

ESTUDIO QUIMICO FISICO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS AGUAS KARSTICAS DE LA REGION DE SAN ANTONIO DE LOS BAÑOS (LA HABANA, CUBA). MEDIANTE EL USO DE MODELOS MATEMATICOS,

por Reynerio J. FAGUNDO (1) y Julio J. VALDES (2)

Résumé.

En utilisant les principes géochimiques énoncés par GARRELS, LANGMUIR et autres auteurs, le comportement physico-chimique des eaux karstiques de la région de San Antonio de los Baños est étudié au moyen d'un traitement mathématique qui tient compte de la concentration ionique, de la température, du pH, des valeurs des constantes d'équilibre de la force ionique, du coefficient de saturation de la calcite, de la pression partielle de CO_2 et de la dureté. Ces calculs sont effectués au moyen d'un programme Fortran IV et ils sont réalisés sur ordinateur Iris 50.

Dans la zone étudiée, arrivent simultanément un système subaérien et un réseau de drainage souterrain avec une zone d'écoulement en conduit et une autre d'écoulement diffus. Les échantillons représentent ces types hydrodynamiques de circulation.

Abstract.

According to geochemical principles reported by GARRELS, LANGMUIR and others, the physico-chemical behavior of the San Antonio de los Baños karst waters are studied by means of a mathematical treatment with temperatures, pH and ionic concentration data, the coefficient A and B of the Debye-Huckel equation, the equilibrium constants, the ionic strength, the calcite saturation ratio, the partial CO_2 pressure and hardness, were calculated for the different temperatures by a Fortran IV computer program on a Iris 50 machine.

In the region studied, a simultaneous occurrence of a subaerial drainage system and an underground drainage network can be found. The latter is integrated by a zone of conduit flow and other of diffuse flow. Sampling is representative of these hydrodynamic types.

Resumen.

Utilizando los principios geoquímicos reportados por GARRELS, LANGMUIR y otros autores, se estudia el comportamiento químico y físico de las aguas kársticas de la región de San Antonio de los Baños, mediante un tratamiento matemático que procesa la concentración iónica, la temperatura y el pH; se calcula para las distintas temperaturas los coeficientes A y B de la ecuación de Debye-Huckel, los valores de las constantes de equilibrio, la fuerza iónica, el coeficiente de saturación de la calcita, la presión parcial de CO_2 y la dureza. Estos cálculos fueron realizados mediante un programa de computadora en Fortran IV y procesados en una máquina Iris 50.

En la zona ocurren simultáneamente un sistema de drenaje subaéreo y una red de drenaje subterráneo con una zona de flujo en conducto y otra de flujo difuso. El muestreo es representativo de estos tipos hidrodinámicos de circulación.

(1) Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba.

(2) Universidad de La Habana, Cuba.

INTRODUCCION.

Hace más de una década se trabaja en la evaluación cuantitativa del poder de agresividad de las aguas kársticas, aplicando los principios químico físicos. F. TROMBE (1952) usó para este propósito una curva de saturación mediante la relación pH versus dureza total. J. CORBEL (1959) propuso una ecuación para determinar la velocidad de erosión del karst en base a la dureza del agua, el gasto anual de la cuenca y el peso específico promedio de las calizas. Otras fórmulas semejantes han sido propuestas por otros autores. R. M. GARRELS (1960), R. M. GARRELS y C. L. CHRIST (1965), D. LANGMUIR (1968) y otros aplicaron los principios químico físicos del equilibrio químico al estudio de las aguas kársticas, expresando la medida de la saturación por el *coeficiente de saturación* (CS) y la *relación de saturación* (RS logaritmo del coeficiente de saturación), de la calcita y la dolomita, como

$$CS_C = \frac{K_c \text{ observado}}{K_c \text{ teórico}} \quad [1]$$

$$CS_D = \frac{K_d \text{ observado}}{K_d \text{ teórico}} \quad [2]$$

siendo las K, las constantes del producto de solubilidad para la calcita y la dolomita respectivamente. Debido al predominio de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} en las aguas subterráneas, las constantes de equilibrio fueron expresadas en función de dichos iones, quedando

$$CS_C = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] 10^{(pK_c - pK_2 + pH)} \quad [3]$$

$$CS_D = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot 10^{(pK_d - 2 pK_2 - 2 pH)} \quad [4]$$

en que los corchetes representan las actividades de los iones correspondientes, pK_c , pK_d y pK_2 los logaritmos inversos de las constantes K_c , K_d y K_2 , siendo esta última la constante de disociación del HCO_3^- .

El contenido de CO_2 en el agua, teóricamente regula la capacidad de disolución de la misma. Su efecto en el resto de los equilibrios ha sido estudiado por muchos autores, P. CARO (1965), y otros. Es por ello que la presión parcial de CO_2 , que se encuentra en equilibrio en las aguas es otro índice de peso en la caracterización de las mismas. Se puede expresar como,

$$p\text{CO}_2 = [\text{HCO}_3^-] 10^{(pK_b + pK_1 - pH)} \quad [5]$$

en que pK_b y pK_1 son los logaritmos inversos de las constantes de equilibrio de disolución del CO_2 en el agua (K_b) y de disociación del ácido carbónico (K_1) respectivamente.

La actividad de un ion es el producto del coeficiente de actividad f_i por la concentración molar del

mismo. El coeficiente de actividad se determina por la ecuación de Debye-Huckel

$$\log f_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + a_i^0 B \sqrt{\mu}} \quad [6]$$

en que z_i es la valencia del ion, a_i^0 su diámetro eficaz, A y B dos constantes que dependen del tipo de solvente y la temperatura, y μ la fuerza iónica que viene dada por la fórmula de LEWIS y RANDALL

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad [7]$$

como la semisuma de la molalidad de cada especie iónica presente en disolución por el cuadrado de su valencia. También han sido propuestas por Davies, según K. B. KRAUSKOPF (1967) la siguiente expresión deducida teórico-empíricamente

$$-\log f_i = A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.2 \mu \right) \quad [8]$$

