

Determinación de la capacidad de disolución de las aguas kársticas durante un año hidrológico

** JULIO VALDÉS RAMOS
JUAN FAGUNDO CASTILLO

RESUMEN

Se muestra el empleo de los métodos geoquímicos, basados en la utilización de las leyes de los equilibrios químicos y en la sistematización del muestreo en el tiempo, en el estudio de los procesos de karstificación en la región de San Antonio de los Baños, durante el año hidrológico 1974-75. Se demostró la eficiencia de varios índices químico-físicos (temperatura, dureza, relación de saturación de la calcita, $\log PCO_2$, pH y la razón iónica Ca^{2+}/Mg^{2+}) en la interpretación de dichos procesos. Se encontraron relaciones matemáticas recíprocas entre algunos de estos parámetros y se evaluó la velocidad de disolución (en $mg\ cm^{-2}\ año^{-1}$) del área estudiada.

ABSTRACT

This paper shows the use of geochemical methods based on the laws of chemical equilibria and on systematic sampling through time, in the study of the karstification processes in the San Antonio de los Baños region, during the hydrologic year 1974-75. The efficiency of different physico-chemical indexes (temperature, hardness, pH, calcite saturation coefficient, $\log pCO_2$, pressure Ca^{2+}/Mg^{2+} ionic ratio in the interpretation of the above mentioned processes is demonstrated. Mathematical relationships between some of these parameters have been found. The solution rate for the area studied (in $mg\ cm^{-2}\ year^{-1}$) has been estimated.

* Julio de 1979.

** Instructor graduado. Ingeniero Geofísico. Facultad de Construcciones.
Licenciado en Química, CSO. Departamento de Química, CENIC.

INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha estado utilizando, cada vez con mayor frecuencia, una serie de métodos con el fin de determinar la capacidad de las aguas kársticas para disolver las rocas circundantes, estableciéndose relaciones empíricoteóricas entre los parámetros quimicofísicos de dichas aguas y el medioambiente geológico.

Esta problemática es de gran importancia en nuestro país, debido a que más del 60% de su superficie está constituida por formaciones kársticas, en las que están contenidas las principales reservas de aguas subterráneas.

Los primeros trabajos en este sentido fueron realizados hace más de veinte años. F. Trombe (1952), a partir de datos experimentales efectuados por Tillman, usó una curva de saturación que relacionaba el pH con la dureza. Por otro lado, N. Radionov en 1958 (en Iturralde 1972), J. Corbel (1959); P. Williams en 1963 (en Hellden 1974), D. Balozs (1971) y otros, han propuesto diferentes ecuaciones para determinar la velocidad de erosión del Karst, sobre la base de la evaluación de la cantidad de carbonatos disueltos y transportados por las aguas.

Aplicando los principios quimicofísicos del equilibrio químico, se han definido una serie de índices que reflejan el grado de saturación de las aguas en relación con los carbonatos de calcio y magnesio: Langmuir (en Roques 1963), Back (1961 primera definición) y Back 1963-66, (segunda definición) ambos en Miserez (1973); Picknet (1964); Langmuir (1968, 1971); Drake 1970 (en Ford 1971) y Miserez (1973).

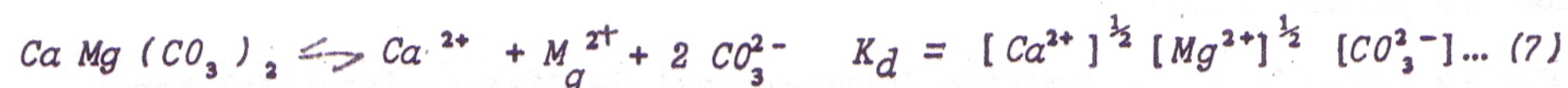
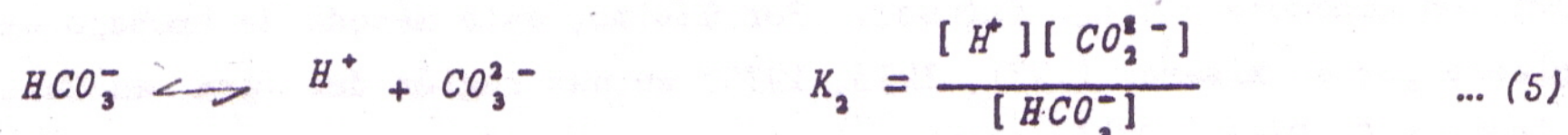
De estos índices, los de Back y Langmuir han sido los más ampliamente utilizados. Estos se definen como coeficientes de saturación de la calcita o la dolomita (CSC, CSD), por la relación entre el producto de solubilidad observado y el teórico, de la calcita o la dolomita respectivamente, según:

$$CSC = K_c \text{ observado} / K_c \text{ teórico} \quad \dots (1)$$

$$CSD = K_d \text{ observado} / K_d \text{ teórico} \quad \dots (2)$$

Si en lugar de estos valores, se utilizan sus logaritmos, estos nuevos índices se denominan relación de saturación de la calcita (RSC) y de la dolomita (RSD) respectivamente.

Teniendo en cuenta que en el medio ambiente de las aguas naturales se establece el siguiente sistema de equilibrios químicos:



se deduce que:

$$CSC = [Ca^{2+}][HCO_3^-] 10^{(pK_c - pK_2 + pH)} \quad \dots (8)$$

$$CSD = [Ca^{2+}][Mg^{2+}][HCO_3^-]^2 10^{(pK_d - 2pK_2 - 4pH)} \quad \dots (9)$$

donde los corchetes indican las actividades de los iones involucrados y los pK se refieren a los logaritmos inversos de los equilibrios químicos correspondientes.

