturación del ion  $\text{Ca}^{2+}$  en las aguas que bañan las pinturas de Altamira, y en general de las aguas de cualquier cueva de origen kárstico, es uno de los factores más influyentes en los procesos de alteración superficial. La precipitación de carbonato cálcico puede darse en forma de concreciones amorfas, fenómeno asociado a la circulación capilar, y también puede darse en forma de microcristales capaces, a veces, de redisolverse ante un cambio de las condiciones ambientales, microcristales que pueden actuar como gérmenes de crecimiento cristalino hasta el punto de convertir el proceso en irreversible; la formación de estalactitas está conectada a la permanencia del agua en el techo con formación de gotas. Por otra parte, el equilibrio que se establece entre el anhídrido carbónico, el agua y el carbonato cálcico puede dar lugar no sólo a la redisolución de microcristales, sino también a la disolución de los carbonatos que constituyen la roca del techo; es decir, a la descalcificación de la superficie rocosa, provocando la deposición de las sustancias insolubles, tales como las arcillas que forman parte de la roca.

Cuando se tiene un agua carbónica en contacto con carbonato cálcico y en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  de modo que el proceso descrito  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_3\text{Ca}$  está en equilibrio, una disminución de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  (ventilación) exige una disminución del  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua, por lo que se precipita carbonato cálcico y se libera  $\text{CO}_2$  del agua; por el contrario, si aumenta la concentración de  $\text{CO}_2$  en el aire, se disuelve más gas en el agua, lo que conduce a un aumento de ion calcio,  $\text{Ca}^{2+}$ , a expensas de disolverse carbonato cálcico. En cualquier caso, siempre que la disolución no esté en equilibrio, se presentan dos



