

ESTUDIO INDIRECTO DE LA CARSIFICACIÓN MEDIANTE MÉTODOS EXPERIMENTALES Y MEDICIONES DE CAMPO

Juan Reynerio Fagundo Castillo y Patricia González Hernández

Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional

RESUMEN

Mediante experimentos de laboratorio y de campo se estudia de manera cuantitativa el proceso de carsificación. Los experimentos cinéticos, realizados en condiciones de sistemas abierto y cerrado respecto al CO_2 y de mezcla con agua de mar, muestran el papel rector del CO_2 y del contenido de cloruro en la factibilidad de este proceso. En los carsos litorales, los efectos salino o de fuerza iónica y de mezcla con agua de mar también juegan un papel importante. Se demuestra que en los terrenos costeros carbonatados en contacto hidráulico con humedales o donde se vierten residuales orgánicos biodegradables se producen los procesos de carsificación más intensos.

INTRODUCCIÓN

El proceso de disolución de los carbonatos por un agua que contiene un cierto contenido de CO_2 ha sido estudiado, desde el punto de vista cinético, por diferentes autores. Entre los trabajos publicados a partir de la década del 70, se destacan los de Roques y Ek (1973), Berner y Morse (1974), Sjöberg y Rickard (1984), Dreybrodt (1992), así como los del colectivo cubano (Fagundo et al., 1996; Alvarez et al., 1996; González et al., 1997).

En este trabajo se presenta un resumen de los resultados experimentales, obtenidos por el colectivo, con el objetivo de simular en el de laboratorio los procesos de interacción agua roca que tienen lugar en los acuíferos carbonatados, comparándose los contenidos de CaCO_3 obtenidos con los medidos en el medio natural en diferentes regiones del país.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la simulación en el laboratorio de los procesos de interacción agua – roca carbonatada se empleó dos tipos de reactores:

1. Reactor tipo batch de teflón, con una capacidad de 3,5 litros, cubierto con una tapa, también de teflón, con huecos para insertar el agitador, los electrodos y el tubo dispersor del gas. Se realizan dos tipos de experimentos: los denominados del tipo REL (se sigue la reacción a través de toma de muestras para las determinaciones físico-químicas) y los denominados del tipo CINET (la reacción es seguida a través de las mediciones directas de los parámetros físico-químicos (Fagundo et al., 1996; Alvarez et al., 1996; González, 1997).
2. Reactor tipo embudo frita con capacidad de dos litros y porosidad No. 1, por cuyos poros difunde el CO_2 . Esto permite una mayor difusión del gas al sistema y una mayor homogeneidad, que se produce por el burbujeo del gas en el agua.

Los experimentos se realizaron de dos formas con respecto al CO_2 : en condiciones de sistema abierto (burbujeando el gas todo el tiempo, dejado abierto el manómetro) y en condiciones de sistema cerrado (burbujeando un tiempo limitado, cerrando luego el manómetro).

Las rocas utilizadas en los experimentos (calizas y dolomías), fueron tamizadas (80 y 200 mesh) y caracterizadas por difracción de rayos X. El CO₂ utilizado en todos los experimentos, fue de un 99,99 % de pureza envasado en cilindro a una presión de 150 atm ($1.52 \cdot 10^7$ Pa).

Las mediciones de los diferentes parámetros físico-químicos se realizaron con un pHmetro MPH-4B CNIC y un conductímetro ECCA-2 CNIC. Los iones Ca²⁺, Mg²⁺ y HCO₃⁻ se determinaron por métodos volumétricos, siguiendo las recomendaciones del “*Standard Methods for the Examination of Wastewater*” (APHA; AWWA; WPCF; 1992).

Los datos hidroquímicos fueron procesados mediante el sistema informático SIMUCIN (Alvarez y Fagundo, 1995), basado en el modelo cinético experimental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediciones del contenido de CO₂ en el suelo

La carsificación que experimenta un macizo carbonatado como resultado de la disolución química de las calizas, viene dada por la composición de las mismas; su estado de agrietamiento, porosidad y textura; el estado de yacencia de las secuencias carbonatadas y no carbonatadas, así como otros aspectos relacionados con la tectónica; el tiempo de contacto de las aguas con las rocas, la presencia o no de suelos y sus tipos; el contenido de materia orgánica en el suelo y sus condiciones pedoclimáticas; la actividad del hombre y otros factores (Fagundo, 1996). En particular, la cantidad de CO₂ disponible en el aire del suelo constituye un factor determinante en todo proceso de disolución de carbonatos.