Un factor que influye en forma determinante sobre la capacidad de disolución de las aguas naturales, es el contenido de anhídrido carbónico. Así muchos autores han hecho valiosas mediciones de este parámetro, relacionándolo con los procesos de karstificación. En este sentido cabe destacar los aportes de H. Lehman (1960), quien por primera vez realizó mediciones de CO_2 en Cuba; así como los valiosos estudios efectuados por P. Caro (1965); A. Gerstenhauer (1969). Cek (1969) y otros. El contenido de CO_2 puede evaluarse a partir de (3) y (4) mediante la expresión:

$$pCO_2 = [HCO_3^-] 10^{(pK_b + pK_1 - pH)} \quad \dots (10)$$

Otro aspecto de interés en este campo de investigaciones, lo ofrece la sistematización de las determinaciones en el tiempo, a fin de establecer criterios estacionales del comportamiento de las aguas kársticas, así como la búsqueda de relaciones entre las propiedades geoquímicas de las aguas y el régimen

hidrodinámico, factores climáticos, geológicos, etc. W. White y J. Stelmack (1968), bajo estos criterios, estudiaron el comportamiento de las aguas de la región de Pensilvania en un año hidrológico, al igual que I. Gams (1969), quien además calculó la intensidad de erosión kárstica en Eslovenia. E. Shuster y W. White (1971, 1972), también emplearon el método estacional con una serie de parámetros quimicofísicos, seleccionando aquellos que servían para caracterizar por medios hidrogeoquímicos, el tipo de flujo de los distintos acuíferos (flujo en conducto y flujo difuso). Por último, este método de trabajo ha sido empleado por J. Miserez (1971, 1973, 1975) en una región del Jura en Suiza; J. Drake y D. Ford (1974), en ríos de las montañas Rocosas, en Canadá; Bakalowicz (1975), en varias regiones de Francia y por J. R. Fagundo y J. Valdés, quienes extendieron estos estudios a una región tropical (San Antonio de los Baños, La Habana, Cuba).

Con la creación de la Comisión Internacional de Físicoquímica del Karst, de la UIS, estos estudios han sido estimulados, desarrollándose nuevos métodos computacionales para facilitar los cálculos (S. Kempe, 1975).

El objetivo de este trabajo es dar a conocer en nuestro país, las posibilidades que ofrecen estos métodos de trabajo en el campo de las investigaciones kársticas, lo cual se ilustra con el estudio realizado en la región de San Antonio de los Baños, durante el año hidrológico 1974-75.

DESARROLLO DEL PROGRAMA DE COMPUTACIÓN PARA LA REALIZACIÓN DE LOS CÁLCULOS

Con la ayuda de la compañera Betty Sierra, del Departamento de Sanidad Vegetal (INRA), se realizó un programa para computadora, en lenguaje Fortran IV, para usar en la máquina IRIS 50. Los datos de entrada son los siguientes:

Concentraciones iónicas (HCO_3^-), (SO_4^{2-}), (Cl^-), (NO_3^-), (Ca^{2+}), (Mg^{2+}), (Na^+) y (K^+), en ppm.

pH

Temperatura del agua

1. Determinación de las concentraciones iónicas en g/l y epm .
2. Cálculo de la dureza, expresada como ppm de CaCO_3 , según:

$$D = 2,4706 (\text{Ca}^{2+}) + 4,1401 (\text{Mg}^{2+}) \quad \dots (11)$$

3. Determinación de la fortaleza iónica μ , según la fórmula de Lewis y Randall:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad \dots (12)$$

donde:

c_i : es la molalidad y Z_i : la valencia.

4. Determinación de los parámetros A y B de la ecuación de Debye-Hückell:¹⁵

$$A = 0,4861 + 0,000928 T \quad \dots (13)$$

$$B = (0,325 + 0,0002 T) 10^8 \quad \dots (14)$$

Estas expresiones fueron deducidas a partir de las ecuaciones de las líneas de regresión que resultan de los ajustes de los valores A y B a diferentes temperaturas.

5. Cálculo de los coeficientes de actividad de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} :

$$-\log f = \frac{A Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 - a_i^0 B \sqrt{\mu}} \quad \dots (15)$$

donde:

a_i^0 es el diámetro eficaz.

6. Cálculo de las actividades iónicas:

$$[\text{HCO}_3^-] = f_{\text{HCO}_3^-} \cdot (\text{HCO}_3^-) \quad \dots (16)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = f_{\text{Ca}^{2+}} (\text{Ca}^{2+}) \quad \dots (17)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = f_{\text{Mg}^{2+}} (\text{Mg}^{2+}) \quad \dots (18)$$

7. Determinación de los valores de pK_b ; pK_c ; pK_1 ; pK_2 ; para la temperatura del agua, siendo:

$$pK = -\log K \quad \dots (19)$$

Los valores de las constantes de equilibrio K , se determinaron por medio de la ecuación de Vant Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \dots (20)$$

Siendo ΔH^0 la entalpía de reacción y R la constante de los gases ideales. Integrando esta ecuación entre t_x y t_2 , las temperaturas del agua in situ y a 25°C, respectivamente, y sustituyendo el valor de R , se obtiene:

$$\log K_x = \log K_2 - 218,199 \left(\frac{298 - t_x}{292 t_x} \right) \Delta H^0 \quad \dots (21)$$

8. Determinación de CSC , CSD , RSC , RSD , pCO_2 y $\log pCO_2$.

Estos parámetros se determinan a partir de las ecuaciones (8-10) y sus respectivos logaritmos.

ANÁLISIS CORRELACIONAL

Si se admite que en el medio ambiente de las aguas naturales en contacto con las rocas; se establece el sistema de equilibrios (3-7), se puede deducir el valor de RSC en función de $\log pCO_2$ y pH . En el caso de la calcita,

$$RSC = \log \{ [Ca^{2+}] 10^{(pK_c - pK_b - pK_1 - pK_2)} pCO_2 10^{2pH} \} \quad \dots (22)$$

y aplicando propiedades de los logaritmos,

$$RSC = \log [Ca^{2+}] + (pK_c - pK_b - pK_1 - pK_2) + \log pCO_2 + 2pH \quad \dots (23)$$

lo cual representa un modelo de dependencia lineal múltiple de RSC respecto a las variables independientes $\log pCO_2$ y pH , según:

$$RSC = a_0 + a_1 \log pCO_2 + a_2 pH \quad \dots (24)$$

donde:

a_0 : es un parámetro que depende del contenido de iones Ca^{2+} y de la temperatura.

a_1 y a_2 : son dos coeficientes de la ecuación.

Esta expresión representa la ecuación de un plano y la determinación práctica de correlaciones múltiples altamente significativas, y es consecuencia de la validez del modelo teórico propuesto.

CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E HIDROGEOLÓGICAS DEL ÁREA ESTUDIADA

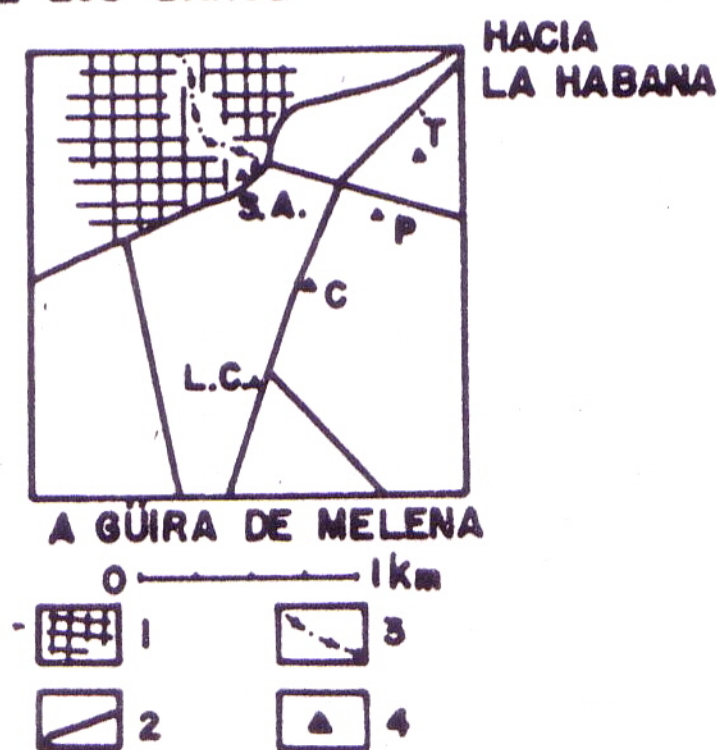
El área estudiada fue la inmediata al pueblo de San Antonio de los Baños, en la provincia de La Habana. En la zona ocurren simultáneamente, un sistema de drenaje subásico, formado por el río San Antonio de los Baños, y una red de

drenaje subterráneo, extendidos en un macizo, integrado por series carbonatadas y carbonatado-terrágenas del mioceno medio (Burdigaliano-Vindoboniano). La primera de estas series está compuesta por calizas arcillosas, organógenas, organógeno-detriticas y algunas areniscas y margas, y la segunda por margas calcáreas, arcillosas y ocasionalmente organógenas, con intercalaciones de arcilla. Las series yacen concordantes, ocupando la porción carbonatada la parte superior del corte, que en esta región alcanza una potencia entre uno y diez metros, mientras la potencia de la serie carbonatado-terrágena es superior a cien metros.

La red subterránea comprende dos tipos fundamentales de flujos, uno desarrollado en los materiales carbonatado-terrágenos, con conducto libre o a presión y otro en que predomina el flujo difuso, sobre todo al cruzarse el contacto transicional que separa las series descritas, donde la porosidad y la fisuración afectan toda la masa rocosa.

Se tomaron para el análisis, cinco puntos representativos de los tipos hidrodinámicos presentes en el área: el sumidero del río San Antonio de los Baños, el río subterráneo de la cueva del Taller y el pozo del Padirac (perforación que interceptó un río subterráneo), desarrollados en la serie carbonatado-terrágena; el pozo del Cascarrabia, situado en la zona de contacto en superficie y el pozo la Ceiba, en la zona carbonatada (ver figuras 1 y 2).

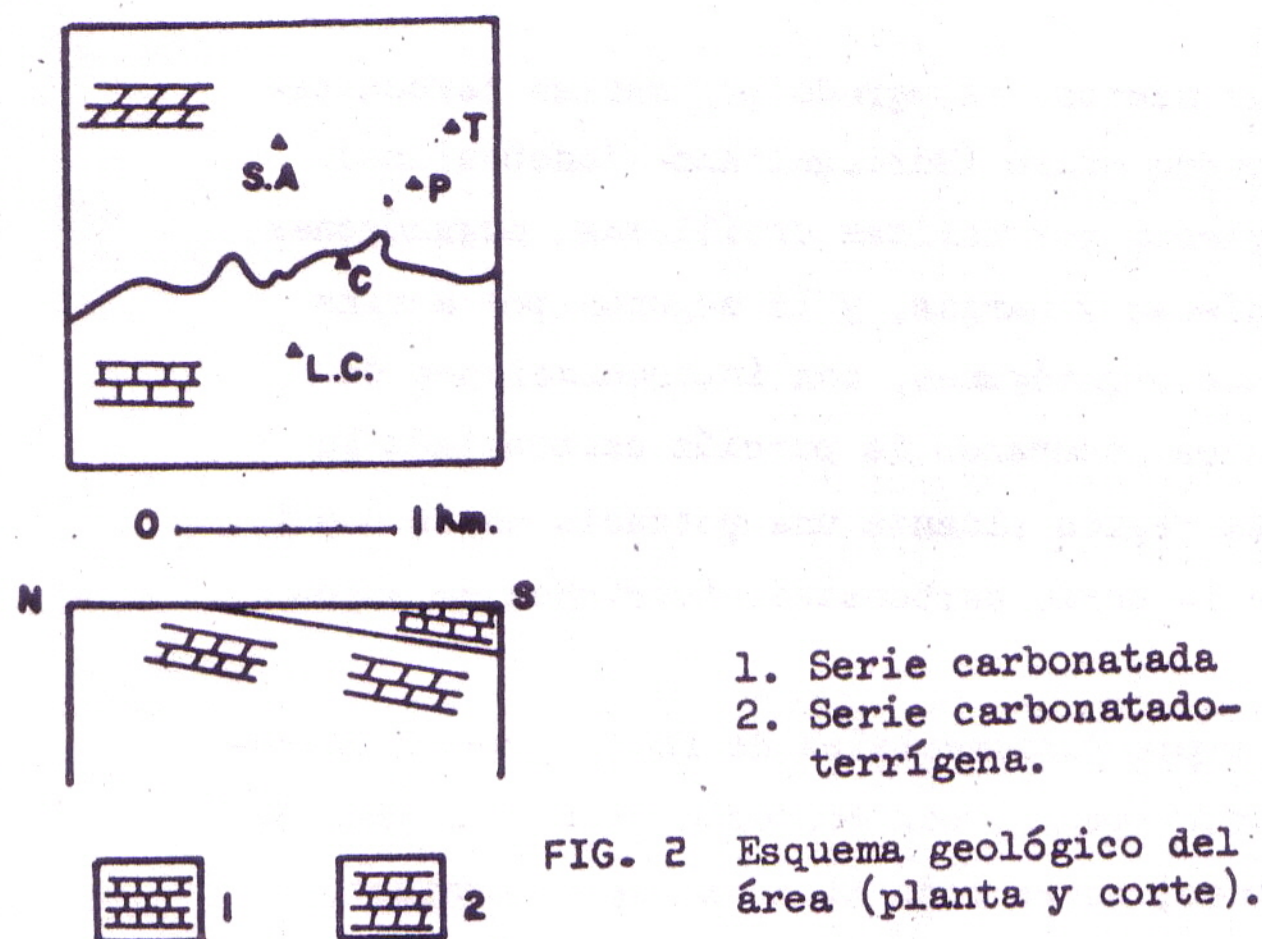
SAN ANTONIO DE LOS BAÑOS



1. Pueblo de San Antonio de los Baños
2. Carretera
3. Río San Antonio
4. Puntos de muestreo

- S.A- Río San Antonio de los Baños
T - Cueva del Taller
P - Pozo del Padirac
C - Pozo del Cascarrabia
L.C- Pozo de la Ceiba

FIG. 1 Situación de los puntos de muestreo.