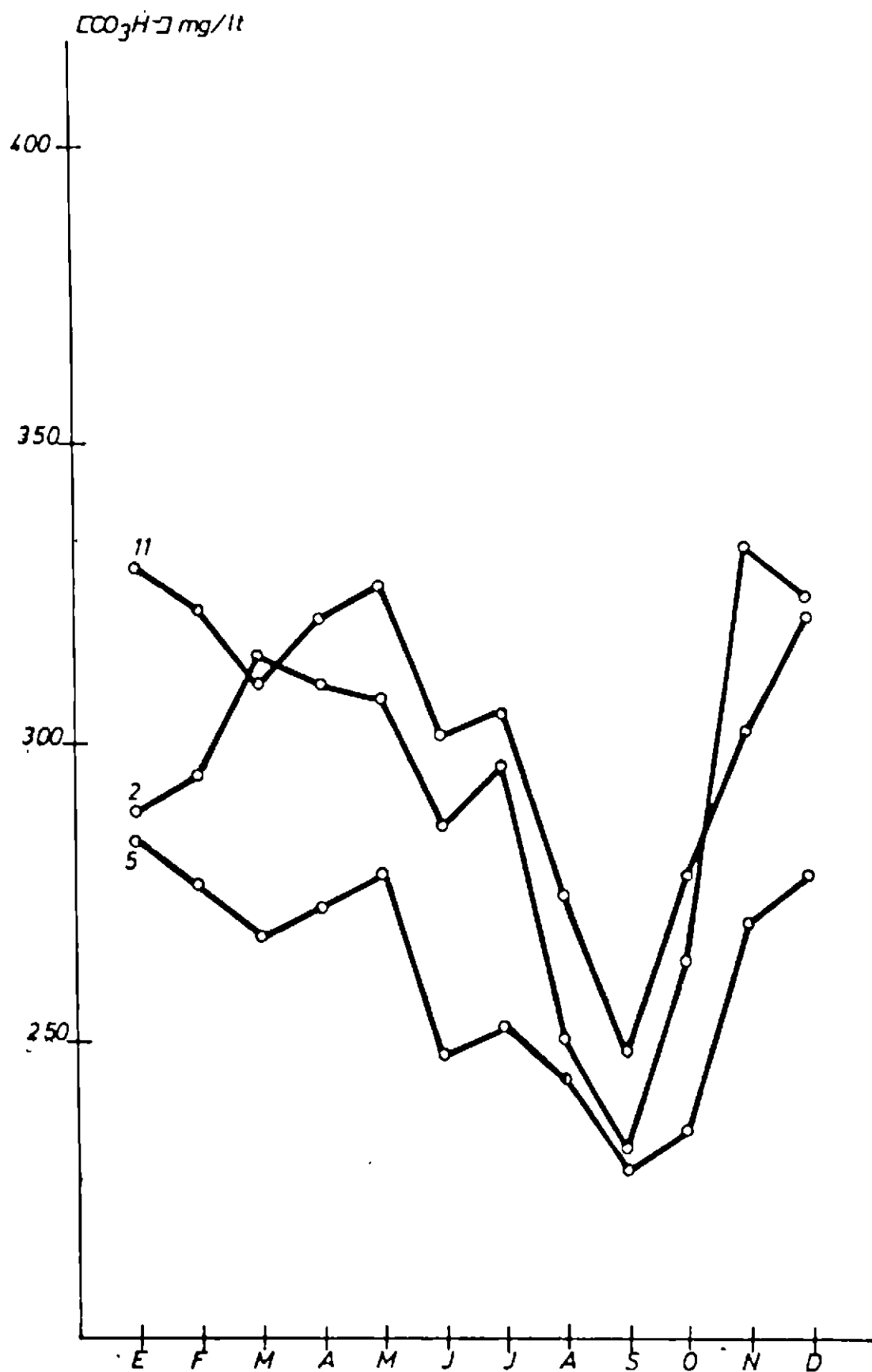


Fig. 15.—Variación de la concentración media mensual de bicarbonatos para los puntos de goteo 2, 5 y 11 durante 1981.

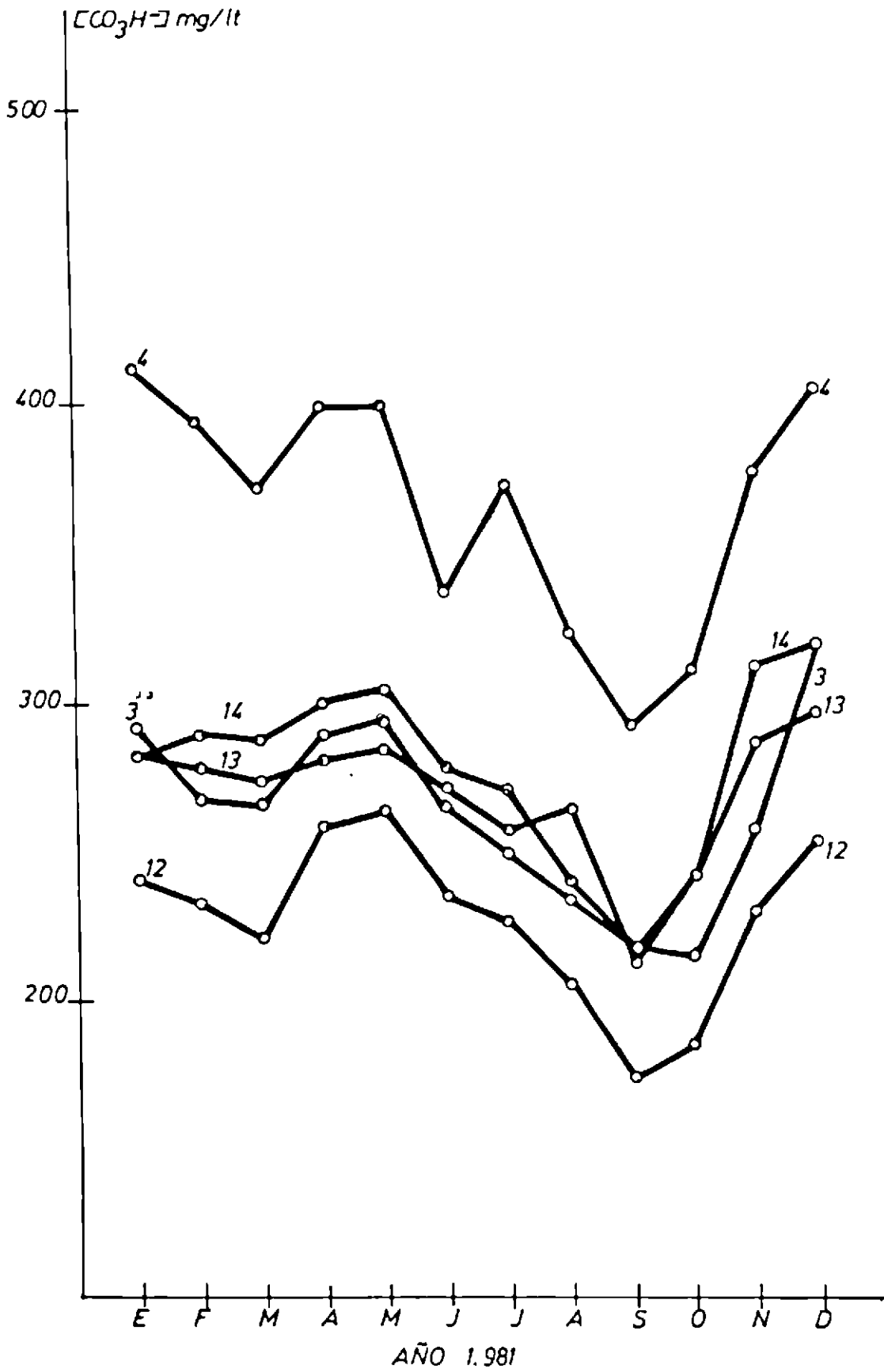


Fig. 16.—Variación de la concentración media mensual de bicarbonatos para los puntos de goteo del grupo 2 durante 1981.