Para calcular las constantes de equilibrio K_1 , K_2 , K_b y K_c en función de la temperatura se puede aplicarla ecuación de Vant Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R T^2} \quad [9]$$

asumiendo que dichos valores no varían en el intervalo de temperatura utilizado; siendo ΔH^0 la entalpía de la reacción y R la constante de los gases ideales. Integrando esta ecuación, sustituyendo el valor de R y aplicando logaritmos vulgares queda

$$\log K_x = \log K_{25} - 218.199 \left(\frac{298 - T_x}{292 T_x} \right) \frac{\Delta H^0}{RT_x^2} \quad [10]$$

en que K_x y K_{25} son las constantes de equilibrio a la temperatura del agua y a 25° respectivamente. W. B. WHITE y J. A. STELMACK (1968) emplearon criterios estacionales estudiando el comportamiento del agua en un año hidrológico. E. T. SHUSTER y W. B. WHITE (1971 y 1972) también emplearon estos criterios con una serie de variables seleccionando aquellos parámetros que sirven para caracterizar por medios hidrogeoquímicos el tipo de flujo de los distintos acuíferos (flujo en conducto y flujo difuso). Encontraron que el coeficiente de variación de la dureza era un parámetro más eficaz que la dureza misma a los fines de caracterización de los distintos flujos, que la variación estacional de la temperatura y de la relación de saturación de la calcita eran buenos índices en este sentido. Vieron que aquellos manantiales que se alimentaban por flujos en conducto no se saturaban con respecto a las paredes rocosas mientras que se sobresaturaban, en determinados periodos del año los manantiales de circulación difusa. Estudiaron otros parámetros que no reflejaban claramente el carácter hidrodinámico de circulación; no obstante encontraron que la relación

de actividades $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ servía para determinar la naturaleza geoquímica-litológica de los terrenos (calizos y dolomíticos). Por último, estudiaron la fluctuación estacional del CO_2 disuelto en las aguas, llegando a la conclusión de que la presión de CO_2 está más relacionada con el área de recarga que con las características del acuífero.

J. THRAILKILL (1968) discutió los factores químicos e hidrológicos en la excavación de las cavernas en calizas. Siguiendo a Holland y otros estudió la evolución química de las aguas desde su infiltración hasta su llegada al nivel freático, mediante la relación entre la actividad del ion Ca^{2+} y la presión parcial de CO_2 . También discutió algunos mecanismos de insaturación como el efecto de temperatura, el efecto de mezcla y efecto de velocidad de flujo.

W. BACK y B. B. HANSHAW (1970) hicieron un estudio comparativo de las aguas subterráneas en las penínsulas de la Florida y Yucatán utilizando los índices fundamentales de saturación que se han expuesto, reportando altos valores de sobresaturación que Langmuir explica sobre la base de la alta salinidad de esas aguas.

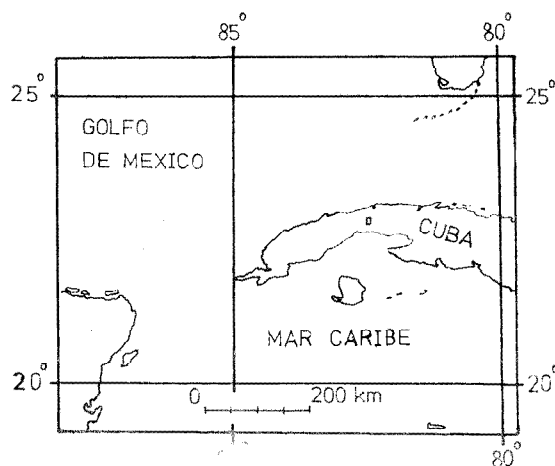


FIG. 1. — Localización geográfica del área de San Antonio de los Baños.

Por último, R. S. HARMON (1971) también aplicó estos modelos en el estudio de las aguas de una región en México en tres meses del año, de donde inferió el comportamiento de dichas aguas en los meses de primavera, verano e invierno.

En este trabajo se analiza la fluctuación de los principales parámetros que caracterizan las aguas kársticas de una región de nuestro país, en los meses comprendidos entre noviembre de 1974 y junio de 1975, sobre la base de los principios mencionados. El mismo es parte de un trabajo más completo que abar-

ca un año hidrológico. No obstante, los resultados parciales nos permiten comparar hasta el presente los valores obtenidos con los de otros autores. Se seleccionó la región de San Antonio de los Baños, por la ocurrencia de flujos de distinta naturaleza.

GEOGRAFIA, GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DEL AREA ESTUDIADA.

El área donde se han desarrollado los estudios, es la inmediata al pueblo de San Antonio de los Baños, situado en la porción centro-occidental de la provin-

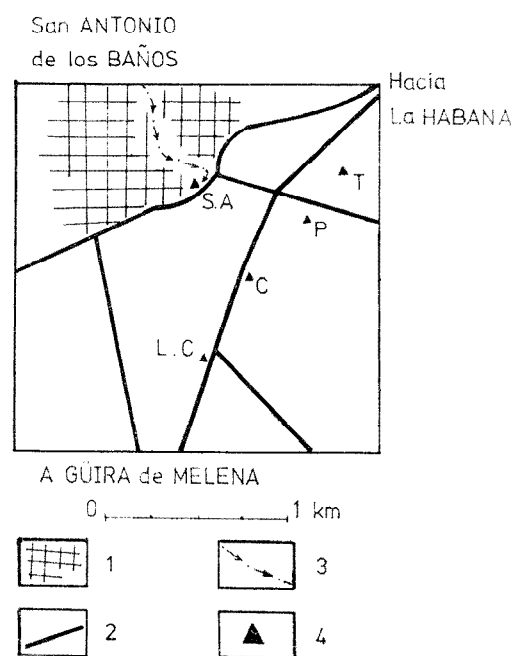


FIG. 2. — Situación de los puntos de muestreo : 1. Pueblo de San Antonio de los Baños ; 2. Carretera ; 3. Río San Antonio ; 4. Puntos de muestreo :

SA : Sumidero del río San Antonio ; T : Cueva del Taller ; P : Pozo del Padirac ; C : Pozo del Cascarrabá ; LC : Pozo de la Ceiba.

cia de la Habana, a unos 30 km al SSW de la capital y a unos 50 m sobre el nivel del mar (figuras 1 y 2). La zona constituye uno de los sectores septentrionales limítrofes de la región hidrogeológica Llanura Meridional Habana-Matanzas, L. MOLERO (1974). Esta llanura, que presenta pendientes de 0°-1° ha sido considerada como un pediplano, desarrollado durante épocas pretéritas de clima semiárido (M. ACEVEDO, O. ARREDONDO y N. GONZALEZ, 1972). La superficie de aplanamiento que esta llanura representa, se ha estimado como producida a partir del Plioceno por pedimentación kárstica. En el área estudiada, los suelos

son poco profundos, rojos y arcillosos, pertenecientes al tipo « arcilla Matanzas » (H. BENNET y R. B. ALLISON, 1966).

