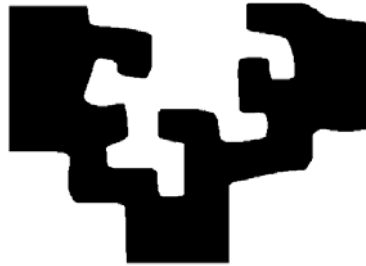


UNIDAD DE DISEÑO DE PROCESOS Y SISTEMAS
UDPS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

eman ta zabal zazu



*Investigación preliminar sobre el crecimiento y tratamiento
de musgo en la Cueva de Pozalagua*

Informe Interno

Zamudio Diciembre de 2004

ÍNDICE

	Página
1.- Introducción	3
2.- Objetivos y alcance	4
3.- Especificaciones del trabajo experimental	5
4.- Resultados experimentales	9
4.1- Parámetros físico- químicos	9
4.2- Caracterización de las concreciones calcáreas	13
4.2.a- Caracterización por espectroscopia Raman	13
4.2.b- Caracterización por fluorescencia de rayos-X	20
5.- Protocolo de gestión del musgo de las concreciones calcáreas	23
5.1- Concreciones calcáreas de la zona 2	26
5.2- Concreciones calcáreas de la zona 3	28
6.- Conclusiones	30
7.- Actuaciones futuras en la cueva	35

1.- Introducción

El presente documento forma parte del proyecto, denominado LIPROX, de colaboración entre la empresa Bessier S.A. y el Departamento de Química Analítica de la UPV/EHU. Este proyecto tiene como objetivo global la puesta a punto de un nuevo proceso de limpieza y protección de piedras calcáreas mediante resinas de intercambio iónico.

En particular, el trabajo de investigación que se presenta se enmarca en el cumplimiento del objetivo operativo número 7 "*Verificar sobre muestras reales de piedra la efectividad del proceso para limpiar y proteger las piedras calcáreas*" señalado en el apartado de "Objetivos" del informe de referencia LIPROX 02.

En este sentido, para los ensayos de protección de piedras carbonatadas, se han seleccionado dos emplazamientos de distintas características atmosféricas, uno rural ubicado en el municipio de Dima y el otro marítimo-industrial en Sta. María de Getxo (informes LIPROX 03, 04 y 05). Para los ensayos de limpieza se ha escogido La Cueva de Pozalagua, situada en el municipio de Ranero, en el valle de Karrantza (ver figura 1).

Esta investigación en la Cueva de Pozalagua se ha llevado a cabo con la autorización del Excelentísimo Ayuntamiento de Karrantza (Bizkaia) al que agradecemos su cooperación. También quisiéramos agradecer a la guía de la cueva Josune Mier por la ayuda brindada durante el trabajo de campo que hemos realizado.

El presente documento recoge los resultados obtenidos por el espeleólogo Jabier Les Ortiz De Pinedo (Sociedad de Ciencias Espeleológicas Alfonso Antxia) y el grupo de investigación Unidad de Diseño de Procesos y Sistemas (UDPS) ubicado en el Parque Tecnológico de Zamudio (Bizkaia) y perteneciente al Departamento de Química Analítica de la Universidad del País Vasco (EHU-UPV) del campus de Leioa.



Figura 1: Situación geográfica de la Cueva de Pozalagua.

Los distintos análisis y mediciones que se aportan tienen dos procedencias, unos recogidos *in situ* durante las visitas de campo realizadas a la Cueva de Pozalagua y otros obtenidos en las instalaciones de la UDPS de Zamudio.

2.- Objetivos y alcance

Este trabajo experimental tiene como finalidad la realización de una investigación preliminar en la Cueva de Pozalagua, como una primera aproximación del estado general de ésta en cuanto a la proliferación de musgo y posible actuación para su eliminación.

Teniendo en cuenta la investigación histórica realizada en la cueva, y con el propósito de obtener este conocimiento inicial, se van a realizar las siguientes tareas:

- (1) seleccionar las zonas representativas para realizar los ensayos
- (2) determinar parámetros medioambientales en las zonas seleccionadas
- (3) caracterizar el material de las concreciones calcáreas y el agua que fluye a través de éstas y la que se acumula en los "gours"
- (4) conocer la naturaleza de la problemática que afecta a cada una de estas zonas
- (5) diseñar protocolos de actuación para eliminar o disminuir la aparición y crecimiento de musgo
- (6) probar y cuantificar los resultados en las distintas fases que conforman el protocolo de limpieza propuesto.

3.- Especificaciones del trabajo experimental

A partir de la investigación histórica de la cueva, se han seleccionado las cuatro zonas marcadas en la figura 2, para la realización del presente estudio preliminar. Una vez seleccionadas éstas, dentro de cada zona se han elegido los puntos que presentan mayor proliferación de musgo.

Las mediciones medioambientales (pH, humedad y temperatura) tomadas *in situ* y las determinaciones, mediante espectroscopia Raman y fluorescencia de Rayos-X, realizadas directamente sobre las concreciones calcáreas, son todas ellas de carácter no destructivo. Por tanto, son herramientas de análisis que no modifican el estado actual de la cueva.

En esta fase preliminar de la investigación, para la caracterización espectroscópica y composición elemental de las concreciones calcáreas, se ha preferido realizar las mediciones en los laboratorios del grupo de investigación UDPS.

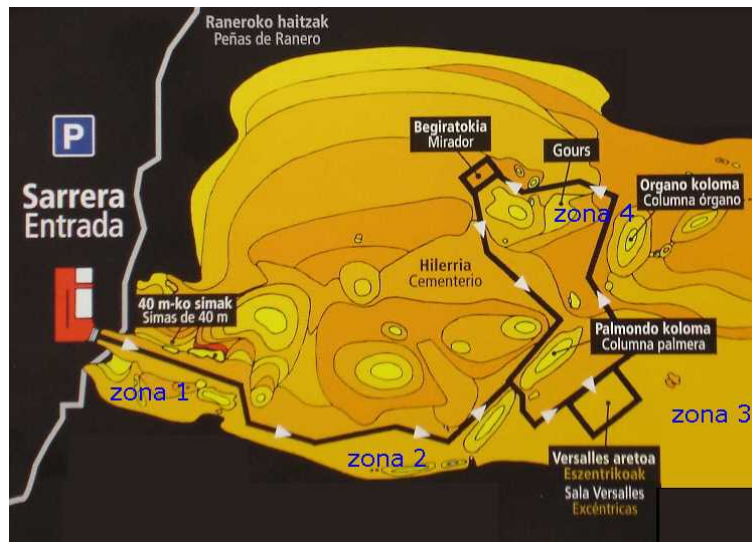


Figura 2: Zonas seleccionadas en la Cueva de Pozalagua.

En el caso de que los responsables de la cueva estuvieran interesados en proseguir con la investigación, se estudiaría la posibilidad de que estas medidas se pudieran realizar *in situ*. Para ello, se instalarían los equipos de medida (Raman y Rayos-X) en la cueva.

La obtención de los valores medioambientales indicados se ha realizado mediante instrumental portátil. También se han caracterizado estos mismos parámetros de algunos de los puntos que presentan alta proliferación de musgo.

A partir de los valores experimentales de humedad relativa y temperatura, se ha calculado el valor de punto de rocío (P_r) referido al P_r atmosférico. Este parámetro indica la temperatura a la cual el aire de la cueva queda saturado y por debajo de la cual se produce la condensación con la humedad relativa actual. Estos valores se han calculado para cada zona de la cueva, utilizando la fórmula siguiente:

$$P_r = \sqrt{\frac{H}{100}} \times [112 + (0.9 \times T)] + (0.1 \times T) - 112$$

donde, P_r = Punto de rocío; T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); H = Humedad relativa

En las muestras de agua, recogidas en las concreciones calcáreas y los "gours", se ha determinado el pH, temperatura y mediante valoración complexométrica se ha determinado la concentración de carbonato cálcico.

Para la selección de la potencia láser (mW) a utilizar en las medidas de espectroscopia Raman, se ha tenido en cuenta la composición y la porosidad de los materiales a analizar.