situaciones: o hay un exceso de carbónico disuelto (o un pH menor que el del equilibrio) y el agua tiende a disolver carbonato o, por el contrario, existe menos CO<sub>2</sub> disuelto (o su pH es mayor) y entonces existe una tendencia a precipitarse el carbonato cálcico. En el primer caso se dice que el agua es agresiva y en el segundo se dice que es incrustante. El carácter agresivo o incrustante de un agua que tiene una concentración de iones de calcio [Ca<sup>2+</sup>] puede dictaminarse por el índice de saturación, IS<sup>18</sup>, que se define por:

$$IS = \log \frac{[Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]_{eq}} \quad (15)$$

siendo [Ca<sup>2+</sup>]<sub>eq</sub> la concentración de Ca<sup>2+</sup> que le correspondería tener en el equilibrio, y que puede obtenerse de la expresión:

$$\log [Ca^{2+}]_{eq} = \log \left( \frac{K_c}{K_2 \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \right) - \log [HCO_3^-] - pH \quad (16)$$

deducida a partir de las expresiones (6, 7 y 14).

Los análisis de agua realizados han demostrado que en todas las épocas IS es positivo, por lo que  $\gamma = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]_{eq}} > 1$  y por tanto las aguas que bañan las pinturas son incrustantes, tanto para el agua recogida de los puntos del grupo 1 como de la que procede de los puntos del grupo 2, siendo mayor para los primeros, que presenta valores máximos