El clima de la región está caracterizado por una temperatura media anual comprendida entre 24.7° y 26°; las precipitaciones anuales están entre 1 600 y 1 800 mm, correspondiendo del 70 al 80 % a la época de lluvias, que se extiende de mayo a octubre. La evaporación se ha calculado en unos 1 700 mm, a partir de evapórimetros « clase A » o, de tanque, por

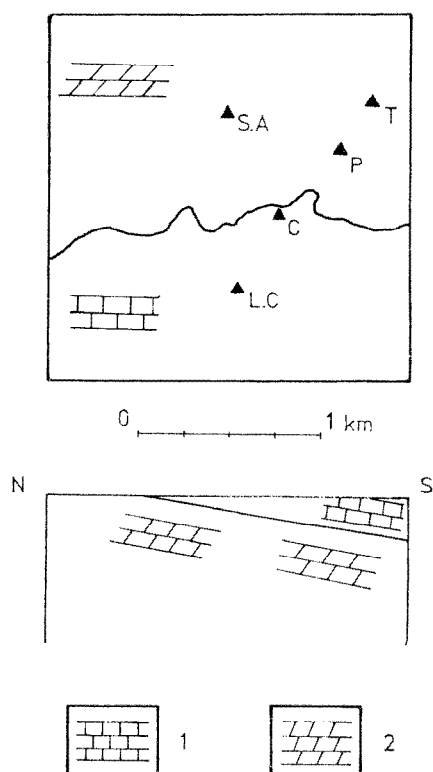


FIG. 3. — Esquema geológico del área (planta y corte). 1. Serie carbonatada; 2. Serie carbonatada-terrigena.

lo que realmente no es representativa de la evaporación real a partir del suelo; pese a que permite dar una idea del orden de los valores máximos. La humedad relativa media es de 60 %. Todos los datos, a partir de Academia de Ciencias (1970).

El macizo se integra por series carbonatadas y carbonatado-terrigenas del Mioceno medio (Burdigaliano Vindoboniano) compuestas, en el primer caso por calizas arcillosas, organógenas, organógeno-detriticas y algunas areniscas y margas, y en el segundo por margas calcáreas, arcillosas y ocasionalmente organógenas, con algunas intercalaciones de arcillas. Las series yacen concordantes, ocupando la porción carbonatada la parte superior del corte, que aquí alcanza

una potencia entre 1 y 10 m, la potencia de la serie carbonatado-terrigena es superior a los 100 m. En conjunto el complejo buza hacia el sur suavemente, entre 6 y 15°, adoptando una estructura monoclinal modificada levemente por movimientos neotectónicos, en todo caso post-alpinos. (L. MOLERTO, comunicación personal). Lo anterior aparece esquematizado en la figura 3.

Se ha planteado que las calizas miocénicas que constituyen la llanura Meridional Habana-Matanzas han sido basculadas por movimientos neotectónicos cymatogénicos (M. ACEVEDO *et al.*, 1972). Esta llanura a la que el área de San Antonio de los Baños pertenece, constituye una región hidrogeológica L. MOLERTO (1974), donde existe un karst clasificado como « Carso de drenaje profundo » con el macizo carbonatado bajo el suelo permeable, E. SKWALETSKI y M. ITURRALDE (1971), aunque debido a las condiciones expuestas en el caso presente, el drenaje subterráneo se desarrolla en las primeras decenas de metros, y en él, pueden reconocerse algunas particularidades hidrológicas. El desarrollo de la red hidrográfica es muy pobre y cuando existe, los ríos se sumergen antes de llegar al mar, como en el caso del río San Antonio de los Baños, que utilizando un ponor enclavado en el área estudiada, pasa a circular subterráneamente.

La red subterránea comprende dos tipos fundamentales de circulación; uno desarrollado en los materiales carbonatado-terrigenos con circulación por conducto en acuífero libre, con marcada anisotropía, como lo muestra el hecho de que a causa de la impermeabilidad intrínseca de las margas, pueden hallarse pozos fértiles (que han intersectado una corriente subterránea) a pocos metros de otros más profundos y estériles. El flujo es alternativamente a conducto libre o a presión, y en régimen transicional a turbulento. Esta situación va cambiando al cruzarse el contacto transicional que separa la serie ya descrita con los materiales carbonatados, donde debido a su porosidad y fisuración, la circulación afecta a toda la masa rocosa, con flujo de tipo difuso y con carácter más isótropo. El régimen hidrodinámico es probablemente laminar a través de sistemas de pequeños conductos.

MÉTODO DE TRABAJO.

Se tomaron para el análisis cinco puntos representativos de los tipos hidrodinámicos presentes en el área: el sumidero (ponor) del río San Antonio de los Baños, el río subterráneo de la cueva del Taller y el pozo del Petit Padirac, perforación artificial que intersectó una cavidad con un río subterráneo, que están desarrollados en la serie carbonatado-terrigena, el pozo del Cascarrabía, situado próximo a la zona del contacto en superficie, y el pozo de La Ceiba, en la serie carbonatada.

El primer punto de muestreo corresponde al drenaje subaéreo, los dos siguientes al flujo en conducto y los últimos al flujo difuso.

Las muestras fueron tomadas en botellas de vidrio, en intervalos de uno a dos meses, midiéndose la temperatura in situ, con una precisión de 0.2°C. El resto de las determinaciones fueron hechas en el Laboratorio del Grupo Hidráulico Nacional, mediante las técnicas convencionales de análisis de agua de ese organismo. Estos últimos se hicieron en los primeros días posteriores a la colección de la muestra. Las botellas fueron endulzadas con las propias aguas de la fuente y llenadas hasta el tope para evitar el escape de CO₂.