Si bien el contenido medio de CO₂ en el aire atmosférico en condiciones naturales, varía entre 10^{-4} - $3,3 \cdot 10^{-4}$ atm según la altitud y latitud (Hutchinson, 1957; Renault, 1979), el mismo puede alcanzar valores del orden de $7 \cdot 10^{-4}$ en las zonas urbanas (Dupessy y Lambert, 1978). En el suelo la cantidad de CO₂ es mucho mayor, pudiendo alcanzar 0,1 atm (Bögli, 1980; Miotke, 1974).

En general, el contenido de CO₂ del suelo es muy variable, influyendo además el tipo de suelo, textura, horizonte, profundidad, drenaje, cobertura vegetal, flora y fauna presentes, así como la duración de los períodos alternativos de las estaciones climáticas. Los experimentos llevados a cabo por Bachelier (1971) ponen de manifiesto, que la máxima cantidad de gas se produce en verano y la mínima en invierno a temperaturas inferiores a 0 °C.

En la tabla 1 se resumen los resultados de las mediciones de CO₂ en diferentes tipos de suelo realizadas por algunos investigadores. En general, las mayores pCO₂ se han encontrado en los suelos tropicales y las menores en los de las regiones polares.

Sin embargo, en ocasiones se han reportado mayores contenidos de CaCO₃ en algunas aguas cársicas de regiones templadas, cuyos suelos poseen una pCO₂ inferior al de las regiones tropicales. En esos casos influyen factores tales como las condiciones de circulación de las aguas en condiciones de sistema abierto o cerrado, así como la mayor cantidad de calcita en el suelo (Drake, 1984). Un agua que disuelve los minerales en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂, incrementa menos el contenido de CaCO₃ disuelto que la que lo hace en condiciones de sistema abierto, independientemente de la latitud en que se encuentre.

Tabla 1. Contenido de CO₂ medido en suelos de diferentes latitudes.

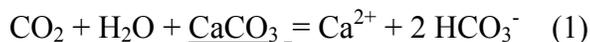
Tipo de suelo y región	Autores	Concentración de CO ₂		pCO ₂ (exponencial)
		atm.	%	atm.
Tropical (Puerto Rico y Jamaica)	Miotke (1974)	0,06-0,6		10 ^{-1.2} -10 ^{-0.2}
Tropical	Smith y Atkinson (1976)		0,2-17,5	10 ^{-2.7} -10 ^{-0.8}
Templado	Smith y Atkinson (1976)		0,1-3,5	10 ^{-3.0} -10 ^{-1.5}
(Suelos de las montañas Rocosas del Canadá)	Miotke (1974)	0,005-0,04		10 ^{-4.3} -10 ^{-3.4}
Tundra (Alaska)	Miotke (1974)	0,00005-0,04		10 ^{-5.3} -10 ^{-3.4}
Tundra alpina			0,01-0,5	10 ^{-4.0} -10 ^{-3.3}

Schoeller (1950) encontró que la cantidad de CO₂ de las aguas subterráneas decrece con la altura y hacia las zonas desérticas, alcanzando un máximo en las regiones mediterráneas.

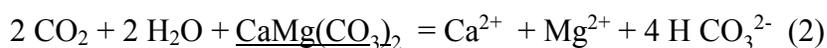
Las mediciones del contenido de CO₂ en suelos de regiones cársicas situados en climas extremos, polar y tropical, en los ejemplos de Spitsbergen y Cuba, efectuados en forma indirecta a través de las mediciones de CO₂ en el agua (Fagundo et al., 1990), demuestran que el proceso de generación de este gas es mucho más intenso en condiciones tropicales que en condiciones polares. De la misma forma el contenido medio de CaCO₃ medido en las aguas cubanas es superior al de las aguas de esa región polar, lo cual indica que la carsificación es superior en el área tropical.