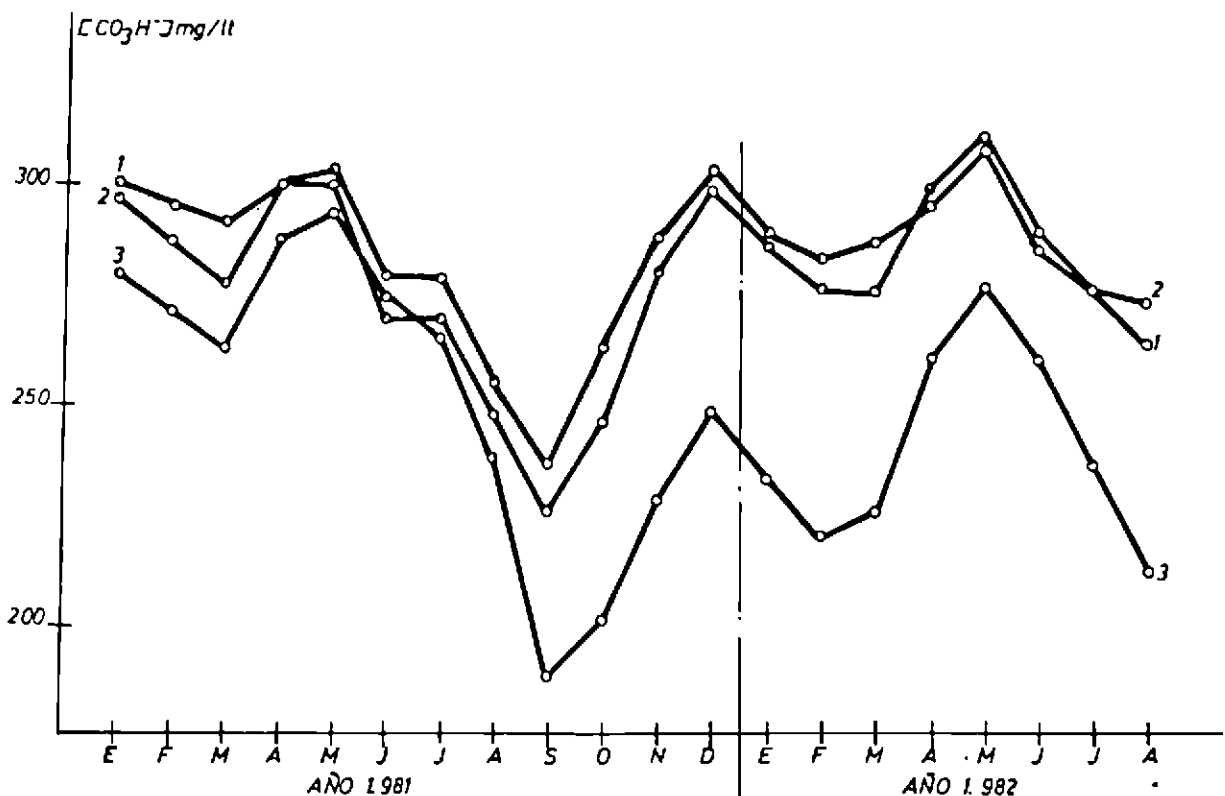


Fig. 17.—Variación de la concentración de bicarbonatos para los grupos 1, 2 y 3 durante el periodo enero del 81-agosto del 82.

de 0,38 en septiembre y un mínimo de 0,21 en mayo, mientras que los máximos y mínimos de las muestras de agua del grupo 2 son de 0,21 y 0,08, respectivamente. En la figura 20 se ha representado la variación que experimenta el índice de saturación del agua de Altamira con el tiempo para el agua recogida en el interior de la Sala.

Si entre ambos tipos de aguas tomamos un valor medio para el calcio disuelto, resultan 32 mg. por litro de  $[Ca^{2+}]$  como resultado de los análisis, lo que conduce a que la concentración media del ion calcio en equilibrio sería de 20 mg/l. para un valor medio de  $IS = 0,21$ . Este exceso de calcio disuelto supone una situación de equilibrio metaestable, la cual es posible gracias a que la velocidad de precipitación de los carbonatos es muy pequeña<sup>19</sup> aun en presencia de lo que podríamos llamar núcleos de precipitación, como son núcleos sólidos cristalinos o materiales de arrastre. Ensayos realizados por algunos investigadores<sup>20</sup> parecen indicar que se precisan del orden de 30 a 35 días para que comience la precipitación. Cabe pensar que las aguas que afloran al techo de la Sala de Pinturas, después de un filtrado intenso a través de 7 m. de fisuras y capilares, no presentarán demasiados núcleos sólidos, por lo que la velocidad de precipitación es tan pequeña que puede con mucha probabilidad suponerse que el tiempo de permanencia del agua en el techo (9-18 días) es menor que el que se necesita para comenzar la precipitación. Recientes análisis<sup>21</sup> de los residuos de muestras del agua de la Cueva, desecadas tanto por procesos rápidos como lentos, muestran al microscopio microcristales muy puros y muy escasos. Todo lo expuesto explicaría por qué no se observan depósitos importantes de carbonatos sobre las pinturas.