Cuando se toman las medidas del pH en el laboratorio se comete un error debido a que la expulsión del CO₂ incrementa el pH y disminuye la concentración de HCO₃⁻, producto del desplazamiento de los equilibrios, lo que trae por consiguiente un incremento en el valor de la relación de saturación. J. THRAILKILL (1971) ha encontrado variaciones medias de 0.14 unidades de pH en aguas de gours analizadas en el campo y en el laboratorio, a unas pocas horas de tomadas las muestras, y de 0.45 en aguas de goteo. J. C. LAFUENTE (1969) reporta diferencias medias de 0.83 en 23 determinaciones que fluctuaron entre 0.1 y 1.5 unidades de pH, pero no indicó el tiempo transcurrido entre estas determinaciones. D. LANGMUIR (1971) ha estimado que una variación de 0.05 unidades de pH conduce a una variación de 0.05 unidades en la relación de saturación.

A fin de evaluar la magnitud de la variación de la concentración del ion HCO₃⁻ en nuestro caso, se hicieron valoraciones de este ion in situ, en distintos puntos de muestreo en dos oportunidades, cuyos resultados se pre-

TABLA 1.
Concentraciones de HCO₃⁻.

Fecha	Punto de muestreo	Valor de campo (ion.g/l)	Valor de laboratorio (ion.g/l)	Diferencia
18/11/74	S. Antonio	5.0968	4.9329	0.1639
	Padirac	5.1951	5.0804	0.1147
	Taller	5.0968	4.9329	0.1639
	Cascarrabia	6.3915	6.1129	0.2786
	La Ceiba	5.1951	4.9821	0.2130
18/12/74	S. Antonio	5.1951	4.9984	0.1967
	Padirac	4.9984	4.7035	0.2949
	Taller	5.2934	4.8018	0.4916
	Cascarrabia	6.2941	6.2440	0.0491
	La Ceiba	5.0968	4.9493	0.1475

sentan en la Tabla 1. Se observa poca diferencia en los valores de campo y de laboratorio lo que permite considerar que la pérdida de CO₂ haya sido pequeña.

El tratamiento de los datos se hizo mediante un programa de computadora en lenguaje Fortran IV, hecho para este fin, y fueron procesados en una Iris 50. El diagrama de bloques del mismo se presenta en la figura 4. Como datos se tomaron los valores de pH, temperatura, y la concentración de los principales iones. El sodio se determinó por diferencia de equivalente por millón.

Los valores de A y B a las distintas temperaturas se determinaron a partir de

$$A = 0.4861 + 0.000928 T \quad [11]$$

$$B = (0.325 + 0.0002 T) 10^8 \quad [12]$$

ecuaciones empíricas deducidas por el método de los mínimos cuadrados, a partir de valores de A y B reportados por S. GLASSTONE (1962).

Diagrama de bloques (operaciones)

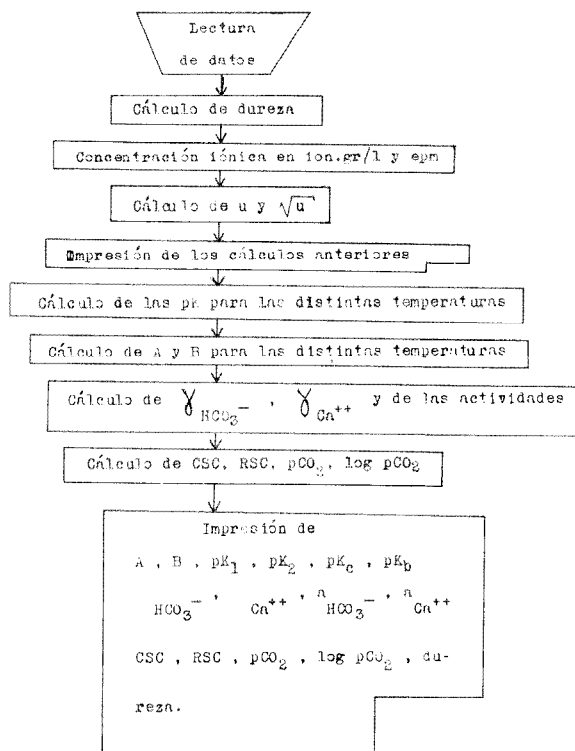


Fig. 4. — Diagrama de bloques (operación) del programa 2.

Los valores de pK correspondientes a las distintas constantes de equilibrio fueron determinados por dos variantes. En la primera se usaron fórmulas empíricas deducidas de valores reportados por otros autores

$$pK_c = 7.9733 + 0.0169 T \quad [13]$$

$$pK_2 = 6.5358 - 0.007496 T \quad [14]$$

$$pK_1 = 10.58 - 0.01 T \quad [15]$$

$$pK_b = 1.15907 + 0.01223 T \quad [16]$$

En la segunda variante se usó el método de Vant Hoff, mediante la expresión simplificada:

$$pK = \frac{0.7322 (25^\circ - T)}{273 + T} - \Delta H^\circ / pK_{25} \quad [17]$$

Los valores de H° utilizados se dedujeron de las respectivas reacciones usando los valores de M. W. LATIMER (1951), que se exponen en la Tabla 2. De las dos variantes se seleccionó la segunda pues arrojó valores más aceptables de las constantes de equilibrio, como demuestra la Tabla 3.

TABLA 2.

Valores de CS_c correspondientes al 18/11/74.

Muestra	Punto de muestreo	Programma 1	Programma 2
1	Rio San Antonio	1.9707	1.9002
2	Padirac	1.6573	1.5785
3	Taller	1.8122	1.7261
4	Cascarrabia	1.3118	1.2189
5	La Caiba	1.3709	1.3057

TABLA 3.

Valores de ΔH° usados en la ecuación de Vant Hoff segun Lalimer.

Especie quimica	ΔH°
H ₂ O (aq)	- 68.317
H ⁺ (aq)	0
CO ₂ (g)	- 94.0518
H ₂ CO ₃ (aq)	- 167.0
HCO ₃ ⁻	- 165.18
CO ₃ ²⁻	- 161.63
Ca ²⁺	- 129.77
CaCO ₃ (calcita)	- 288.45

En la Tabla 4 se presentan los valores de CS_c calculados para varios puntos por ambos programas.

Los valores de los diámetros eficaces se tomaron de R. G. PICKNETT (1964).

$$a^{\circ}_{HCO_3^-} = 5.17 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad , \quad a^{\circ}_{Ca} = 2.48 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

RESULTADOS PARCIALES Y DISCUSION.