El muestreo se realizó, por lo general, mensualmente y las determinaciones de laboratorio se hicieron los primeros días posteriores a la toma de las mismas. Los análisis se realizaron en el Instituto de Hidroeconomía.

COMPORTAMIENTO DE LAS AGUAS KÁRSTICAS DE LA REGIÓN DE SAN ANTONIO DE LOS BAÑOS, DURANTE EL AÑO HIDROLÓGICO 1974-75

En la figura 3 se muestra la variación de la temperatura de las aguas durante el período estudiado. En general se observa un incremento en los meses de verano (el aumento anómalo presentado por el río San Antonio en el mes de marzo, se debe al aporte de aguas de desecho de una fábrica). La respuesta estacional parece más evidente en las aguas del Padirac y la cueva del Taller.

En la figura 4 se presenta la variación de la dureza durante el año hidrológico estudiado, la cual no presenta respuesta estacional.

Debido a que Shuster y White 1971, han señalado que el coeficiente de variación de la dureza es un parámetro eficaz para caracterizar el tipo de flujo, se calculó este valor con el objeto de analizar, si en los distintos tipos de flujos estudiados se presentaba un comportamiento similar al observado por dichos investigadores. Ellos encontraron que los flujos clasificados por las evidencias geológicas como de tipo difuso, presentaban bajos valores de este parámetro, mientras los clasificados como flujo en conducto tenían valores mayores.

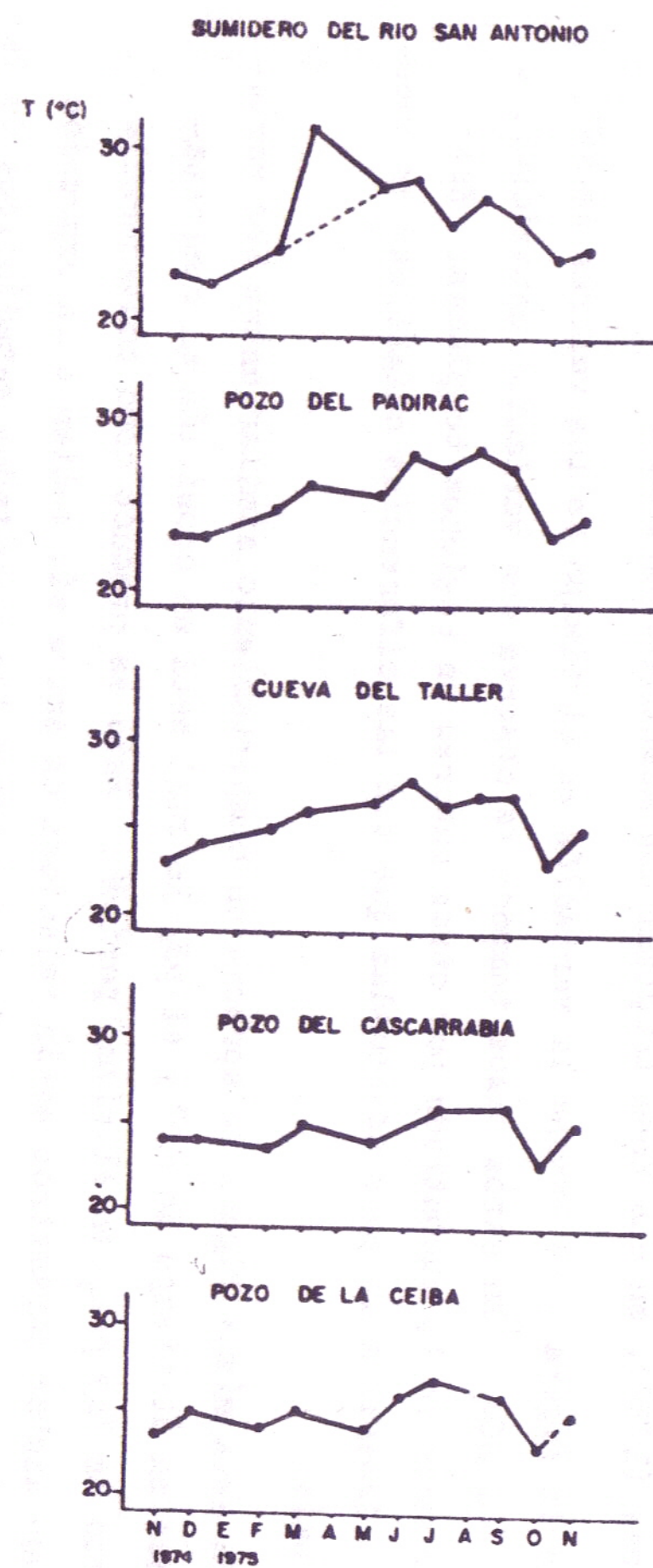


FIG. 3 Variación de la temperatura en el año hidrológico 1974-75.