La potencia de láser utilizada en las medidas en las concreciones calcáreas ha sido de 500 mW en la fuente, valor lo suficientemente elevado como para, evitando la descomposición térmica, producir la penetración adecuada del láser en la muestra y obtener el espectro de las distintas capas o extractos que la conforman.

El equipo de fluorescencia de rayos-x (ED-XRF) permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental de las concreciones calcáreas. En esta fase preliminar de la investigación, se han realizado únicamente determinaciones cualitativas, utilizando flujo de helio y con un potencial de 50 keV y 600 μ A de intensidad como parámetros de medida.

Los análisis con los modelos de equipos Raman (Reinshaw 110), y Fluorescencia de Rayos-X (ArtTAX) utilizados, solamente precisan muestras muy pequeñas (miligramos), ya que ambos equipos disponen de objetivos con los que se incide sobre una superficie de muestra menor a 200 micras. Los dos equipos permiten focalizar la superficie de la muestra durante la medida. Además, mediante el equipo Raman se pueden visualizar los microcristales que conforman las concreciones calcáreas (ver figuras 3 y 4).

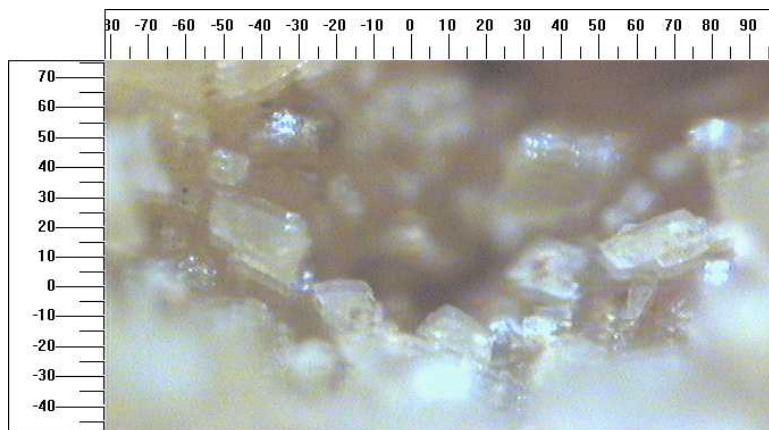


Figura 3: Microfotografía de una de las muestras analizadas, obtenida mediante la cámara del equipo de Espectroscopia Raman.



Figura 4: Microfotografía de una de las muestras caracterizadas, obtenida mediante la cámara del equipo de Fluorescencia de Rayos-X.

De todas maneras, para evitar fraccionar las muestras recogidas, ambas medidas instrumentales se han realizado sobre la totalidad de la masa de cada una de ellas.

4.- Resultados experimentales

4.1-Parámetros físico-químicos

Se han obtenido valores de parámetros ambientales mediante la instrumentación portátil en aquellos puntos donde se ha realizado un muestreo y/o tratamiento de las concreciones calcáreas. Los parámetros ambientales medidos se recogen en la tabla I.

Tabla I: Parámetros ambientales de las zonas seleccionadas.

09-11-2004

Zona	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
1	13.3	99.9	13.3
2	13.0	99.9	13.0
3	13.1	100	13.1
4	13.7	97.4	13.3

07-12-2004

Zona	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
1	14.1	99.5	14.0
2	14.5	99.9	14.5
3	15.0	99.9	15.0
4	15.3	97.4	14.9

Así mismo, los valores obtenidos en los puntos con mayor acumulación de musgo, puntos 1-1, 1-2 y 1-3 de la zona 1, punto 2-1 de la zona 2 y los puntos 3-1 y 3-2 de la zona 3 se recogen en las tablas II, III y IV respectivamente.

Tabla II: Parámetros ambientales de los puntos de mayor acumulación de musgo de zona 1.

09-11-2004

Punto	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
1-1	18.8	79.8	15.2
1-2	17.1	83.4	14.2
1-3	17.8	84.9	15.2

18-11-2004

Punto	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
1-1	15	74.8	10.5
1-2	13	96.4	12.4
1-3	13	96.6	12.5

07-12-2004

Punto	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
1-1	19.0	69.6	13.3
1-2	15.2	86.1	12.9
1-3	14.6	92.3	13.4

Tabla III: Parámetros ambientales de los puntos de mayor acumulación de musgo de zona 2.

07-12-2004

Punto	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
2-1	14.5	98.9	14.3

Tabla IV: Parámetros ambientales de los puntos de mayor acumulación de musgo de zona 3.

07-12-2004

Punto	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Punto de rocío
3-1	13.8	99.9	13.8
3-2	13.8	99.9	13.8

Al revisar los resultados de las tablas anteriores se puede decir que un aumento de temperatura conlleva la pérdida de humedad ambiental, y que en estas condiciones aumenta la población de musgo. Este aumento de temperatura y disminución de humedad está motivado por el tipo de foco utilizado en la iluminación de estos puntos (ver figura 5).



Figura 5: Relación entre el tipo de iluminación y la presencia de musgo.

Al comparar la zona 1 (tabla II) con las zonas 2 y 3 (tablas III y IV), se comprueba que existen diferencias significativas entre los valores recogidos, aunque en las tres zonas se ha observado proliferación de musgo.

Esto quiere decir que los puntos con el mismo tipo de foco luminoso (mismos vatios de potencia) no tienen por qué tener la misma temperatura y humedad ya que estos parámetros también dependen de factores ambientales de la cueva como corrientes de aire (variaciones de la concentración de CO₂), el número de visitas y el tiempo de estancia de éstas en determinados puntos, existencia de filtraciones de agua, etc.

En lo referente a la caracterización del agua que fluye por las concreciones calcáreas y la que se acumula en los "gours", los datos obtenidos se recogen en la tabla V y tabla VI respectivamente.

Tabla V: Parámetros medidos en agua de estalactitas.¹

09-11-2004

Zona	Temperatura (°C)	pH	Cond. (µS)	CaCO ₃ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	12.5	8.1	214	160.2	64.1
2	13.0	-	-	-	-
3	12.5	8.3	262	142.4	57.0
4	13.5	-	-	-	-

07-12-2004

Zona	Temperatura (°C)	pH	Cond. (µS)	CaCO ₃ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	14.2	8.0	189	142.4	57.0
2	14.7	8.3	265	195.8	78.3
3	15.0	8.3	285	231.4	92.6
4	15.2	8.2	221	160.2	64.1

Tabla VI: Parámetros medidos en agua de "gours".¹

09-11-2004

Zona	Temperatura (°C)	pH	Cond. (µS)	CaCO ₃ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	12.5	-	-	-	-
2	13.0	7.6	283	213.6	85.4
3	12.5	7.9	264	195.8	78.3
4	13.5	7.8	245	178.0	71.2

¹ La dureza total expresada como concentración de calcio está referida a la concentración conjunta de calcio y magnesio que son los dos iones formadores de dureza.

07-12-2004

Zona	Temperatura (°C)	pH	Cond. (µS)	CaCO ₃ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)
1	14.2	-	-	-	-
2	14.7	8.3	270	231.4	92.6
3	15.0	8.3	217	178.0	71.2
4	15.2	8.1	217	160.2	64.1

Al comparar los valores físico- químicos del agua recogida en las estalactitas (tabla V) con la retenida en los "gours" (tabla VI) se detecta que el H₂O de los gours tiene mayores valores de conductividad y concentración de carbonato cálcico y similares valores de pH y temperatura.

Al cotejar los valores de concentración de calcio de las tablas V y VI, con los valores de referencia de la tabla VII, se comprueba que, la muestra de agua recogida en las estalactitas y la tomada en los "gours", se corresponden con el tipo de agua de dureza media.

Tabla VII: Valores de referencia para la evaluación de la dureza total.