Los datos primarios y los resultados para los distintos puntos de muestreos en los meses analizados se presentan en las tablas 5 y 6 respectivamente. En los gráficos de las figuras 5-6 se presentan la variación estacional de RS_c , pH, la presión parcial de CO₂, la concentración de HCO₃⁻. Comparando las cifras se puede apreciar que los máximos de los valores de sobresaturación se alcanzan entre los meses de diciembre a febrero en todos los puntos de muestreo, excepto en el río San Antonio. Estos primeros meses del año fueron de los más secos que se han registrado en los últimos años. A medida que se entra en los meses de lluvia se observa una evolución de los aguas hacia la insaturación. También se observa un incremento en la agresividad del agua (disminución de los valores de RS_c) en la medida en que aumenta el contenido de CO₂ en las mismas. Asimismo

TABLA 4.

pK	Autores	0°	5°	10°	15°	20°	25°
pK _b	Back and Hanshaw	1.1144	1.1938	1.2695	1.3412	1.4063	1.4635
	Thraillkill			1.269	1.342		
	Langmuir						1.470
	Programa 1	1.5907	1.22022	1.28131	1.34250	1.40365	1.46480
pK _i	Programa 2	1.1530	1.2154	1.2838	1.3458	1.4057	1.4637
	Back and Hanshaw	6.5773	6.5171	6.4647	6.4200	6.3823	6.3514
	Thraillkill			6.4640	6.4187		
	Caro				6.5000		
pK ₂	Langmuir						6.350
	Programa 1	6.5358	6.4973	6.4608	6.4234	6.3859	6.3484
	Programa 2	6.4856	6.4574	6.4290	6.4236	6.3764	6.3514
	Back and Hanshaw	10.625	10.557	10.440	10.430	10.377	10.377
pK _e	Thraillkill			10.490	10.430		
	Caro					10.380	10.330
	Langmuir						10.330
	Programa 1	10.58	10.53	10.48	10.43	10.38	10.33
pK _c	Programa 2	10.6030	10.5557	10.5078	10.4627	10.4192	10.3770
	Back and Hanshaw	8.310	8.345	8.355	8.370	8.385	8.400
	Thraillkill			8.150	8.215		
	Langmuir						8.4000
pK _c	Programa 1	7.9733	8.0578	8.1423	8.2268	8.3133	8.3958
	Programa 2	8.1001	8.2340	8.2785	8.3204	8.3609	8.4000

TABLA 5.

Sigla	Punto de muestro	Fecha	T	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
S.A.	Rio San Antonio de los Baños	18/11/74	22.5	7.45	301	26	29	—	97	8
		16/12/74	22.0	7.25	305	43	25	—	102	7
		26/2/75	24.0	7.35	302	72	23	10	92	9
		26/3/75	31.0	7.40	281	75	14	—	82	11
		18/5/75	28.0	7.45	263	51	18	—	97	—
P.	Pezo del Padirac	18/11/74	23.0	7.35	301	26	28	—	97	8
		16/12/74	23.0	7.60	287	53	18	20	102	2
		26/2/75	24.0	7.30	308	79	26	10	99	13
		26/3/75	26.0	6.95	311	101	26	—	97	10
		18/5/75	25.5	7.00	266	80	31	10	89	9
T.	Cueva del Taller	18/11/74	23.0	7.40	301	26	28	—	97	16
		16/12/74	24.0	7.35	293	55	17	15	102	2
		26/2/75	25.0	7.35	311	79	24	10	99	12
		26/3/75	26.0	7.15	308	88	22	10	97	9
		18/5/75	26.5	7.25	293	74	31	10	97	10
C.	Pezo del Cascarrabia	18/11/74	24.0	7.00	373	63	76	50	153	14
		16/12/74	24.0	7.20	381	64	68	15	151	11
		26/2/75	23.5	7.45	384	63	69	10	153	10
		26/3/75	25.0	7.20	387	62	60	—	138	14
		18/5/75	24.0	7.15	372	60	67	—	137	17
L.C.	Pezo de la Ceiba	18/11/74	23.0	7.40	304	26	19	—	72	20
		16/12/74	25.0	7.30	302	30	18	—	82	22
		26/2/75	24.0	7.40	308	17	29	10	94	16
		26/3/75	25.0	7.30	299	18	25	—	92	23
		18/5/75	24.0	7.05	293	20	17	—	65	26

TABLA 6.

Sigla	Punto de Muestro	Fecha	SPC	μ	Dureza (ppm CaCO ₃)	RSC	log pCO ₂
S.A.	Rio San Antonio de los Baños	18/11/74	589	0.0093	273	0.28	-2.00
		16/12/74	612	0.0098	281	0.09	-1.80
		26/2/75	703	0.0105	265	0.17	-1.89
		26/3/75	689	0.0096	248	0.25	-1.92
		18/5/75	560	0.0091	277	0.26	-1.97
P.	Pezo del Padirac	18/11/74	610	0.0094	273	0.20	-1.89
		16/12/74	594	0.0097	261	0.43	-2.17
		26/2/75	735	0.0112	298	0.16	-1.83
		26/3/75	827	0.0115	281	-0.18	-1.47
		18/5/75	683	0.0100	257	-0.27	-1.61
T.	Cueva del Taller	18/11/74	606	0.0092	273	0.24	-1.95
		16/12/74	602	0.0097	260	0.21	-1.90
		26/2/75	717	0.0112	294	0.22	-1.87
		26/3/75	769	0.0111	277	0.02	-1.67
		18/5/75	717	0.0108	281	0.11	-1.79
C.	Pezo del Cascarrabia	18/11/74	905	0.0154	436	0.09	-1.46
		16/12/74	857	0.0146	419	0.30	-1.65
		26/2/75	832	0.0145	419	0.55	-1.90
		26/3/75	835	0.0139	399	0.29	-1.63
		18/5/75	791	0.0139	409	0.20	-1.61
L.C.	Pezo de la Ceiba	18/11/74	522	0.0089	261	0.12	-1.94
		16/12/74	510	0.0095	294	0.09	-1.83
		26/2/75	510	0.0096	298	0.25	-1.93
		26/3/75	511	0.0094	323	0.14	-1.84
		18/5/75	495	0.0086	268	-0.28	-1.60

se experimenta una disminución del pH y un aumento del HCO_3^- .