Fundamentos de los experimentos cinéticos de la disolución de los carbonatos

En las investigaciones realizadas en el laboratorio por el colectivo cubano (Fagundo et al., 1996; 2004; Alvarez et al., 1996; González et al., 1997), con el objetivo de esclarecer el modo en que las aguas naturales adquiere su composición química, se simuló el proceso completo de disolución de la calcita y la dolomita, tanto en condiciones de sistema abierto como cerrado con respecto al CO₂:



Calcita

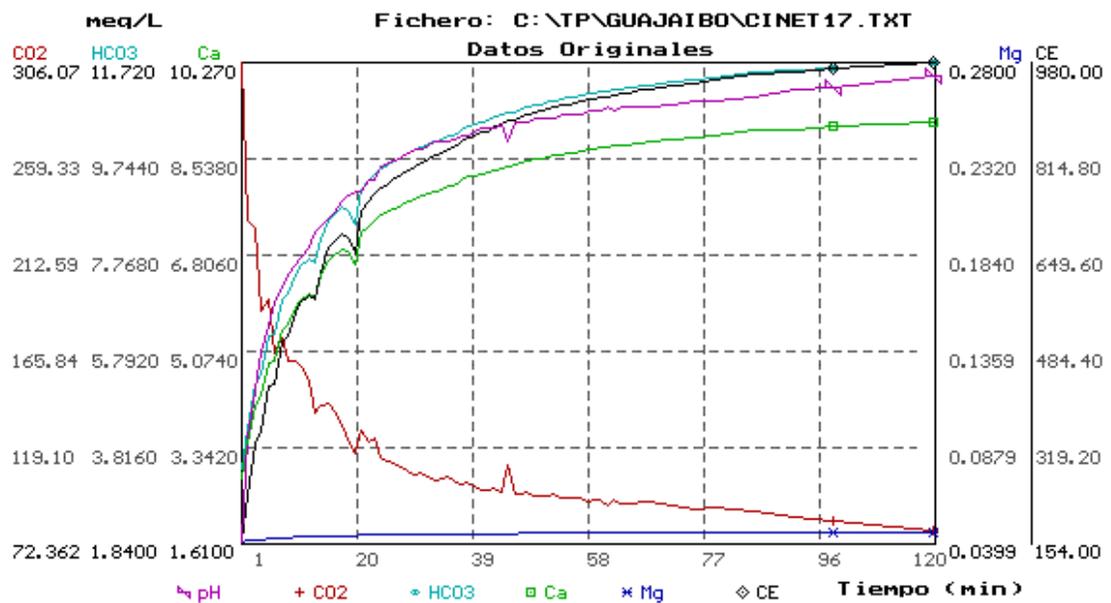


Dolomita

Este proceso puede ser expresado mediante una ecuación cinética deducida a partir de:

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{eq} - C) \quad (3)$$

Donde: $\frac{dC}{dt}$ es la velocidad de reacción; k : la constante de velocidad; c_{eq} : las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} (calizas dolomitizadas y dolomitas), y HCO_3^- en el equilibrio químico; y C es la concentración de esos iones en el tiempo t . Despejando C e integrando la expresión (3), se obtiene la ecuación que expresa la variación de la concentración iónica en el tiempo (Fig. 1):



$$C = C_{eq} (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Figura 1: Variación en el tiempo de las concentraciones de CO_2 , HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} , del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet17.

En los trabajos de simulación del proceso de interacción agua-roca en el laboratorio, en las condiciones experimentales realizadas, quedó demostrado que esta expresión es en realidad de pseudo primer orden (Fagundo, 1996; Alvarez et al, 1996):

$$C = C_{eq} (1 - e^{-kt^n}) \quad (4 a)$$

donde n , es un coeficiente experimental que toma valores entre 0 y 1 (Fig. 2).

En la figura 3 se ilustra, mediante el diagrama de Tillman Trombe, el comportamiento de un experimento de interacción agua – roca carbonatada, cuya tendencia es alcanzar el equilibrio químico al final de la reacción. En dependencia del contenido de CO_2 disponible, el agua adquiere en el equilibrio mayor o menor dureza.