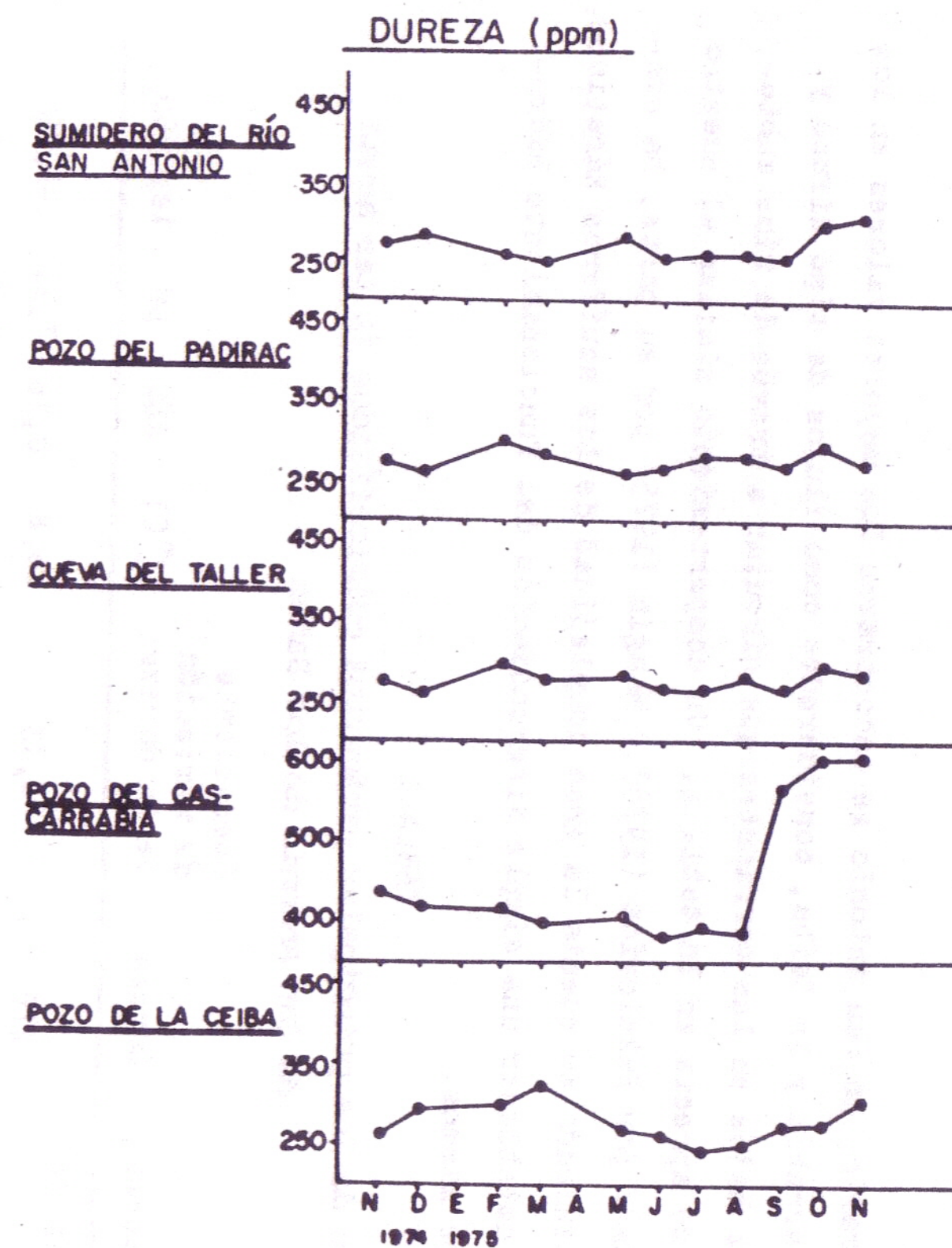


FIG. 4 Variación de la dureza en el año hidrológico 1974-75.

Por el contrario, en San Antonio se encontraron los mayores valores en los pozos del Cascarrabia y la Ceiba, considerados como flujos de tipo difuso y los valores más bajos en las corrientes que circulan a través de ríos subterráneos, como se aprecia en la tabla 1. Un comportamiento similar al nuestro ha sido reportado por Bakalowicz (1975). Mangin (1975) por su parte, ha considerado que teniendo en cuenta la gran complejidad de los acuíferos kársticos, no es posible establecer una simple diferenciación del funcionamiento hidrodinámico de los mismos.

TABLA 1

Valores medios de los principales parámetros quimicofísicos de las aguas de San Antonio de los Baños

Puntos de muestreo	Dureza	Coficiente de variación de la dureza	T(°C)	RSC	pH	log pCO ₂
Río San Antonio de los Baños	270	6,43	25,8	0,16	7,31	-1,85
Cueva del Taller	275,9	4,04	25,5	0,10	7,24	-1,79
Pozo del Padirac	275,4	4,89	25,3	0,07	7,22	-1,78
Pozo del Cascarrabia	546,6	19,44	24,7	0,28	7,12	-1,59
Pozo la Ceiba	276,9	9,25	25,0	0,04	7,27	-1,80

En cuanto a la magnitud de la dureza de las aguas estudiadas, esta es por lo general muy superior a la encontrada por Langmuir (1971) y Shuster y White (1971) en una zona templada, y menor que la encontrada por Back y Hanshaw (1970), en una zona tropical con acentuada salinidad.

En la figura 5 se expone la variación en el tiempo de los valores de RSC, pH y log pCO₂. En estos casos tampoco se observa una variación estacional, a diferencia de lo encontrado por otros autores en regiones templadas. Esto puede deberse a lo poco acentuadas que son las diferencias climáticas en nuestro país.

En esta misma figura se aprecia un comportamiento similar entre las variaciones en el tiempo de RSC y el pH, lo cual está en oposición al comportamiento de log pCO₂ en el mismo período. Esto se produce como consecuencia de que dichos parámetros están relacionados entre sí, mediante la expresión matemática (23). En la tabla 2 se presentan los resultados estadísticos de las correlaciones múltiples entre dichos parámetros. Las ecuaciones empíricas

halladas de los planos de regresión correspondientes, para un área cualquiera, ofrecen una forma práctica para la evaluación sistemática de la capacidad de disolución de las aguas sobre las rocas de esa región, a partir de simples mediciones de pCO_2 y pH .

Se puede señalar además, como característica general, que las aguas de San Antonio de los Baños presentaron altos valores de sobresaturación durante el año hidrológico 1974-75, semejantes a los reportados por Back y Hanshaw (1970) en Yucatán, así como elevados valores de pCO_2 .