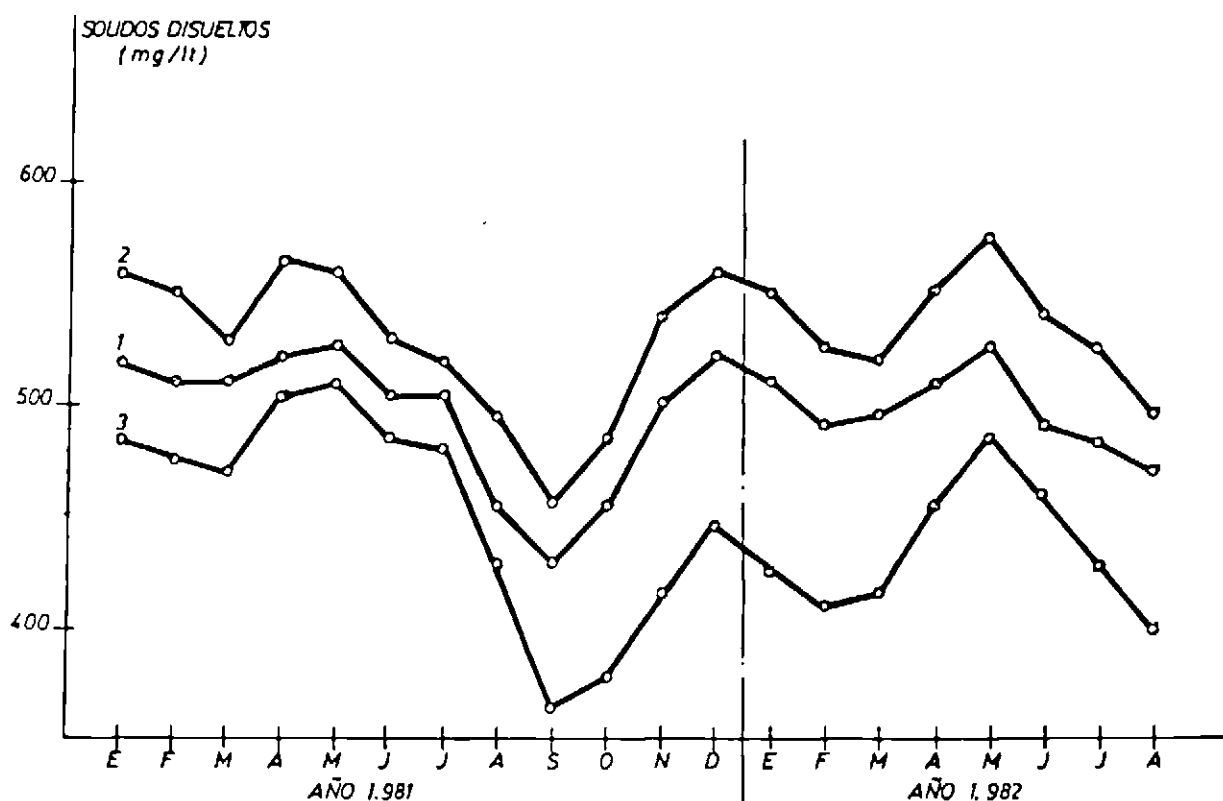


Fig. 18.—Variación de los valores medios del contenido de sólidos disueltos para los grupos 1, 2 y 3 desde enero del 81 a agosto del 82.