Dureza	Grados (°f)	mmol/l Ca ⁺² +Mg ⁺²	mg/l Ca ⁺²
Blanda	<12.5	<1.3	<50
Mediana	12.5 - 25	1.3 - 2.5	50 - 100
Dura	25 - 37	2.5 - 3.8	100 - 150

$$1 \text{ °f} = 0.560 \text{ °d} = 0.100 \text{ mmol Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} = 4.00 \text{ ppm Ca}^{+2}$$

Las abreviaturas °f= grado de dureza francés, °d= grado de dureza alemán

La gran proliferación de roca calcárea en el valle de Karrantza y zona limítrofe, en contraste con estas relativamente bajas concentraciones de carbonato cálcico encontradas, inducen a pensar que esto se debe a que el recorrido subterráneo del H₂O que llega a la cueva, es corto y ésta no tiene tiempo suficiente para poder disolver mayor cantidad de sales. En un próximo estudio, mediante el empleo de trazadores, se tiene previsto confirmar este extremo.

Los valores de las tablas V y VI servirán, además de para conocer mejor el proceso de formación del musgo en las concreciones calcáreas, como pauta para elaborar disoluciones en el laboratorio para ser utilizadas en el tratamiento de limpieza del musgo.

4.2- Caracterización de las concreciones calcáreas

En la figura 6 se pueden ver las muestras sobre las que se ha realizado las caracterizaciones mediante los equipos Raman de microsonda y fluorescencia de rayos-X. Estas siete muestras de concreciones calcáreas corresponden a las cuatro zonas seleccionadas para el estudio y han sido recogidas en el suelo de la cueva.

Según la investigación histórica de la gruta, estos pequeños trozos recogidos tienen su origen en las voladuras realizadas durante la explotación de la antigua cantera adyacente, antes de ser descubierta en 1957 la cueva de Pozalagua.

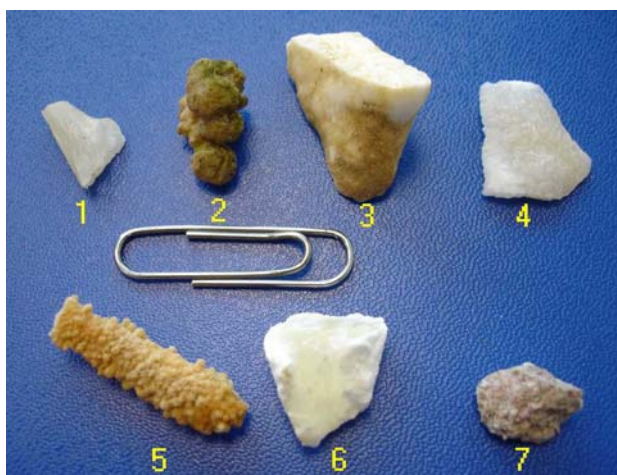


Figura 6: Muestras sobre las que se ha realizado la caracterización.

Como ya se ha indicado en el apartado anterior, la espectroscopia Raman y la fluorescencia de rayos-X son técnicas instrumentales que no modifican la muestra analizada; ello hace posible, devolver las siete muestras, una vez medidas, a los puntos donde fueron tomadas.

4.2.a Caracterización por espectroscopia Raman

Los valores bibliográficos de las bandas espectroscópicas características de cada uno de las especies cristalinas, identificadas en esta investigación preliminar, se recogen en la tabla VIII.

Tabla VIII: Bandas espectroscópicas características de aragonito, calcita y dolomita.

	Valores referenciados cm^{-1}
Calcita CaCO_3	1086, 712, 281
Aragonito CaCO_3	1084, 705, 205
Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1098, 725, 301

En ocasiones, algunos autores hacen referencia, además de las bandas indicadas, a otros picos. Para la calcita también indican señales en 1748, 1436 y 1067 cm^{-1} , y en el caso de la dolomita, señales en 1761, 1442, 882 y 339 cm^{-1} . No obstante, teniendo en cuenta la nitidez de los espectros obtenidos, se considera que son suficientes los valores recogidos en la tabla VIII.

En concreto, sobre las muestras que se visualizan en la figura 6 se han obtenido los resultados que se resumen a continuación.

En la figura 7 se recogen los espectros obtenidos en la muestra 1 de la zona 2 y de la muestra 3 ubicada en la zona 3. Al comparar las bandas de ambos espectros con los valores recogidos en la tabla VII, se constata que la muestra 1 está cristalizada como aragonito y la muestra 3 como calcita.

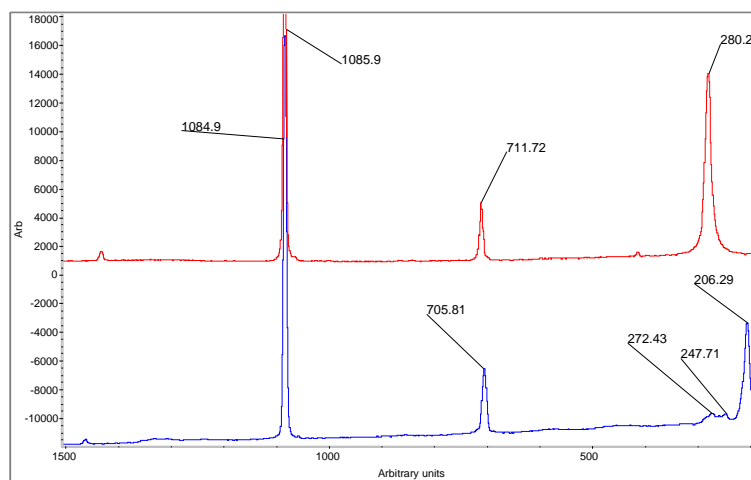


Figura 7: Espectros de aragonito (azul) de muestra 1 y calcita (rojo) de muestra 3.

En la muestra 4 recogida en zona 2 se ha obtenido el espectro de la figura 8, cuyas bandas indican la aparición conjunta de ambas especies en una misma concreción calcárea.

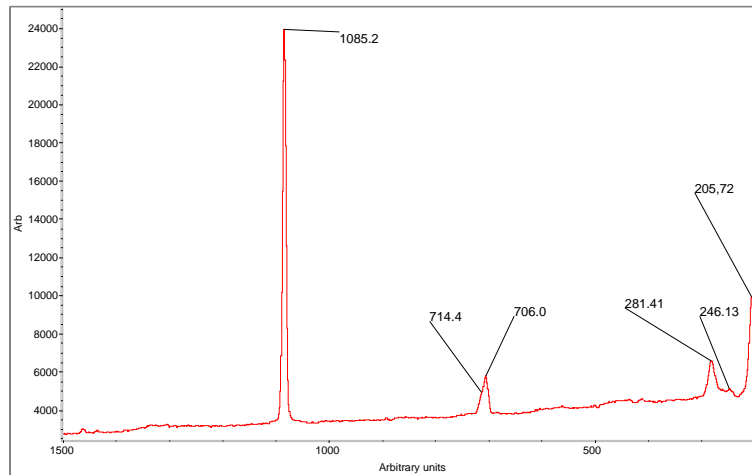


Figura 8: Aparición conjunta de ambas especies, aragonito y calcita, en la muestra 4.

En ocasiones, un mismo tipo de cristalización da lugar a un aspecto superficial diferente. Así, en la muestra 6 recogida en la zona 3 (ver figura 9), se distingue una superficie vítrea y otra pulverulenta, y sin embargo, al caracterizarlas se ha comprobado que ambas están cristalizadas como calcita (figura 10).



Figura 9: Distinto aspecto superficial, mismo tipo de cristalización en muestra 6.

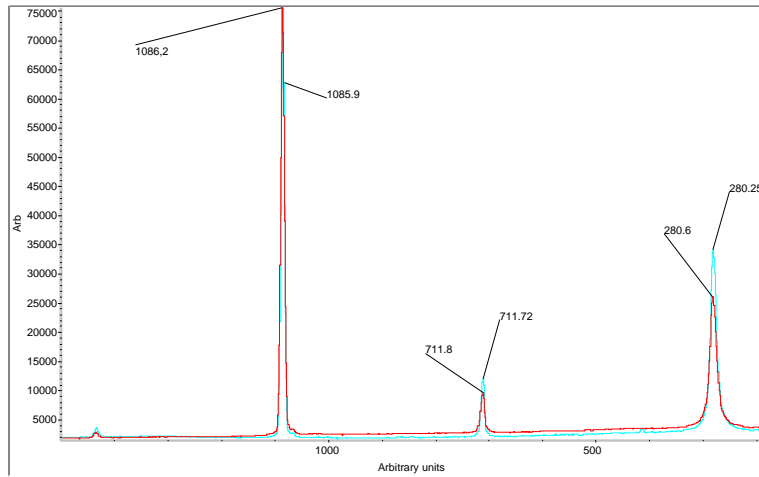


Figura 10: Espectros de la superficie polvorienta (azul) y vítrea (rojo).