Todo esto, está en concordancia con las expresiones [3] y [5] respectivamente debido a que aproxi-

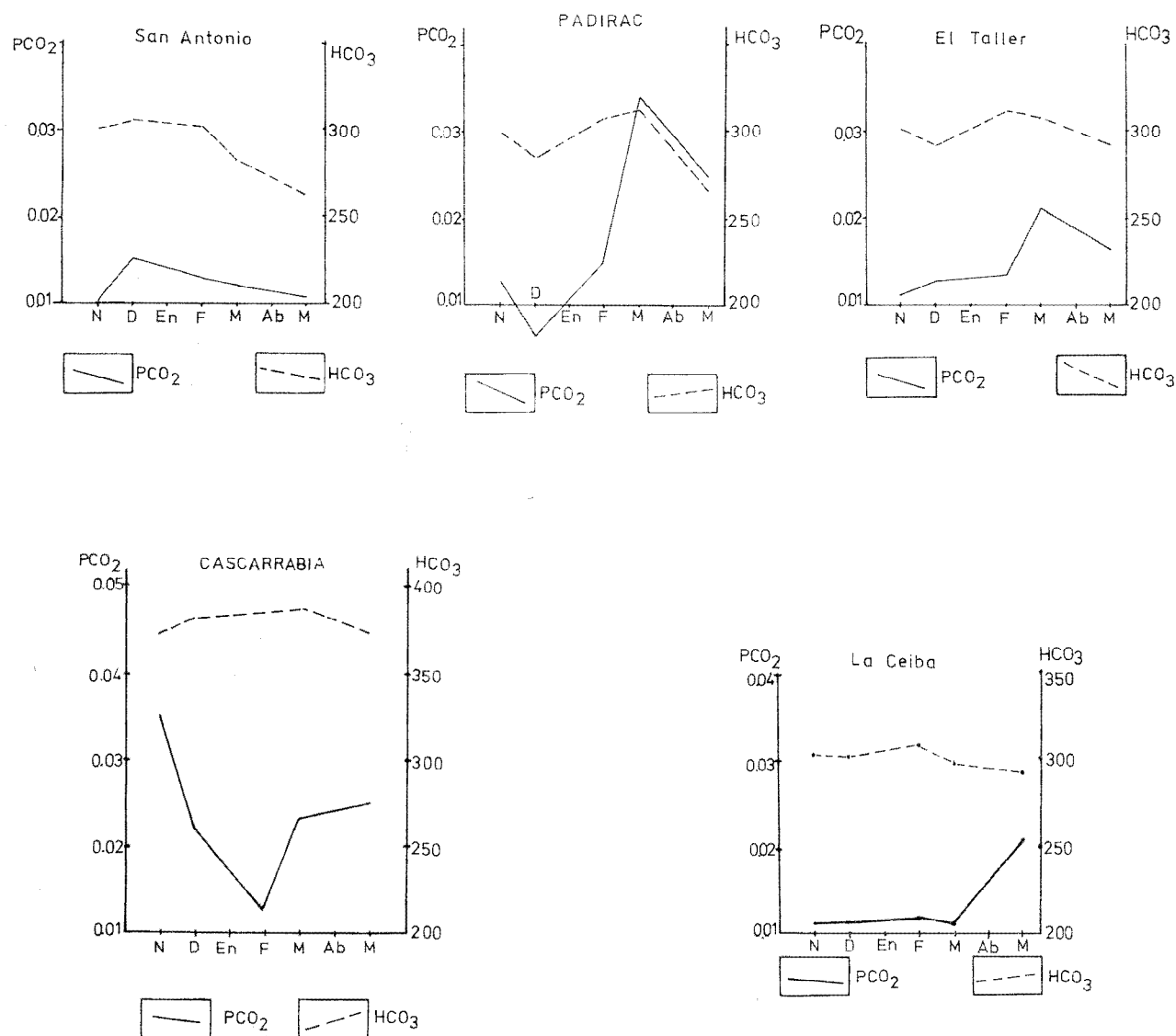


FIG. 5. — Variación en el tiempo de RS_C y pH (para los distintos puntos de muestreo).

TABLA 7.

Relación de actividades $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$.

Serie	Punto de muestreo	Valor medio de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
Carbonatado-terrigena	San Antonio	6.57
	Padirac	10.76
	Taller	10.94
Carbonatada (algo dolomitizada)	Cascarrabia	6.90
	La Ceiba	2.35

madamente las variaciones de la presión de CO_2 afectan aritméticamente al CS_C mientras que las variaciones del pH lo hacen en el duplo de la potencia de 10.

$$\text{CS}_C = \text{pCO}_2 \cdot 10^{2 \cdot \text{pH}} \quad [18]$$

En última instancia el contenido de CO_2 en las aguas es quien regula la capacidad agresiva de las mismas, dado que por lo general el pH se encuentra relacionado con éste a través de un sistema de ecuaciones de equilibrio químico.

En cuanto a la relación de actividades de los iones $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ se encuentra una correspondencia entre el valor medio calculado y la posición geológica del punto de muestreo, como lo demuestra la Tabla 7. El pozo de La Ceiba situado donde el grosor de la serie carbonatada (algo dolomitizada) es mayor, presenta un bajo valor medio de esta relación. El pozo del Cascarrabia en la zona de transición presenta un

valor intermedio, mientras los puntos ubicados en la serie carbonatado-terrigena poseen valores medios más elevados.

Dado que el grosor de las calizas dolomitizadas crece hacia el sur, se aprecia una correspondencia entre la distancia según esta dirección y la relación de actividades $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ tal como se ilustra en la figura 7.