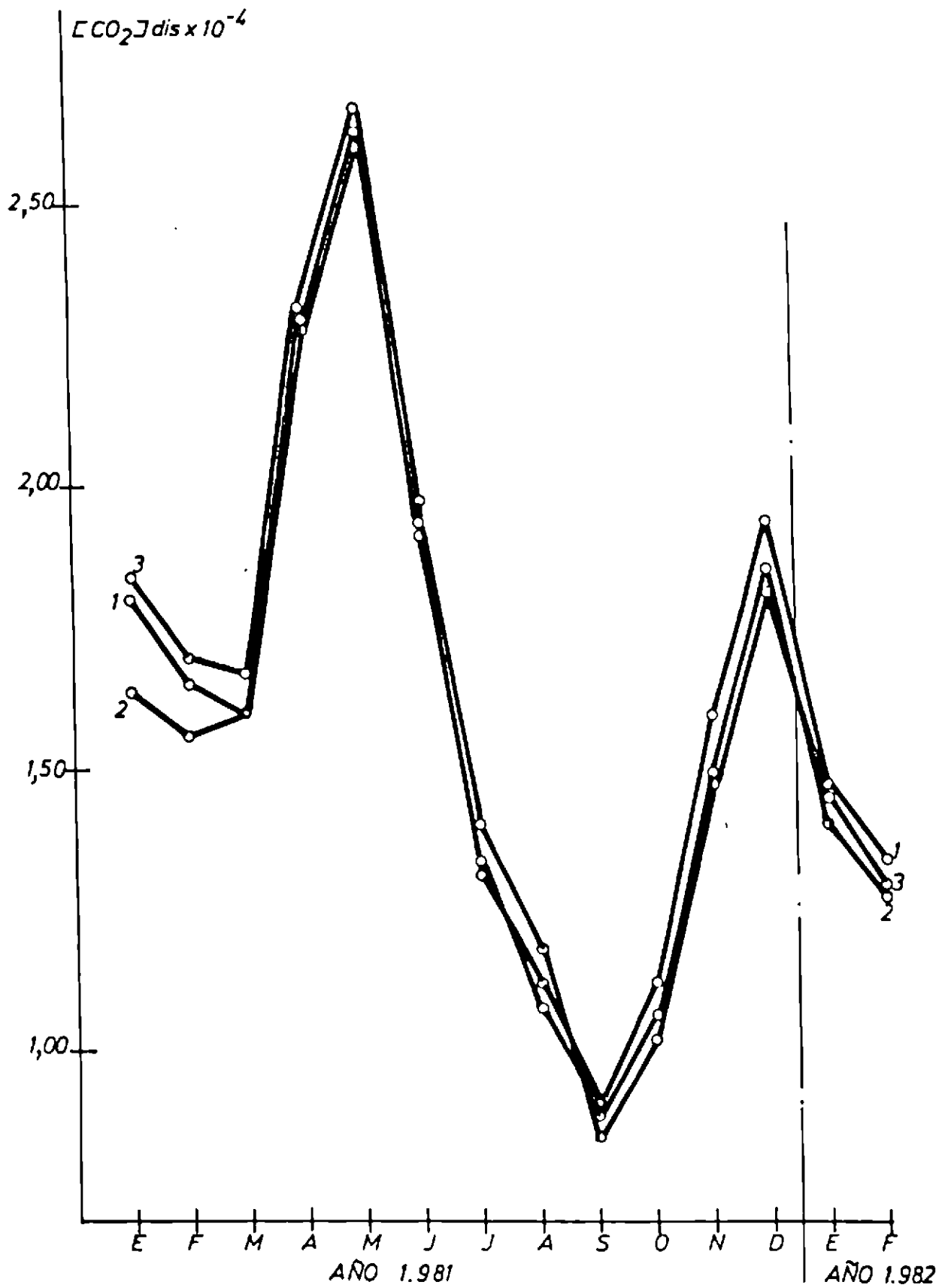


Fig. 19.—Variaciones que experimenta el valor medio mensual de la concentración de gas carbónico  $[\text{CO}_2 \text{ mol}]$  en el agua para cada uno de los puntos de goteo 1, 2 y 3 desde enero del 81 hasta febrero del 82.

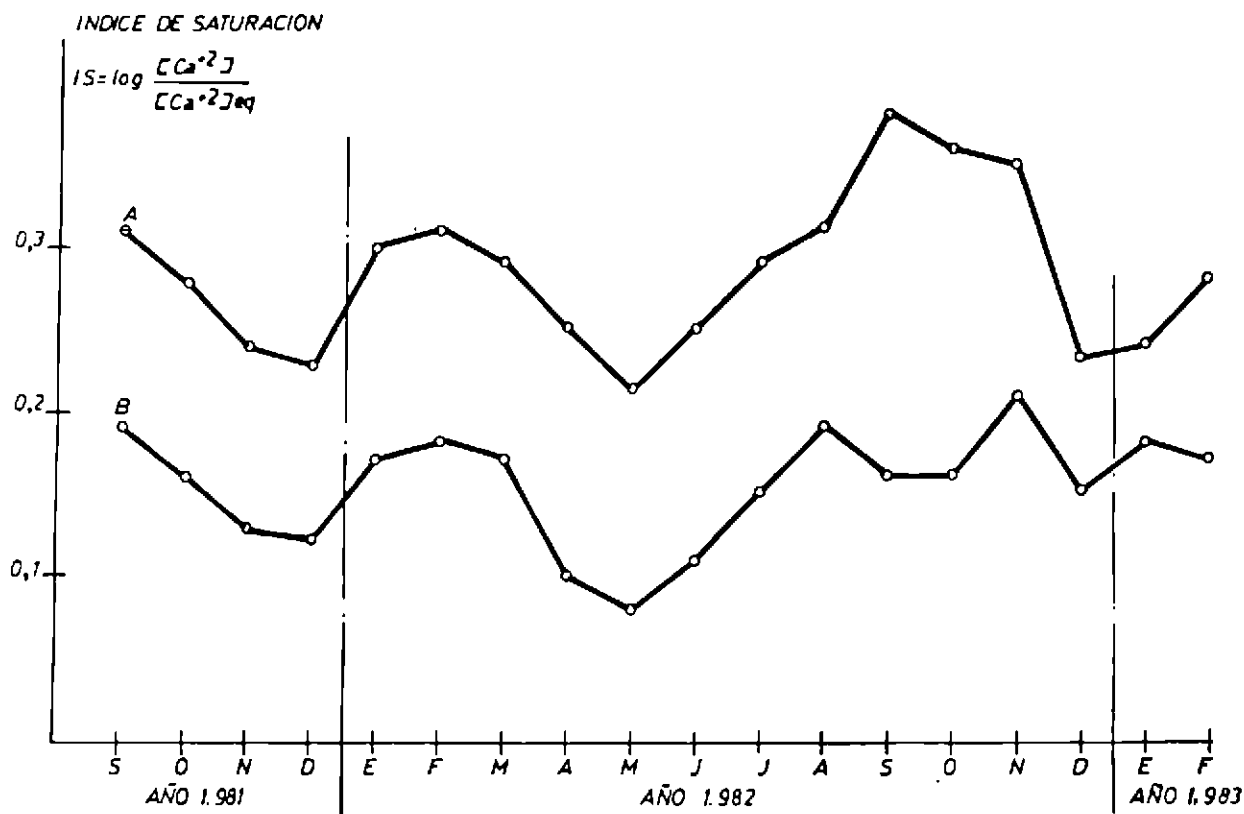


Fig. 20.—Variación que experimenta el índice de saturación para el calcio del agua de goteo de los grupos 1 y 2 desde septiembre del 81 a febrero del 83.