En otras ocasiones, como es el caso de las muestras 1 y 6 recogidas en las zonas 1 y 3 respectivamente, tienen un aspecto superficial vítreo similar (ver figura 11), pero sus respectivos espectros Raman (ver figura 12) indican que una ha cristalizado como aragonito y la otra como calcita.



Figura 11: Mismo aspecto superficial, distinto tipo de cristalización en muestras 1 y 6.

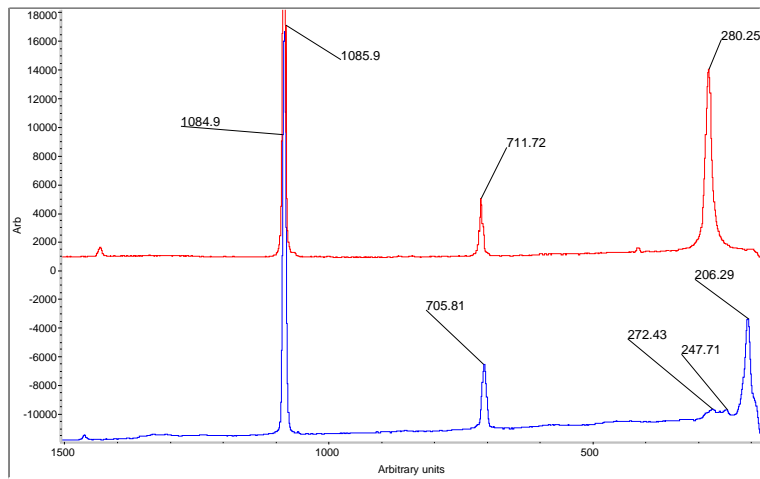


Figura 12: Espectros de aragonito (azul) de muestra 1 y calcita (rojo) de muestra 6.

La presencia de musgo (muestra 2) y arcilla (muestra 3) sobre las superficies calcáreas enmascara parcialmente las bandas características de las especies cristalinas identificadas. En la figura 13 puede observarse la diferencia de espectros obtenidos antes y después de la limpieza de arcilla en una superficie de aragonito (muestra 3).

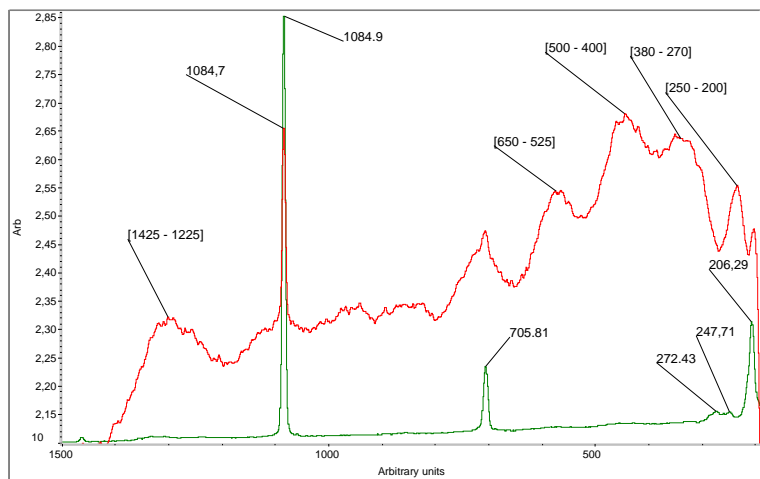


Figura 13: Espectros de un aragonito con arcilla (rojo) y sin arcilla (verde) en la superficie.

En la zona 4, además de concreciones de aragonito y de calcita, se ha hallado dolomita², y al igual que las dos primeras, ésta también se ha caracterizado mediante Espectroscopia Raman. En la figura 14 se recogen dos de los espectros obtenidos al explorar la superficie de la muestra 7 (ver

figura 6), recogida en la indicada zona 4. El espectro en color azul corresponde a la porción de superficie de la muestra cristalizada como dolomita y el rojo a la de aparición conjunta de dolomita y calcita.

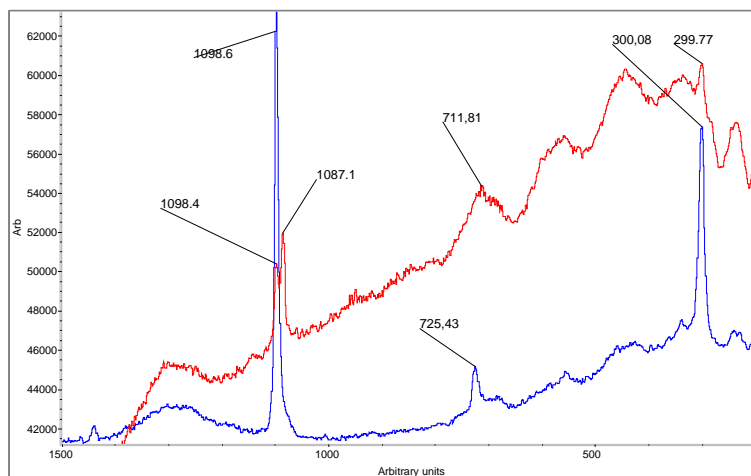


Figura 14: Espectros de la muestra 7. En color azul la dolomita y la aparición conjunta de dolomita con calcita en rojo.

Las bandas que se observan en ambos espectros, que no corresponden ni a la dolomita ni a la calcita, están motivadas por la presencia de arcilla en la muestra 7.

Los valores medios obtenidos para cada una de las bandas características de los compuestos hallados en este estudio preliminar se recogen en la tabla IX. Como se observa los valores de referencia, recogidos para cada mineral en la tabla VIII, están contenidos en los intervalos de confianza mostrados en la tabla IX

Tabla IX: Valores experimentales obtenidos para las bandas de distintas cristalizaciones.

	Valores experimentales (cm ⁻¹)
Calcita CaCO ₃	1086.0 ± 0.6 _{n=12} , 712.3 ± 1.0 _{n=9} , 281.2 ± 0.5 _{n=12}
Aragonito CaCO ₃	1084.8 ± 0.2 _{n=7} , 704.9 ± 1.2 _{n=7} , 205.4 ± 0.6 _{n=7}
Dolomita CaMg(CO ₃) ₂	1098.6 ± 0.1 _{n=4} , 724.9 ± 0.9 _{n=4} , 299.9 ± 0.2 _{n=4}

² Dolomita: Mineral de Carbonato doble de calcio y magnesio en distintas proporciones. La proporción entre calcio y magnesio varía entre 58 : 42 y 47^{1/2} : 52^{1/2}.

Por los resultados obtenidos en las anteriores caracterizaciones Raman, el compuesto mayoritariamente identificado en la Cueva de Pozalagua es el carbonato cálcico (CaCO_3) que se encuentra cristalizado como aragonito y como calcita debido al fenómeno denominado polimorfismo. En menor cuantía también ha sido identificada la dolomita.

Se conoce que el entorno de la Cueva de Pozalagua es fundamentalmente Dolomítico. Sin embargo la dolomita sólo se ha detectado en la muestra 7. Ésta es la única muestra que se puede considerar como procedente de un desprendimiento de la pared de la cueva.

El resto de muestras son desprendimientos bien de estalactitas o bien de estalagmitas, formaciones generadas en el interior de la cueva por precipitación de las sales disueltas en el agua que circula por la misma. Curiosamente en estas muestras no se ha detectado dolomita sino una o ambas de las formas polimórficas de carbonato cálcico.