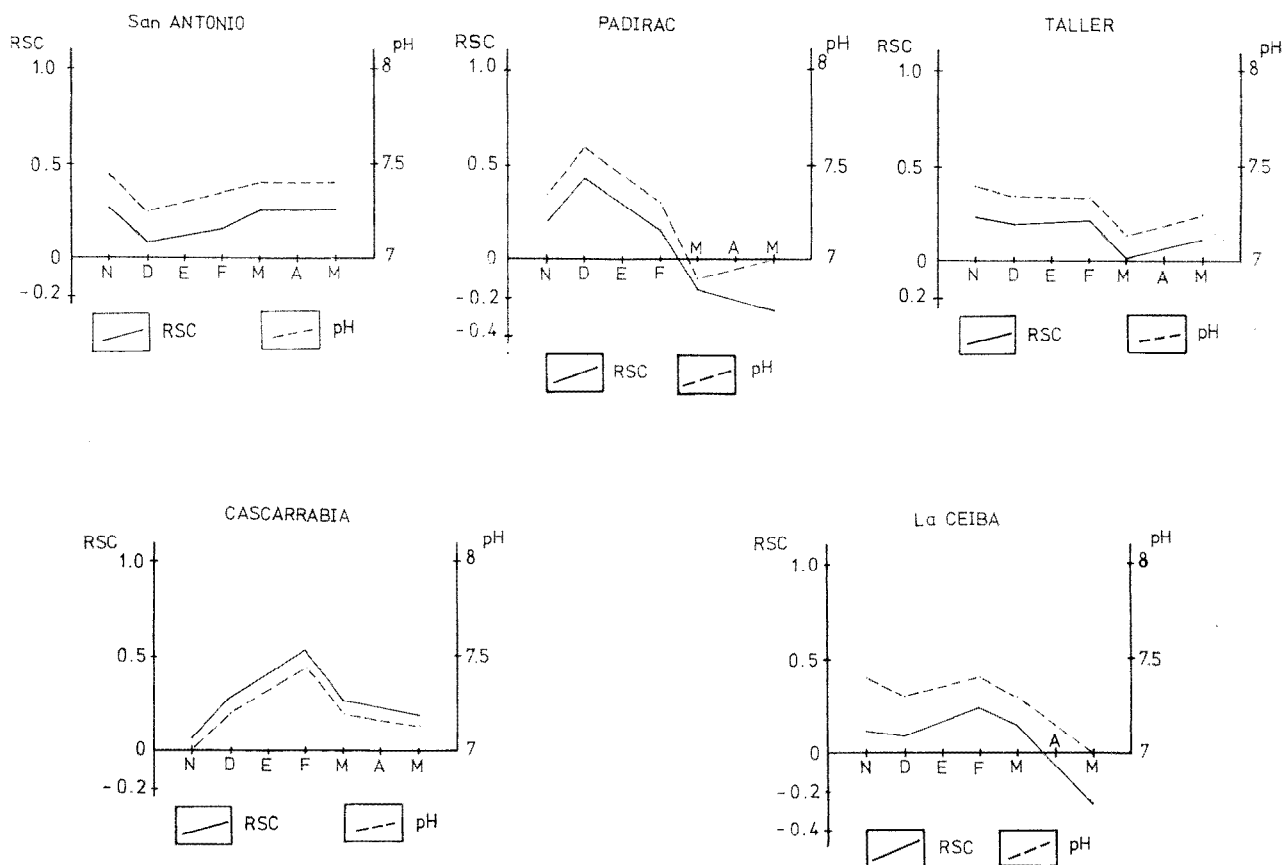


Fig. 6. — Variación en el tiempo de pCO_2 y HCO_3^- (para los distintos puntos de muestreo).

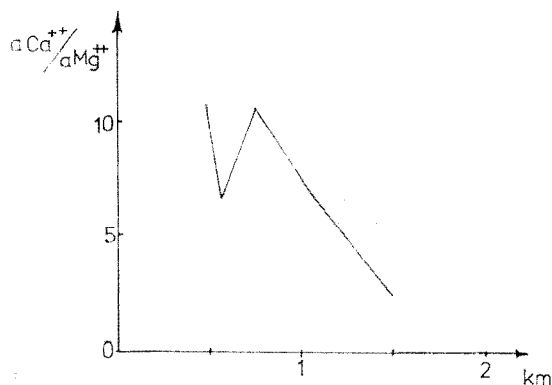


Fig. 7. — Relación de actividades $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ con la distancia hacia el sur.

Siguiendo Shuster y White, debía hacerse una evaluación del coeficiente de variación de la dureza y estudiar la fluctuación estacional del CS_0 y de la temperatura, relacionando estos resultados con el tipo de flujo hidrodinámico de los distintos sitios muestreados. Sin embargo, dado que nuestro estudio hasta el presente aún no abarca un año hidrológico, los valores obtenidos en cada punto no resultan una población estadística suficientemente representativa para este propósito. No obstante, es interesante comparar los valores obtenidos por nosotros hasta la fecha con los reportados por otros autores en otros países siguiendo métodos más o menos similares. Un cuadro comparativo puede establecerse entre las Tablas 6 y 8.

Es notable la magnitud de los índices de sobresaturación encontrados en nuestro estudio. Estos valores son comparables con los reportados por Back y Hanshaw en la región tropical de Yucatán, donde se registran órdenes de temperatura semejantes a los de nuestra área, y contrastan con los reportados por D. LANGMUIR (*op. cit.*) par un área de clima templado.

TABLA 8.

Valores de RSC reportados por otros autores.

Back y Hanshaw 1970	Langmuir 1971	Shuster y White 1971
Y-1 0.17	1 - 0.04	2C 0.04
Y-2 - 0.11	32 - 0.52	1A - 0.85
Y-3 - 0.06	4 - 0.27	3A - 0.42
Y-4 - 0.03	30 - 0.37	4A - 0.35
Y-5 0.06	13 - 0.46	5A - 0.51
Y-6 0.47	317 0.03	1B - 0.48
Y-7 0.02	182 - 0.01	2A 0.06
Y-8 0.49	332 0.04	6A 0.33
Y-9 0.06	UN-21 - 0.17	4B - 0.07
Y-10 - 0.05	UN-22 - 0.10	5B 0.03
Y-11 0.38	GC - 0.21	1C 0.02

do con temperaturas del orden de los 10°C. Pese a que este comportamiento parece estar relacionado con los factores climáticos no debe expresarse un criterio concluyente hasta tanto pueda determinarse con más precisión la influencia de la variación del pH.

Respecto a la dureza de las aguas (expresada como ppm de CaCO_3), en las Tablas 6 y 9 pueden apre-

TABLA 9.

Valores de dureza (expresada como ppm de CaCO_3) calculados a partir de datos de otros autores.