## CONCLUSIONES

- i) El contenido de gas carbónico disuelto en las aguas que bañan las pinturas es proporcional a la presión parcial de este gas en la Sala de Polícromos, de acuerdo con la ley de Henry.
- ii) Estas aguas no tienen ni nitritos ni amoníaco ni materia orgánica.
- iii) Los 9 puntos de goteo que ya se distinguen por tener dos de ellos diferente caudal y variar éste a lo largo del año (grupo 1), también se distinguen por su composición química de aquéllos de caudal constante y escaso (grupo 2), excepto para el punto 5.
- iv) Para ambos grupos, las concentraciones de sulfatos, nitratos, cloruros, calcio y magnesio son constantes en el tiempo. Las desviaciones de los valores medios mensuales de la media anual son inferiores a los errores de medida.
- v) La concentración de bicarbonatos no sólo es prácticamente igual para ambos grupos, sino que fluctúa paralelamente en el tiempo, alcanzando un valor mínimo de 240 mg/l. para el grupo 1 y 225 mg/l. para el grupo 2, en septiembre.
- vi) También el pH medio mensual es el mismo para ambos grupos a lo largo de todo el período de medidas, alcanzando el valor máximo de 8,02 en septiembre, con una media anual de 7,85, permaneciendo las aguas de ambos grupos constantemente alcalinas.
- vii) El residuo sólido para ambos grupos experimenta las mismas fluctuaciones temporales que, además, son idénticas a los que experimenta el ion bicarbonato, alcanzando valores mínimos en septiembre de 425 mg/l. para el grupo 1 y de 450 mg/l. para el grupo 2. Resultado lógico si se tiene en cuenta que en el cálculo del residuo sólido interviene la concentración de bicarbonatos y estos son mayoritarios en todas las muestras analizadas.

viii) El agua que gotea en el interior de la Sala siempre tiene menos calcio que magnesio disuelto, lo que indica que la infiltración de las aguas es muy lenta, por lo que da tiempo a que se disuelva el carbonato magnésico (cuyo producto de solubilidad es mil veces mayor que el del carbonato cálcico), a pesar de que se disuelve más lentamente que el carbonato cálcico, tal que alcanza antes su producto de solubilidad.

ix) Por la misma razón expuesta en vii), el hecho de que la concentración de ion calcio en las aguas del grupo 1 sea mayor que la del grupo 2, y ocurre lo contrario con el ion magnesio, sugiere que el grupo 1 corresponde a flujos de infiltración más rápidos, resultado coherente con el hecho de que el caudal de estos puntos, además de ser mayor, se corresponde con la pluviometría exterior, si se tienen en cuenta los fenómenos de evaporación.

x) El índice de saturación en calcita es positivo en todos los casos y para los dos grupos, lo que define a las aguas que bañan las pinturas como incrustantes. El hecho de que el calcio disuelto sea mayor que el del equilibrio asegura que ni la condensación del vapor de agua que espontáneamente puede producirse en los meses de verano ni los aumentos de gas carbónico naturales que ocurren en la Sala pueden iniciar la disolución de la calcita del techo. Por otra parte, el exceso de calcio disuelto no parece precipitar de un modo natural, a pesar del equilibrio metaestable, debido a que la velocidad de precipitación es muy pequeña; es decir, que el tiempo de permanencia del agua en el techo es menor que el que se precisa para comenzar a precipitar. Las escasas formaciones calcáreas posteriores a las pinturas corroboran esta hipótesis.

xi) El índice de saturación para el grupo 1 es constantemente superior al del grupo 2, aunque ambos experimentan variaciones temporales paralelas. El valor medio de la diferencia entre ambos índices es de 0,13 unidades. Si consideramos que el agua que baña las pinturas tiene un índice de saturación que es el promedio de los dos grupos, o sea,  $IS = 0,21$  unidades, teniendo en cuenta que la concentración media de calcio disuelto es de 32 mg/l., resulta que la concentración media de ion calcio correspondiente al equilibrio es de

$$[Ca^{2+}]_{eq} = 20 \text{ mg/l.}$$

xii) Para cualquiera de los dos grupos se observa que en las épocas en que aumenta el pH, aumenta el índice de saturación y disminuye la concentración de bicarbonatos, lo cual es coherente puesto que al disminuir los bicarbonatos disminuye el  $CO_2$  disuelto y, por tanto, la solubilidad de la calcita, pero como la concentración de calcio permanece constante todo el año, debe disminuir el índice de saturación.