Aceptando el determinismo que los radios atómicos o iónicos comunican a la estructura cristalográfica, es forzoso aceptar con Goldschidt que las sustancias polimorfas son aquellas que se encuentran en el límite de estabilidad entre dos o más tipos estructurales.

Las dos cristalizaciones de carbonato cálcico caracterizadas en el presente estudio, el aragonito (rómico) y la calcita (ditrigoal) constituyen un ejemplo clásico de dimorfismo. Esta propiedad del CaCO_3 se explica por el hecho de ser el calcio elemento intermedio entre los iones pequeños (Fe, Mn, Zn), susceptibles de producir redes trigonales, y los iones grandes (Sr, Ba, Pb), que producen cristalizaciones rómbicas.

También se conoce que el aragonito a temperatura ambiente y en presencia de agua o de disoluciones que contengan carbonato cálcico disuelto, se transforma, sin cambiar su aspecto inicial, en un agregado de cristales de calcita y además esta transformación de aragonito en calcita es irreversible (R. Candel Vila).

Estas formas cristalinas del CaCO_3 no siempre pueden diferenciarse visualmente. En este sentido, tal y como se ha comprobado en este apartado, la Espectroscopia Raman es una herramienta de identificación muy útil, puesto que las distintas formas cristalinas del CaCO_3 tienen su espectro característico.

4.2.b Caracterización por fluorescencia de rayos-X

Como ya se ha indicado, esta técnica instrumental permite realizar un análisis elemental de la muestra. En concreto, las medidas realizadas han permitido determinar la composición elemental de algunas de las muestras recogidas y por otro lado confirmar los resultados obtenidos en los análisis mediante espectroscopia Raman.

En el caso de la muestra 6, se pueden distinguir dos zonas de distinto aspecto (ver figura 9) a pesar de que como ya se ha indicado, la caracterización espectroscópica revela la presencia de calcita en ambas áreas. En las figuras 15 y 16 se recogen los espectros de fluorescencia de rayos-X obtenidos en las dos zonas indicadas. Los espectros identifican en ambas áreas de la muestra 6, además del calcio característico de la calcita, la presencia de hierro y metales varios en muy baja concentración.

El hecho de que las dos zonas presenten la misma composición elemental, unido a la caracterización realizada mediante el equipo Raman, lleva a la certeza de que las dos áreas son iguales en cuanto al sistema de cristalización (calcita) y composición cualitativa elemental.

La diferente fisonomía que presentan ambas áreas, podría deberse a una diferencia en las concentraciones de alguno de sus componentes. Para acreditar esta hipótesis se debería realizar un análisis cuantitativo, de las dos zonas de la muestra, que debido a los objetivos y al alcance del presente estudio su realización se considera poco significativo.

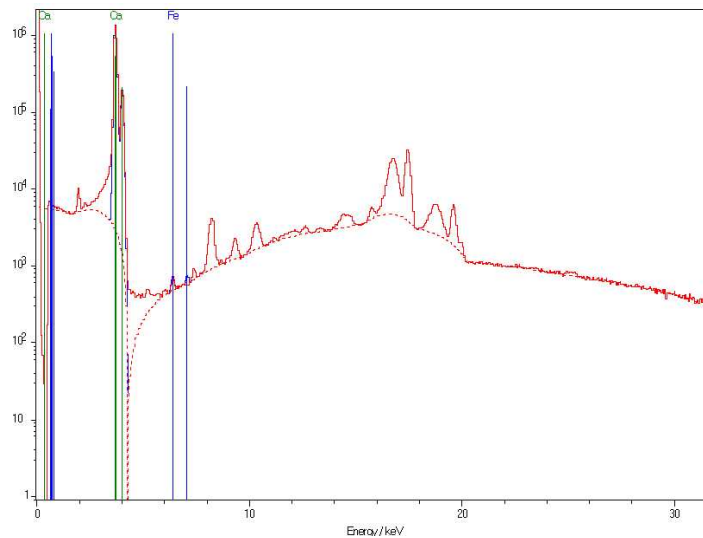


Figura 15: Espectro cualitativo de Fluorescencia de rayos-X de la zona de aspecto polvoroso de la muestra 6.

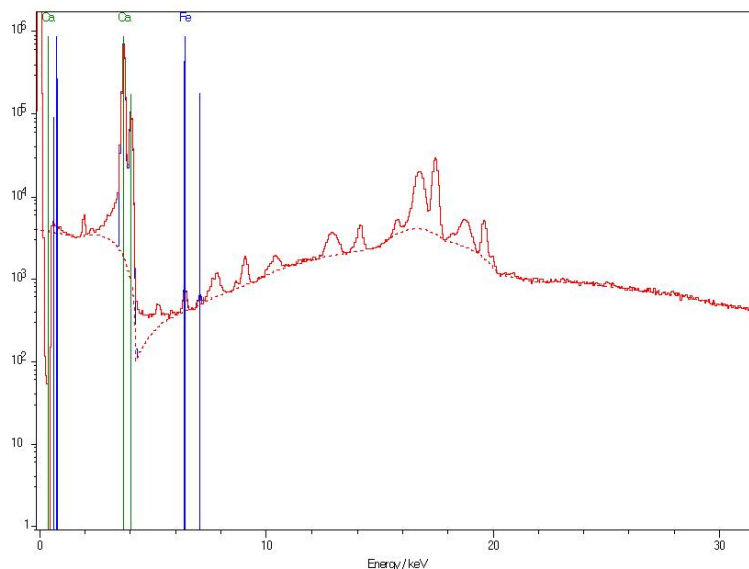


Figura 16: Espectro cualitativo de Fluorescencia de rayos-X de la zona de aspecto vítreo de la muestra 6.

La caracterización espectroscópica de la muestra 7 indica que se trata de una dolomita. Mediante el equipo de fluorescencia de rayos-X se han podido identificar los iones calcio y magnesio que forman parte de la composición característica de una dolomita. El estudio de la composición elemental de esta muestra refleja la presencia de otros elementos como hierro, vanadio, silicio y manganeso (ver figura 17), en cantidades muy superiores a las encontradas en la muestra 6.

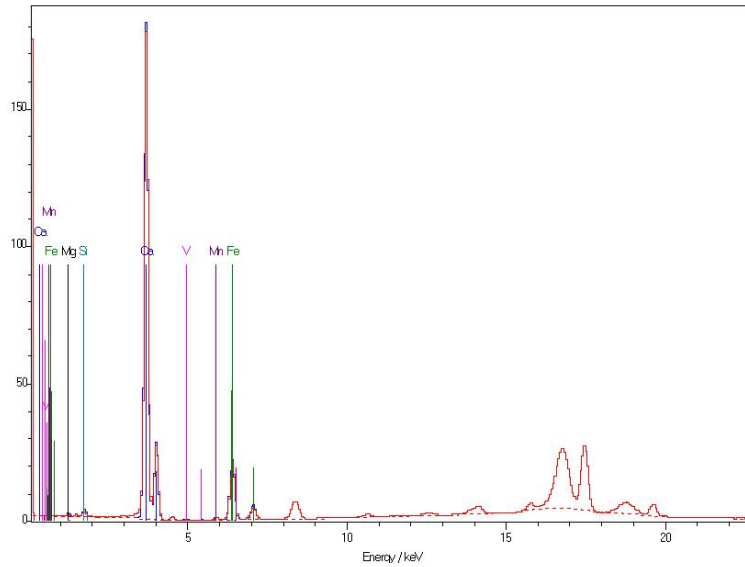


Figura 17: Espectro de fluorescencia de rayos-x de la muestra 7.

En el análisis con el equipo Raman de la muestra 5, únicamente ha sido posible caracterizar la calcita, que por sí misma no explica el color pardo que presenta la muestra (ver figura 6). En la exploración, mediante fluorescencia de rayos x de dicha muestra (ver figura 18), se ha constatado la presencia de hierro y calcio, además de otros metales, a nivel traza, como el zinc. Esa alta proporción de hierro explicaría el color de la muestra 5.