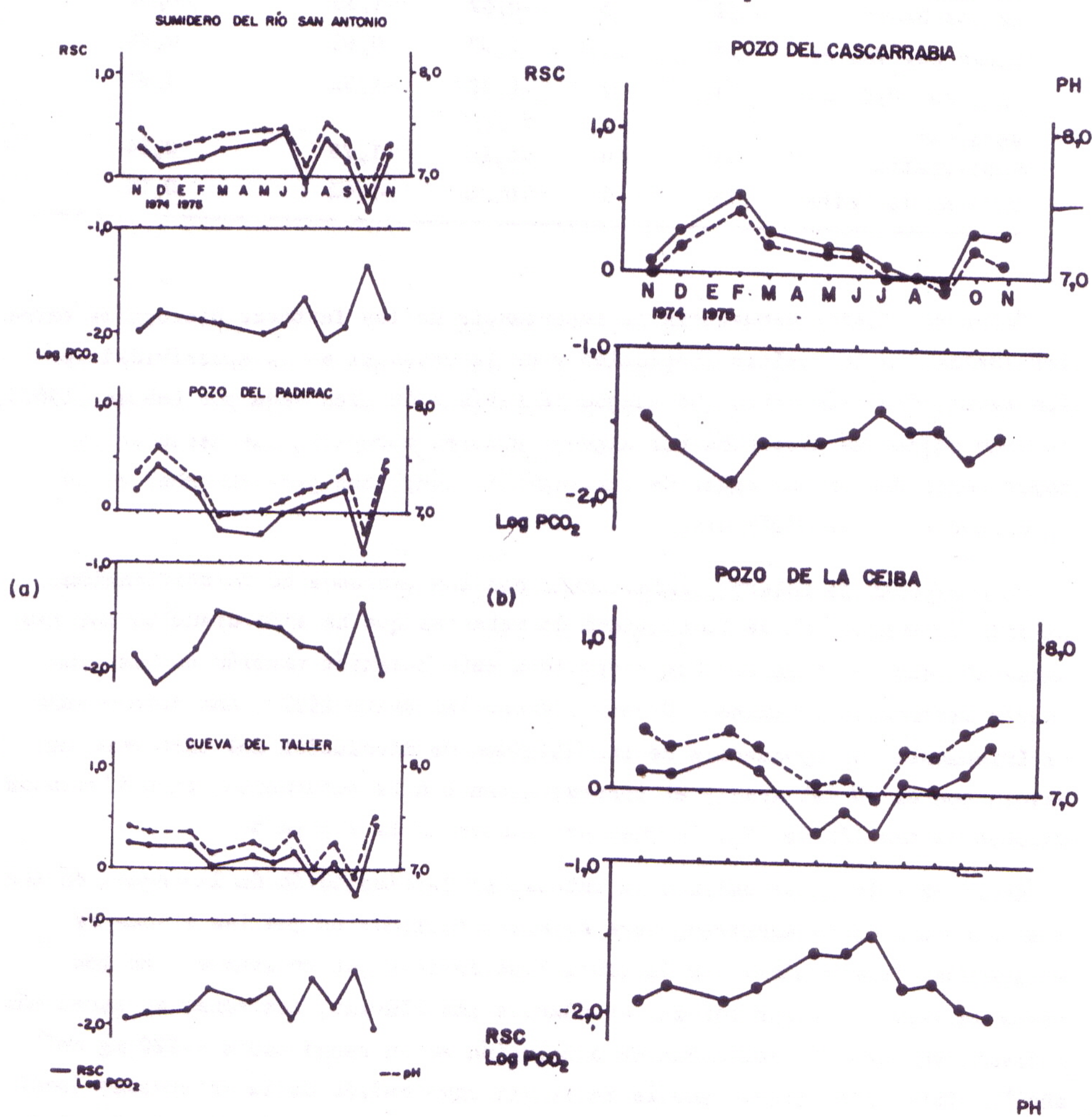


FIG. 5 Variación de RSC, pH y $\log pCO_2$ en el año hidrológico 1974-75.

TABLA 2
Resultados de la correlación múltiple
log pCO₂, pH vs. RSC

Puntos de muestreo	N	Parámetros de la ecuación de la línea de regresión			Coeficiente de correlación múltiple
		a ₀	a ₁	a ₂	
Río San Antonio de los Baños	11	0	-0,32	-1,33	0,96
Cueva del Taller	11	-12,4	1,97	0,99	0,99
Pozo del Padirac	11	0	-0,32	-1,32	0,97
Pozo del Cascarrabia	11	0	-0,26	-1,28	0,94
Pozo de la Ceiba	11	0	-0,35	-1,42	0,95

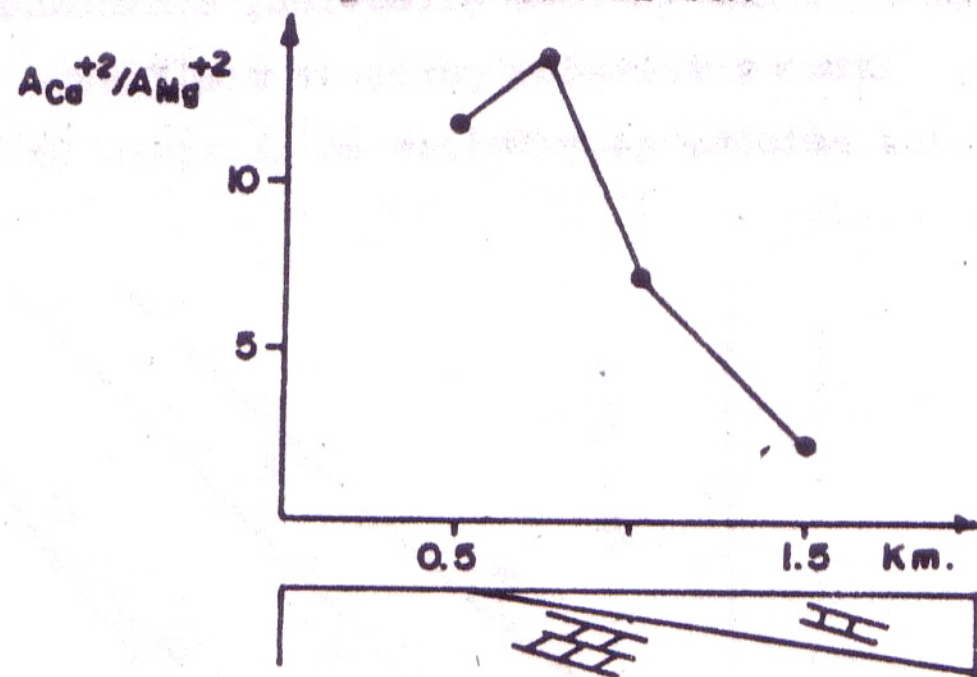
Estos resultados demuestran la importancia de los factores biológicos sobre los suelos, en los países tropicales y su importancia en la agresividad de las aguas, cuestión esta, que aunque ya había sido planteada por Lehman (1960), ha sido objeto de discusión por algunos autores europeos, que destacan la mayor capacidad de las aguas de las regiones templadas para absorber el CO₂ directamente de la atmósfera.

Otro aspecto de interés, relacionado con los procesos de karstificación, ha sido la evaluación de la cantidad de material que ha sido disuelto por las aguas al cabo del tiempo. Con respecto a esta cuestión también se han propuesto diferentes fórmulas. Berner y Morse (en White 1977), han determinado empíricamente la dependencia de la velocidad de disolución del carbonato de calcio con el pH del agua y el correspondiente a la saturación, para distintos valores de presión de CO₂, lo cual se ilustra en la figura 6.