Por el contrario, cuando la concentración de bicarbonatos aumenta y el pH disminuye, aumenta el  $CO_2$  disuelto, y al ser  $[Ca^{2+}] = cte$ , debe aumentar el índice de saturación.

xiii) Las características del punto 15 exterior a la Sala son las siguientes: su caudal responde rápidamente a las variaciones pluviométricas; la concentración de nitratos y de calcio y magnesio disueltos no varía con el tiempo, siendo muy superior la concentración en calcio que en magnesio, hechos que prueban el escaso tiempo que utiliza ese agua en atravesar el techo.

Por otra parte, cloruros y sulfatos experimentan un ligero incremento en los meses de verano, posiblemente porque, de ser menor la velocidad de infiltración (al aumentar la evapotranspiración), el agua está más tiempo en contacto con la roca y existen más posibilidades de disolución.

Por último, las aguas procedentes de este punto también son alcalinas e incrustantes y con un índice de saturación superior al de los grupos 1 y 2, lo que demuestra la reactivación cársica sugerida por el informe geológico.

## BIBLIOGRAFIA

1. HOYOS, M., et al., *Características geológico-cársticas de la Cueva de Altamira*. Instituto de Geología del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (1981).
2. VILLAR, E., et al., *La humedad natural de la Cueva de Altamira*. Monografía del C.I.M. de Altamira, Ministerio de Cultura (1983), pendiente de publicación.
3. URUBURU, F., et al., *Contaminación microbiana en la Cueva de Altamira (Santander)*. Informe presentado al Ministerio de Cultura (1981).
4. HARDISON, C., et al., *Contaminación microbiana en la Cueva de Altamira*. Informe presentado al Ministerio de Cultura (1982).
5. VILLAR, E., et al., *Informe-Resumen sobre los estudios realizados y las conclusiones alcanzadas en las investigaciones desarrolladas desde julio de 1980 en la Cueva de Altamira*. Informe presentado al Ministerio de Cultura (1983).
6. VILLAR, E., et al., *Influencia de la presencia de visitantes sobre las temperaturas de la Sala de Polícromos*. Monografía del C.I.M. de Altamira, Ministerio de Cultura (1983), pendiente de publicación.
7. VILLAR, E., et al., *Influencia de la presencia de personas en la humedad y en la concentración de anhídrido carbónico de la Sala de Pinturas de Altamira. Tiempos de recuperación*. Monografía del C.I.M. de Altamira, Ministerio de Cultura (1983), pendiente de publicación.
8. VILLAR, E., et al., *Fujos de materia en la Cueva de Altamira*. Monografía del C.I.M. de Altamira, Ministerio de Cultura (1983).
9. RODIER, J., *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*. Durod, París (1978).
10. *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (13th edition). American Public Health Association, New York (1971).
11. DONN, W. L., *Meteorología*. Ed. Reverté, S. A., Barcelona (1978).
12. BRUNET, J.; VIDAL, P., *Fort de Gaume aux Eyzies: les derniers travaux de conservation*, «Archeologia», 156, págs. 20-32 (1981).
13. CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R., *Hidrología subterránea*. Ed. Omega, S. A., Madrid (1976).
14. STCHOZKOY-MUXART, T., *Contribution a l'étude des courbes de solubilité de la calcite dans l'éau en présence d'oxyde carbonique*, «Ann. de Spéléol.», 27, págs. 465-478 (1972).
15. ROQUES, H., *Contribution a l'étude statique et cinétique des systemes gaz carbonique-cau-carbonate*, «Ann. de Spéléol.», 19, págs. 255-284 (1964).
16. BERNER, R. A.; MORSE, J. W., *Dissolution Kinetics of calcium carbonate in sea water, Part IV. Theory of calcite dissolution*, «Amer. Jour. Sci.», 274, págs. 108-134 (1974).
17. LOUP, J., *Les eaux terrestres*. Massou et Cie. Editeurs, París (1974).
18. PICNETT, R. G.; BRAY, L. G.; STENNER, R. D., *The chemistry of cave waters*, en FORD T. D.; CULLINGFORD, C.H.D., *The Science of Speleology*, Academic Press Inc., London (1976).
19. BATHURST, R. G. C., *Carbonate sediments and their diagenesis*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1971).
20. REDDY, M. M., *Kinetics of calcium carbonate formation*, Proc. Internat Assoc. Theoret. Appl. Limnol., 19, págs. 429-438 (1975).
21. COCA, J., et al., *Informe sobre los estudios realizados en relación con el efecto de las aguas de filtración sobre las pinturas de la Cueva de Altamira*. Dpto. de Química Técnica, Facultad de Químicas, Universidad de Oviedo, informe, 1983.