Back y Hanshaw 1970	Langmuir 1971	Shuster y White 1971
Y-1 348	1 99	2C 209
Y-2 235	32 40	1A 97
Y-3 240	4 87	3A 122
Y-4 342	30 29	4A 154
Y-5 417	13 41	5A 123
Y-6 450	317 89	1B 151
Y-7 415	182 70	2A 208
Y-8 729	332 120	6A 189
Y-9 415	UN-21 141	4B 235
Y-10 876	UN-22 66	5B 256
Y-11 1045	GC 137	1C 126

ciarse los valores encontrados por nosotros y los calculados a partir de datos de otros autores según la fórmula :

$$\text{Dureza} = 2.4706 [\text{Ca}^{2+}] + 4.1401 [\text{Mg}^{2+}] \quad [19]$$

Se observa que las aguas correspondientes a las zonas tropicales presentan altos valores de dureza respecto a los de las regiones templadas. Esta diferenciación parece responder con mayor evidencia a las características climáticas de las regiones, aunque en el caso de Yucatán debe considerarse la influencia salina reportada para dichas aguas, D. LANGMUIR (1971).

En cuanto a la pCO_2 teórica de equilibrio del agua, a partir de las Tablas 6 y 10 también se nota el contraste entre los valores de las regiones templadas con nuestra zona de San Antonio de los Baños. Si consideramos el error debido a la diferencia entre la determinación del pH en el laboratorio y el de campo,

TABLA 10.

Valores de pCO_2 reportados por otros autores.

Langmuir 1971	Shuster y White 1971
1 - 2.35	2C - 2.38
32 - 1.92	1A - 2.47
4 - 2.38	3A - 2.54
30 - 2.20	4A - 2.42
13 - 1.99	5A - 2.53
317 - 1.90	1B - 2.26
182 - 2.01	2A - 2.48
332 - 2.21	6A - 2.97
UN-21 - 2.39	4B - 2.05
UN-22 - 2.95	5B - 2.22
GC - 2.04	1C - 3.02

debían esperarse valores aún mayores de pCO_2 que los obtenidos. Esto pudiera considerarse como un índice muy significativo que refleja la importancia del aporte biológico de los climas tropicales, pese a que en estos la solubilidad del CO_2 es menor debido a las altas temperaturas.

Reconocimiento.

Agradecemos a los Lic. Paulino González, Joaquín Gutiérrez y Alida Santos del Grupo Hidráulico Nacional, los análisis químicos realizados ; a los miembros del Grupo Espeleológico Martel de Cuba, Leslie Molerio y Manuel Iturralde sus comentarios sobre la geología del área ; y a los también miembros Leonardo Flores, Armando Reyes, Javier Rodríguez, y Jesús Pajón, quien mecanografió el manuscrito, por la ayuda en los trabajos de campo.

Muy especialmente deseamos expresar nuestro reconocimiento a los compañeros Ernesto Flores, del G.E.M.C., por su colaboración en múltiples aspectos, y a Betty Sierra de Sanidad Vegetal del I.N.R.A., por la confección de los programas y su interés en la realización de este estudio.

BIBLIOGRAFIA.

- Academia de Ciencias — 1970 — Atlas de Cuba. Ac. de Cs. Cuba, Ac. de Cs. URSS, La Habana, 132 p.
- ACEVEDO (M.), O. ARREDONDO y N. GONZALEZ — 1972 — La Cueva del Tunel. Inst. del Libro (en prensa).
- BACK (W.) y B. B. HANSHAW — 1970 — Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatán. *J. Hydrol.*, 10, p. 330-368.
- BENNET (H.) y R. B. ALLISON — 1966 — Los suelos de Cuba. Edic. R, La Habana.
- CARO (P.) — 1965 — La chimie du gaz carbonique et des carbonates, et les phénomènes hydrogéologiques karstiques. *Chron. Hydrogéol.*, 7, p. 51-77.
- CORREL (J.) — 1959 — Erosion en terrain calcaire (vitesse d'érosion et morphologie). *Ann. Géog.*, 366, p. 98-120.
- GARRELS (R. M.) — 1960 — Mineral equilibria. Harper and Brother, 254 p.
- GARRELS (R. M.) y C. L. CHRIST — 1965 — Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New York, 450 p.
- GLASTONE (S.) — 1962 — An introduction to electrochemistry. Edit. Van Nostrum, New York, 557 p.
- HARMON (R. S.) — 1971 — Preliminary results on the groundwater geochemistry of the Sierra del Abra region, north-central Mexico. *Nat. Spel. Soc. Bull.*, USA, 33, 2, p. 73-85.
- KRAUSKOPF (K. B.) — 1967 — Introduction to geochemistry. Mc Graw Hill New York, 721 p.
- LAFUENTE (J. C.) — 1969 — Química del agua. Edit. Blume, Madrid, 341 p.
- LANGMUIR (D.) — 1968 — Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, p. 835-851.
- LANGMUIR (D.) — 1971 — Geochemistry of some carbonate groundwaters in central Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 10, p. 1023-1046.
- LATIMER (M. W.) — 1951 — Oxidation potentials. 2da. Ed., New York, 392 p.
- MOLERIO (L.) — 1974 — Esquema geoespeleológico preliminar de Cuba. Dpto. de Hidrogeol., Grup. Hid. Nac. de Cuba circ. restr. 55 p., 1 mapa.
- PICKNETT (R. G.) — 1964 — A study of calcite solutions at 10°C. *Trans. Cave Res. Group.*, 7, 1, 62 p.
- SHUSTER (E. T.) y W. B. WHITE — 1971 — Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs: a possible means of characterizing carbonate aquifers. *J. Hydrol.*, 14, p. 93-128.
- SHUSTER (E. T.) y W. B. WHITE — 1972 — Source areas and climate effects in carbonate groundwaters determined by saturation indices and carbon dioxide pressures. *Water Res. Research*, 8, 4, p. 1067-1073.
- SKWALETSKI (E.) y M. ITURRALDE — 1971 — Estudio ingeniero-geológico del curso cubano. *Serie Esp. y Cars.*, Ac. de Cs. de Cuba, 31, 58 p.
- THRAILKILL (J.) — 1968 — Chemical and hydrological factors in the excavation of limestone caverns. *Geol. Soc. of Am. Bull.*, 79, 1, p. 19-46.
- THRAILKILL (J.) — 1971 — Carbonate deposition in Carlsbad caverns. *J. Geol.*, 79, 6, p. 683-695.
- TROMBE (F.) — 1952 — Traité de spéléologie. Payot, Paris, 233 p.
- WHITE (W. B.) y J. A. STELLMACK — 1968 — Seasonal fluctuations in the chemistry of karst groundwater. *Proc. 4th. Int. Cong. Spel.*, Yugoslavia, p. 261-267.