Sobre esta base, se calculó la intensidad de disolución de las aguas en los distintos puntos de muestreo, para aquellos períodos en que las mismas se encontraban insaturadas. En la tabla 3 se aprecia que en general, en los meses de verano, en que son más abundantes las lluvias, las aguas se hacen más activas, variando la velocidad de disolución en un rango entre 0-220 mg cm⁻² año⁻¹. Estos resultados, además de servir como medida de la intensidad local de disolución en función del tiempo, permiten determinar el tonelaje total de roca que las aguas disuelven en cada punto estudiado al cabo del tiempo, lo

cual refleja un índice más adecuado del resultado del trabajo geoquímico de las aguas subterráneas.

GRÁFICO DE LA RELACIÓN CALCIO/MAGNESIO
CON LA DISTANCIA HACIA EL SUR



Variación de la relación de actividades Ca^{2+}/Mg^{2+} con la distancia hacia el sur.

Se observa una correspondencia entre el valor medio de la relación de actividades de los iones calcio y magnesio, con la posición geológica del punto de muestreo. Dado que el grosor de las calizas dolomitizadas crece hacia el sur, se aprecia un decremento de la relación Ca^{2+}/Mg^{2+} , con la distancia en esta dirección.

FIG. 6 Relación empírica hallada por Berner y Morse entre la velocidad de disolución y el pH.

TABLA 3
Velocidad de disolución de las aguas de San Antonio de los Baños durante los períodos de insaturación, en el año hidrológico 1974-75.

Puntos de muestreo	Mes	Δ pH	log pCO_2	Velocidad disolución (mg cm ⁻² año ⁻¹)
Río San Antonio de los Baños	julio	0,03	-1,67	0,15
	noviembre	0,17	-1,37	30,401
Cueva del Taller	agosto	0,06	-1,56	2,0
	octubre	0,13	-1,48	10,0
Pozo del Padirac	marzo	0,09	-1,47	5,5
	mayo	0,11	-1,59	10,0
	junio	0,01	-1,63	0
	octubre	0,20	-1,38	220,0
Pozo del Cascarrabia	septiembre	0,02	-1,51	0,14
Pozo de la Ceiba	mayo	0,14	-1,60	26,0
	junio	0,07	-1,60	2,0
	julio	0,15	-1,47	73,0

Por último, se estudió la relación entre el valor medio de la razón de los iones calcio-magnesio, con la posición del punto de muestreo. Se observó que esta razón disminuye en la medida en que se van tomando los puntos situados más al sur, como se aprecia en la figura 7. Esto se debe a que el grosor de la caliza, parcialmente dolomitizada, crece en esta dirección, aumentando el contenido relativo de iones Mg^{2+} . Estos resultados ponen de manifiesto otra de las posibilidades que ofrecen los métodos geoquímicos en el apoyo de hipótesis geológicas.

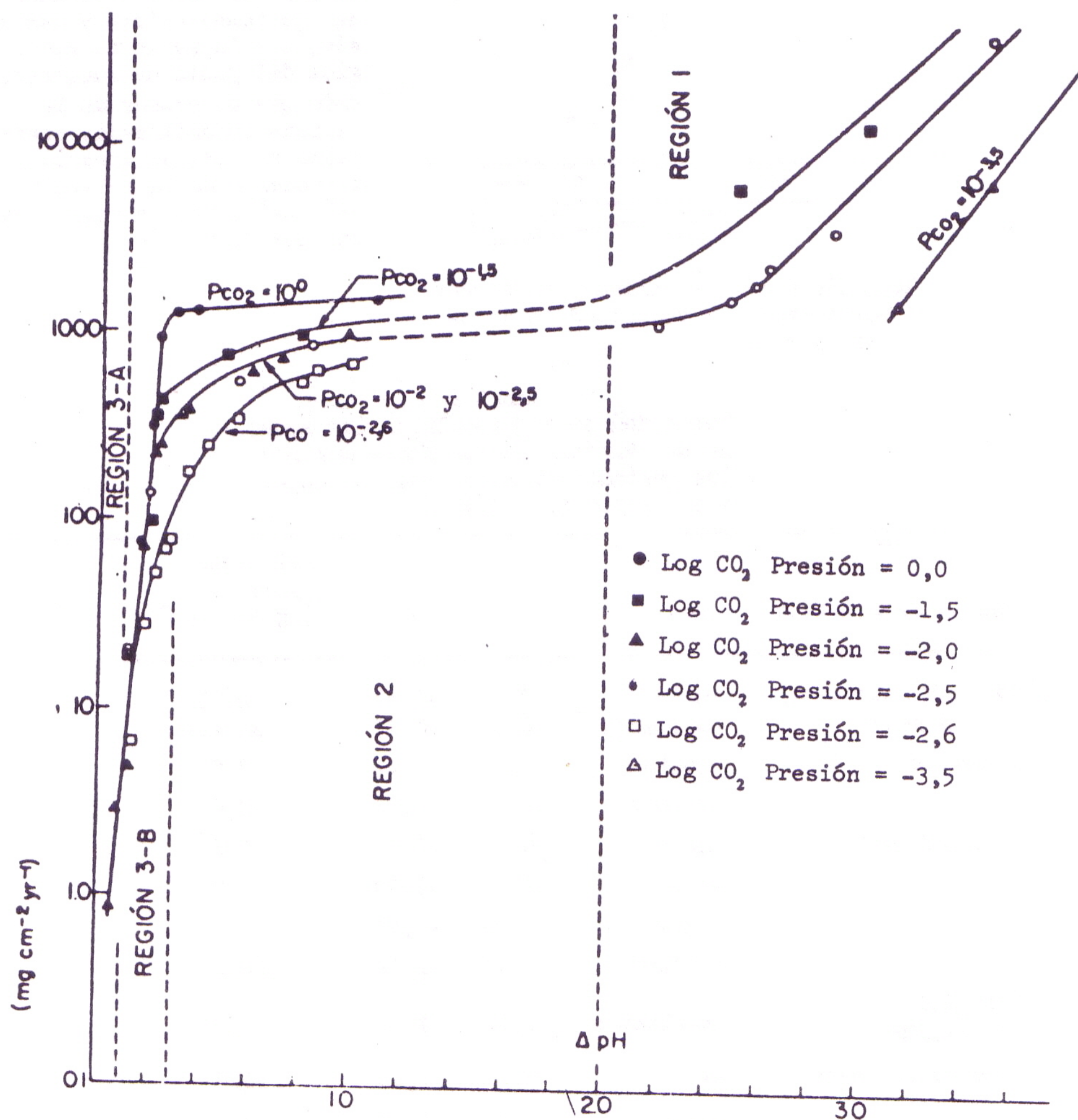


FIG. 7 Relación de la razón iónica Ca^{2+}/Mg^{2+} con la distancia hacia el sur.