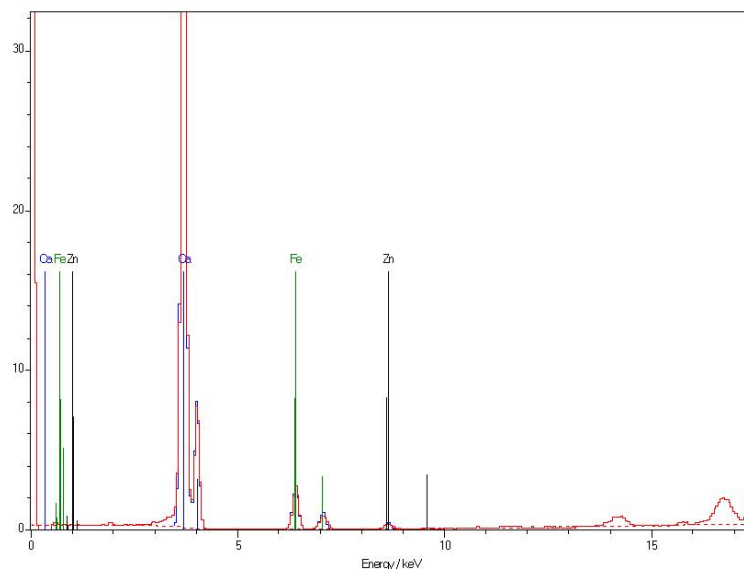


Figura 18: Espectro de fluorescencia de rayos-X de la muestra 5.

5.- Protocolo de gestión del musgo de las concreciones calcáreas

Aunque se ha observado que en las cuatro zonas seleccionadas existe musgo, debido al carácter preliminar de este estudio, solamente se ha establecido protocolo de tratamiento para el punto 2.1 de la zona 2 y los puntos 3.1 y 3.2 de la zona 3.

Este protocolo consta de un lavado inicial (fase previa) mediante pulverizado con agua, seguida de tres fases que suponen condiciones de tratamiento de cada vez mayor poder limpiador y que se aplicarán en función de las necesidades en cada zona a tratar.

FASE PREVIA: Aplicación de agua mediante pulverizado

Esta etapa consiste en el pulverizado con agua a una presión de 0.5/1 Kg/cm² de la superficie a limpiar (ver figura 19). El pequeño volumen de agua (50/100 ml) utilizado, durante los lavados previos aplicados, ha sido la que fluye del techo de la cueva y recogida en las propias concreciones calcáreas tratadas. Al utilizar el agua de la propia cueva se consigue no alterar el estado actual de las superficies.

Si en un futuro se precisase tratar superficies más extensas y en consecuencia un mayor volumen de agua, para evitar modificar el equilibrio hidráulico actual de la cueva, ésta se elaboraría en el laboratorio con los parámetros físico-químicos que posee el H₂O de la cueva y que están recogidos en las tablas V y VI.



Figura 19: Método de aplicación de la fase previa de tratamiento.

FASE 1: Aplicación del producto mediante pulverizado

Se aplica el producto en estado líquido mediante pulverizado (figura 19) y se deja actuar durante 10 minutos, tras los cuales se retiran los posibles restos con agua propia de la cueva. En esta fase se eliminan las manchas menos ancladas, consiguiendo zonas afectadas más reducidas y facilitando así las tareas de las siguientes fases.

La primera fase del protocolo es la de menor poder limpiador, es por ello que mientras se siga observando mejoría con la aplicación de esta fase, no se pasará a la siguiente.

Además, dado que el tratamiento de esta primera fase no tiene un carácter tan localizado como los siguientes, se tomarán las medidas necesarias para no tratar superfluamente las zonas en las que se ha eliminado el problema. Por consiguiente, una vez que las zonas a tratar queden reducidas de manera que puedan ser aisladas para posibilitar la aplicación de emplastos se pasará al tratamiento de 2ª Fase.

FASE 2: Aplicación del producto mediante emplastos de baja concentración

Se empapa el papel de restauración, aplicado previamente en la zona a tratar, con el líquido y a continuación se aplica la mezcla del producto mediante emplastos localizados. Para evitar que la concentración inicial de estos emplastos disminuya por captación de agua (humedad ambiental 100% aprox.) se tapan mediante parafilm y así continuarán actuando durante el periodo de tiempo estimado previamente (ver figura 20).

Una vez retirado el emplasto se eliminan los restos mediante pulverizado con agua y se hace un último aclarado con agua de la cueva. Esta fase se aplicará hasta que no se observen diferencias apreciables entre una aplicación y otra.

FASE 3: Aplicación mediante emplastos de mayor concentración

Se aplica del mismo modo que los emplastos de la fase 2. Esta fase sólo se aplicará en aquellos casos en los que no se consiga eliminar el verdín mediante la fase 2.



Figura 20: Método de aplicación de las fases 2 y 3 del protocolo de limpieza.

5.1- Concreciones calcáreas de la zona 2

En esta zona se ha tratado una única estalactita que presentaba la alteración que puede verse en la figura 21.

Esta concreción calcárea se ha tratado mediante la Fase 1 del protocolo de limpieza y se han tomado fotografías después de cada aplicación hasta un total de 2 aplicaciones, en las que se ha constatado la disminución de los contaminantes, arcilla y musgo (ver figura 22). Como se ha indicado con anterioridad, esta estalactita se seguirá tratando mediante este procedimiento hasta que no se observen diferencias aparentes entre dos aplicaciones consecutivas.



Figura 21: Aspecto inicial de la concreción calcárea tratada en el punto 2-1 de la zona 2.



Figura 22: Aspecto inicial y aspecto tras 2ª aplicación de la Fase 1.

5.2 - Concreciones calcáreas de la zona 3

Para evitar interferir en el normal funcionamiento de las visitas a la cueva, se han seleccionado concreciones calcáreas de esta zona porque queda oculta a la mirada de los visitantes de la cueva.

En la zona 3 se han tratado dos concreciones calcáreas afectadas por restos de arcilla y colonización de musgo con la fase 2 y 3 del protocolo de limpieza. El estado inicial en el que se encontraban puede observarse en la figura 23.

Cada una de estas estalactitas se ha tratado mediante una única fase del protocolo una vez valoradas las necesidades en cada caso.



3-1



3-2

Figura 23: Estado inicial (Octubre 2004) de las estalactitas tratadas en la zona 3.

Estalactita 3-1: Se ha tratado con la Fase 2 del protocolo. Se han tomado fotografías después de cada aplicación para comprobar la evolución del estado superficial de la estalactita y de las zonas tratadas. A medida que se ha ido reduciendo el tamaño de las zonas afectadas, se han aplicado emplastos cada vez más localizados para no dañar la superficie ya libre de musgo. A fecha del presente informe, se le han aplicado un total de 6 emplastos localizados y la limpieza obtenida tras dicho tratamiento se puede constatar en detalle en la figura 24.

Se ha observado que tras cada aplicación se van eliminando gran parte del musgo, pero todavía quedan restos localizados en aquellas zonas donde inicialmente tenían un mayor espesor o anclaje (zonas de un verde más intenso).

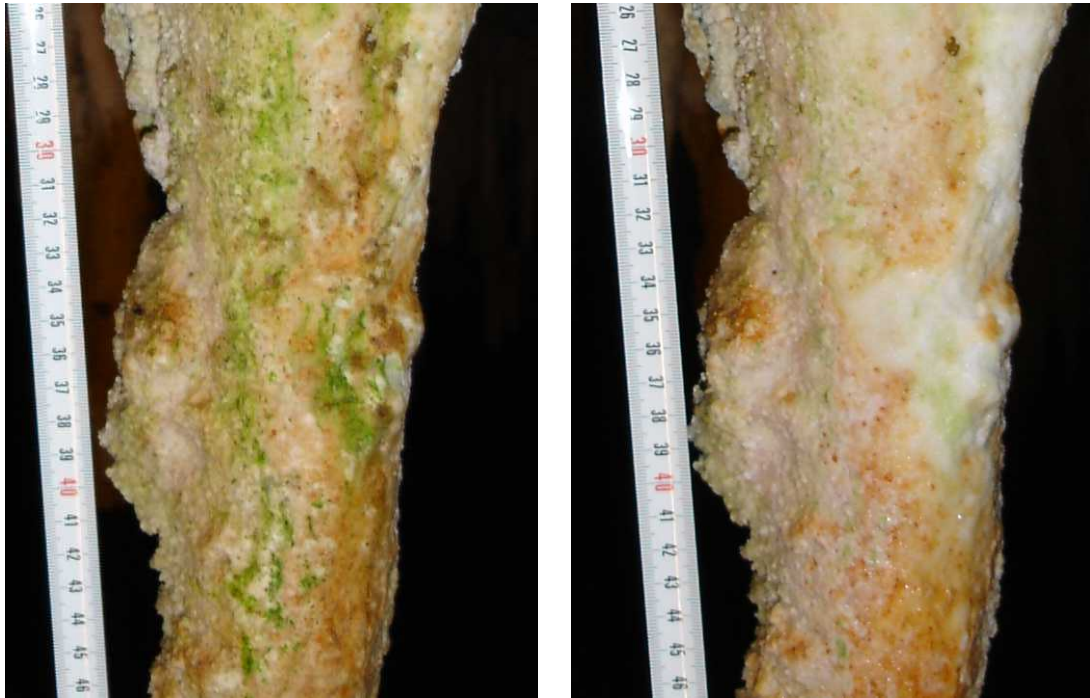


Figura 24: Aspecto inicial y aspecto tras 6ª aplicación de la Fase 2 en la estalactita 3-1.

Estalactita 3-2: Se ha tratado mediante la Fase 1 del protocolo. Al igual que en el caso anterior, se han tomado fotografías después de cada aplicación, hasta un total de 5 aplicaciones.

Al contrario que con las aplicaciones de la Fase 2 realizadas sobre la estalactita 3.1, se ha constatado que a partir de la tercera aplicación ya no se elimina el musgo de forma apreciable, por lo que en este caso no hubieran sido necesarias las 5 aplicaciones de la Fase 1. Como ya se ha indicado, la primera fase del protocolo es la de menor poder limpiador, es por ello que para seguir limpiando habría que pasar a la siguiente fase. La limpieza obtenida se puede observar en detalle en la figura 25.

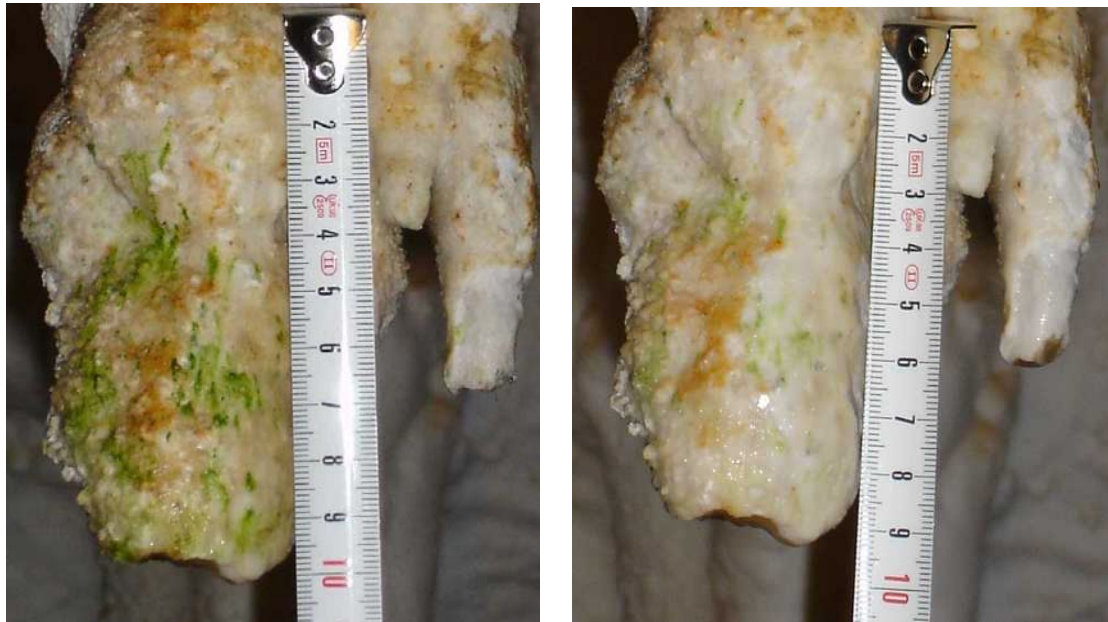


Figura 25: Aspecto inicial y aspecto tras 3ª aplicación de la Fase 1 en la estalactita 3-2.

6.- Conclusiones

La objetividad y equilibrio del presente estudio se ha pretendido conseguir siguiendo la última tendencia en el campo de la investigación, que aconseja el empleo de un equipo multidisciplinar. Para ello se han aunado los puntos de vista espeleológico y químico, cada uno desde su ámbito del conocimiento, articulados y completados mediante la visión industrial de la empresa Bessier S.A.

Siguiendo las pautas marcadas por la investigación histórica de la cueva de Pozalagua, se han seleccionado cuatro zonas para la realización de los diferentes controles analíticos y actuaciones de limpieza de la cueva.

Los resultados obtenidos en la determinación de los parámetros medioambientales en el aire, agua y las concreciones calcáreas de la cueva, nos llevan a las siguientes consideraciones.

1. Todas las variables han sido obtenidas mediante el empleo de técnicas instrumentales de carácter no destructivo. El hecho de ser técnicas que no modifican las muestras analizadas, ha permitido poder volver a

depositar las siete muestras, una vez examinadas, a los puntos donde fueron tomadas.

2. En las primeras tres zonas de la cueva el agua del ambiente se halla condensada, puesto que se alcanza el punto de rocío, al contrario de la zona 4 (ver tabla I). Los datos de la tabla II reflejan que en los puntos de acumulación de musgo no se alcanza el punto de rocío.
3. Los puntos donde se ha detectado mayor proliferación de musgo, coinciden con los valores menores de humedad relativa y mayores de temperatura. También se ha comprobado que estos puntos se corresponden con algunos puntos de iluminación de la cueva.
4. Lo referido anteriormente nos lleva a indicar que algunos de los focos luminosos, instalados en la cueva, son inadecuados porque desprenden excesivo calor. Esta energía calorífica, hace que se incremente la temperatura y se reseque el ambiente en las proximidades a dichos sistemas de iluminación (ver figura 5).
5. Paralelamente, al comparar los valores de la tabla II con los recogidos en las tablas III y IV, se constata que puntos con la misma potencia eléctrica en su foco luminoso, no presentan los mismos valores de humedad relativa, temperatura y punto de rocío. Esto nos está indicando que, además del tipo de foco luminoso, la proliferación de musgo está influenciada por otras variables ambientales, tales como, corrientes de aire, tiempo de estancia y número de visita en determinadas zonas y/o filtraciones de agua en diferentes lugares de la cueva.
6. El agua acumulada en los "gours" tiene una concentración de carbonato de calcio y magnesio ligeramente superior a la recogida directamente en las estalactitas y estalagmitas (ver tablas V y VI), pero ambas, según los valores de referencia de la tabla VII, pueden ser consideradas como aguas de dureza media (1.3 / 2.5 mmol/l de $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$).