CONCLUSIONES

A excepción de la temperatura, no se encontró una respuesta estacional de los principales parámetros quimicofísicos que sirven para caracterizar las aguas kársticas (*RSC*, *log pCO₂*, *dureza*, *temperatura*) en el año hidrológico estudiado (1974-75), en la región de San Antonio de los Baños.

Se registraron altos valores de dureza, *RSC* y *log pCO₂* en estas aguas, lo cual refleja una elevada actividad biológica. Comparando con resultados reportados en otras áreas con diferentes condiciones climáticas, se infiere la importancia de los factores biológicos en los procesos de karstificación en las regiones tropicales.

El coeficiente de variación de la dureza siguió un comportamiento contrario al reportado por Shuster y White, sobre la base de una clasificación preliminar de los flujos en términos de circulación difusa o en conducto. Sin embargo, debido a la complejidad del área estudiada, esta clasificación no resulta totalmente rigurosa.

Se encontró correlación lineal múltiple altamente significativa, entre la relación de saturación de la calcita (*RSC*) y los valores del logaritmo de la de la presión parcial de *CO₂* (*log pCO₂*) y del *pH* de las aguas. Las ecuaciones empíricas correspondientes, pueden utilizarse para determinar la capacidad de disolución de las aguas kársticas, para estudios sistemáticos ulteriores en dicha región.

Se determinó la velocidad de disolución (en $\text{mg cm}^{-2} \text{año}^{-1}$), para los períodos de insaturación de las aguas, encontrándose una mayor actividad de karstificación en los meses de lluvia.

Se encontró una relación entre la razón de iones $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de las aguas y la posición del punto de muestreo, disminuyendo dicha razón en la medida en que se incrementa la potencia de la roca caliza parcialmente dolomitizada.

REFERENCIAS

1. BACK, W. & B. HANSHAW: Comparison of Chemical Hydrogeology of the Carbonate Peninsulas of Florida and Yucatan. J. Hydrol. 10, pp. 330-68, 1970.
2. BAKALOWICZ: Geochimie des eaux karstiques et karstification. Ann. Spel. (4), Francia, 1975.
3. BALAZS, D.: Karst Es Barlangkutolás, pp. 33-67, Budapest, 1971.
4. CARO, P.: La chimie du gaz carbonique et des carbonate, et les phénomènes karstiques, Chon. Hydrogéol. 7, pp. 51-77, Francia, 1965.
5. CORBEL, J.: Erosion en terrain calcire (vitesse déérosion et morphologie). Ann. Géog. 366, pp. 51-77, Francia, 1959.
6. DRAKE, J. & D. FORD: Hydrochemistry of the Athabasca and North Saskatchewan Rivers in the Rocky Mountains of Canada, Water Resources Research (10), 6, pp. 1192-98, EEUU, 1974.
7. EK, C.: Problems of the Karst Denudation, Studia Geografica, Brno, 5, pp. 53-56, Checoslovaquia, 1969.
8. FAGUNDO, J. & J. VALDÉS: Estudio químico-físico del comportamiento de las aguas kársticas en la región de San Antonio de los Baños, La Habana, Cuba, mediante el uso de modelos matemáticos (I), Ann. Spel. 30 (4), pp. 643-53, Francia, 1975.
9. FORD, D.: Characteristic of Limestone Solution in Southern Rocky Mountains and Sekerk Mountain. Alberta and British, Columbia, Water Resources Research 8 (6), pp. 585-608, EEUU, 1971.
10. GAMS, I.: Problems of Karst Denudation, Studia Geographica, Brno. 5, pp. 9-20, Checoslovaquia, 1969.
11. GERSTENHAUER, A.: Problems of Karst Denudation, Studia Geographica, Brno, 5, pp. 43-51, Checoslovaquia, 1969.
12. HELLDEN, U.: Särtryck ur Geografiska Annaler, Ser. A. 3, 4. pp. 185-96, Suecia, 1974.
13. ITURRALDE, M.: Voluntad Hidráulica, 10 (23), pp. 41-48, La Habana, 1972.
14. KEMPE, S.: A Computer Program for Hydrochemical Problems in Karstic Waters, Ann. Spel., 30 (4), pp. 699-702, Francia, 1975.
15. LANGMUIR, D.: Stability of Calcite Based on Aqueous Solubility Measurements, Geochim. Cosmochim. Acta 32, pp. 835-51, Inglaterra, 1968.
16. ——— : Geochemistry of Some Carbonate Groundwaters in Inglaterra, Central Pennsylvania, Geochim. Cosmochim. Acta 35 (10), pp. 1032-46, 1971.
17. LEHMAN, H.: Revista Geográfica, 30, (2), pp. 45-53, La Habana, 1960.
18. MANGIN A.: Contribution a l'etude hydrodinamique des aquiferes karstiques, Thèse Univ. de Dijon, Francia, 1975.
19. MISEREZ, J.: Premie bilan des indeces de saturation en carbonates dans le bassin superieur de l'areuse (NE). Actes du 4^o Cong. suisse de Spe., Neuchatel, 104-20, Suiza, 1971.
20. ——— : Geochimie des Eaux du karst jurassien. These. Univ. de Neuchatel. Inst de Geologie, Suiza, 1973.

21. MISEREZ, J.: Variations chimiques de sources karstiques et bilan de l'alteration. Exemples de l'areus et Noiraige, Jura Neuchatelois. Ann. Spel. 30 (2), pp. 241-54, Francia, 1975.
22. PICNETT, R.: Trans. Cave. Research. Gr. G. B. 7, (1), pp. 39-62, Inglaterra, 1964.
23. ROQUES, H.: Ann. Spel. 18, (2), pp. 141-84, Francia, 1963.
24. SHUSTER, E. & W. WHITE: Seasonal Fluctuation in Chemistry of Limestone Springs: a Possible Means of Characterizing Carbonate Aquifers. J. Hydrol, 14, pp. 93-128, EE.UU. 1973.
25. _____ : Source Areas and Climate Effects in Carbonate Groundwaters Determined by Saturation Indices and Carbon Dioxide Pressures., Water Res. Research. 8 (4), pp. 1067-73, EE.UU. 1971.
26. TROMBE, F.: Traité de Speleologie., Payot, p. 376, Paris, 1952.
27. WHITE, W.: Role of Solution Kinetics in the Development of Karst Aquifers. Karst Hydrology, Edited by S. Tolsen and F. L. Doyle, Memoir 12, pp. 503-17, EE.UU. 1977.
28. WHITE, W. & J. STELLMACK: Seasonal Fluctuation in the Chemistry of Karst Groundwaters. Proc. 4^o Int. Cong. Spel., pp. 261-67, Yugoslavia, 1968.