7. Tanto los terrenos del valle de Karrantza como los limítrofes con la cueva son mayoritariamente de origen calcáreo, por lo que la dureza de las aguas que fluyen en la cueva debería ser mayor a la determinada. Esto podría deberse a que la rapidez con que aflora el agua subterránea, reduce mucho el tiempo de contacto entre el agua y el suelo calizo de la zona, no permitiendo una mayor disolución de sales de calcio y magnesio. Esta hipótesis deberá ser comprobada, en un próximo estudio, mediante el empleo de algún trazador inerte.
8. Mediante la comparación de los espectros Raman obtenidos, con los valores de referencia de la tabla VIII, se constata que el compuesto mayoritariamente presente en las concreciones de la cueva de Pozalagua es el carbonato cálcico, que se encuentra cristalizado como aragonito y calcita (dimorfismo), a pesar de que la base geológica de la cueva es dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio).
9. Teniendo en cuenta que el aragonito puede transformarse en calcita y que esta transformación es irreversible, se puede decir que:
 - a) El carbonato cálcico caracterizado en los análisis como aragonito se ha formado directamente en la cueva.
 - b) La calcita detectada puede tener dos orígenes a) formada inicialmente en la cueva y/o debido a la transformación del aragonito en calcita.
10. El análisis cualitativo, realizado con la técnica de fluorescencia de rayos-x, ha servido para verificar los resultados obtenidos mediante la espectroscopia Raman y también para conocer la composición elemental de las concreciones calcáreas (muestras 1-6) y de la base geológica de la cueva (muestra 7).
11. Mediante el equipo de Fluorescencia de rayos-X se han podido identificar, por un lado, como catión mayoritario el calcio, que forma parte de la composición característica de la calcita y el aragonito. En la muestra 7 se ha identificado calcio y magnesio que forman parte de la composición propia de una dolomita. Así mismo este estudio de la composición

elemental de las muestras, refleja la presencia minoritaria de otros elementos tales como hierro, cinc, vanadio, silicio y manganeso en el material base de la cueva, mientras que las concreciones sólo se detectan trazas de hierro y cinc.

12. En esta primera actuación, sobre las conformaciones calcáreas, no se ha considerado oportuno aplicar el protocolo de limpieza completo, ya que no se persigue limpiar completamente las zonas calizas tratadas; sino más bien comprobar la efectividad e idoneidad del procedimiento aplicado.
13. Si se comparan entre sí las figuras 26 y 27 se comprueba que el procedimiento de limpieza utilizado, aunque parcialmente aplicado, es eficaz en la eliminación de restos de arcilla y del musgo acumulados en la superficie de las distintas concreciones calcáreas tratadas.
14. Paralelamente, si se contrastan estas dos mismas figuras, se puede observar que el proceso de limpieza aplicado respeta el aspecto primitivo, incluidas las vetas e incrustaciones rojizas de hierro, de las estalactitas y estalagmitas tratadas.
15. En las futuras actuaciones que se realicen en la cueva, el protocolo será aplicado en su totalidad o parcialmente, en función de las necesidades de cada superficie a tratar. El procedimiento de limpieza completo consta de cuatro fases:
 - Fase preliminar: Pulverizado con H₂O, a una presión < 1 Kg./cm², de características físico-químicas iguales a la recogida en la cueva.
 - Fase 1: Aplicación del producto de limpieza mediante pulverizado a una presión <1 Kg./cm².
 - Fase 2: Aplicación de emplastos de baja concentración.
 - Fase 3: Aplicación de emplastos de mayor concentración.



Figura 26: Aspectos iniciales (Octubre 2004) de las estalactitas 3-1 y 3-2.

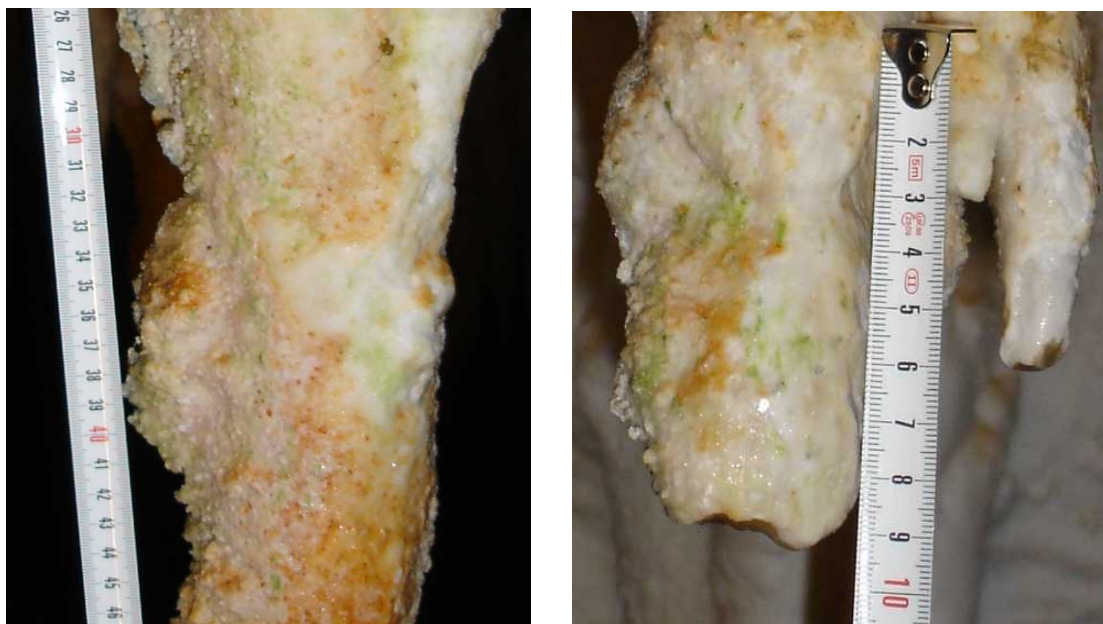


Figura 27: Aspectos actuales (Diciembre 2004) de las estalactitas 3-1 y 3-2

Llegado a este punto, conviene recordar que el carácter preliminar del estudio hace que no se haya completado el número y tipo de caracterizaciones y en consecuencia, tampoco las actuaciones de tratamiento de limpieza de las concreciones calcáreas.

Por todo ello, se debe tener en cuenta que las consideraciones recogidas en el presente trabajo, deberán ser complementadas con los resultados que se obtengan en un futuro estudio.

7.- Actuaciones futuras en la cueva

En el trabajo que próximamente se tiene previsto llevar a cabo, y que servirá para completar el presente estudio, se encaminará a un mayor conocimiento de: a) la composición del agua que le llega a la cueva b) de sus concreciones calcáreas c) las causas de la proliferación de musgo, su eliminación y prevención futura.

También se contrastaría una posible descalcificación de las concreciones calcáreas, para en el caso de estar produciéndose intentar atajarla y después proponer medidas para prevenirla en el futuro.

Para ello, sería necesario realizar un muestreo más amplio que abarcará un mayor número de zonas y se analizará más en profundidad el agua que llega a la cueva. Ello aportaría un mayor número de determinaciones, y por consiguiente un mejor conocimiento de la cueva con vistas a posibles actuaciones futuras.

En las muestras de agua que se recojan en la cueva, se determinarán mediante la técnica de cromatografía iónica, entre otros, los aniones F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} , así como los cationes sodio, hierro, calcio, estroncio, bario, magnesio.

Mediante electrodo para sólidos se tiene prevista la determinación directa, en la propia cueva, del pH de las concreciones calcáreas.

También será útil conocer el tipo de musgo (especie, composición) en las distintas zonas de la cueva. Ello permitirá conocer si un desigual

comportamiento, frente al protocolo de limpieza, se debe a un heterogéneo anclaje entre zonas o/y a una composición distinta del musgo.

Los datos de temperatura, humedad, punto de rocío y concentración de CO₂ serán recogidos en continuo de forma automática mediante estaciones medioambientales instaladas en distintas zonas de la cueva.

Esto posibilitará, entre otras cosas, estudiar la correlación entre los valores de estos cuatro parámetros y el número de visitantes, y así determinar si las variaciones superficiales de las concreciones calcáreas son influenciadas por agentes externos (visitas, tipo de iluminación, falta de ventilación...), o por fenómenos propios de la cueva (transformación de aragonito en calcita, procesos de descarbonatación y disolución...)

Este mayor número de determinaciones y la caracterización físico-química más detallada aportará un conocimiento más completo de la cueva que posibilitará unas conclusiones y posteriores actuaciones más definitivas sobre el musgo que los recogidos en el estudio preliminar que se presenta.

Una vez especificadas las labores pendientes de realizar, se finaliza indicando que esta relación de tareas no está cerrada porque es de suponer que a medida que nos adentremos en la investigación surgirán otras nuevas.