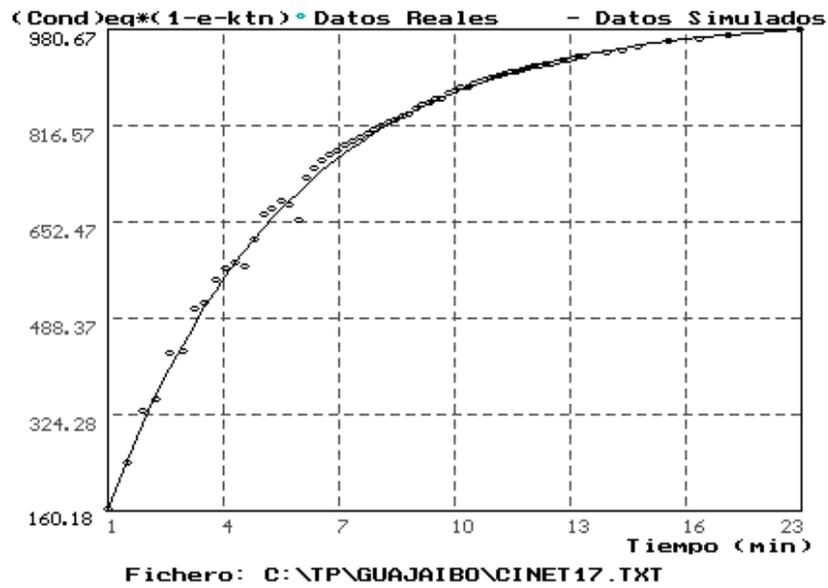


Figura 2: Resultados comparativos entre los valores reales y los obtenidos por simulación para el fichero Cinet17, con $n=0.67$

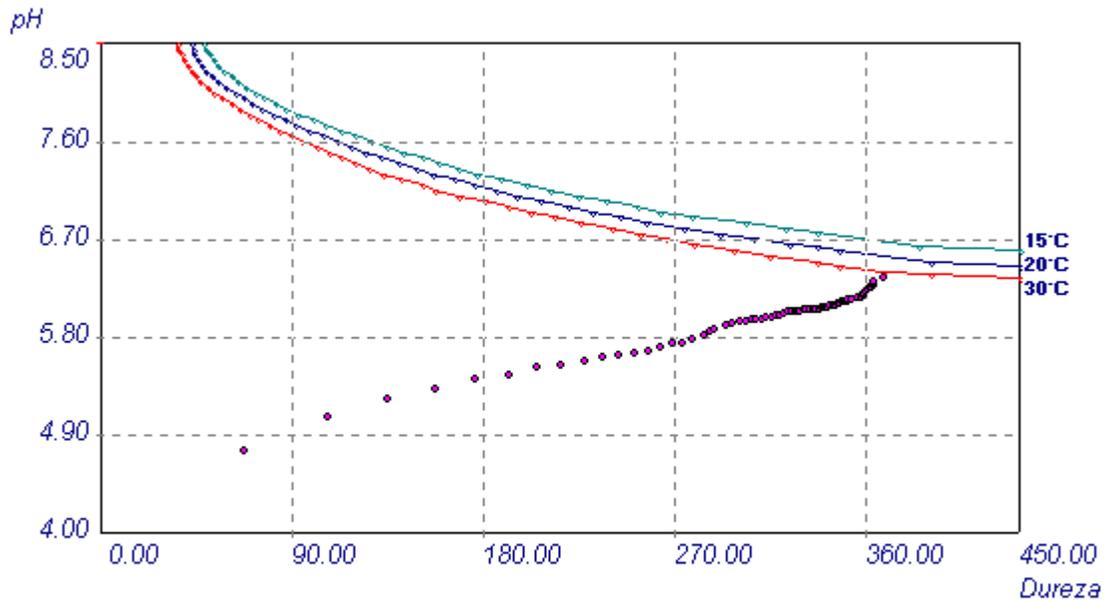


Figura 3. Diagrama de Tillman Trombe donde se aprecia la variación de la concentración de CaCO_3 hasta el establecimiento del equilibrio químico (experimento CINET18).

Resultados de los experimentos cinéticos de disolución de carbonatos en diferentes condiciones experimentales (modelación hidrogeoquímica directa)

Contenido y forma de suministro del de CO₂

El contenido de CO₂ que adquiere el agua en su trayectoria subterránea, desde que penetra al acuífero hasta que alcanza el sitio en que la misma es captada (manantial o pozo), y la forma en que esta es adquirida (en condiciones de sistema abierto o cerrado respecto al CO₂) juegan un papel determinante en el proceso de disolución de los carbonatos. Con el objetivo de evaluar este efecto se modelaron procesos de interacción agua-carbonato tanto en condiciones de sistema abierto como cerrado respecto al CO₂, cuyos resultados se muestran en las tablas 2a y 2b utilizando, en el primer caso, 17.5 mg y en el segundo, 7 mg de caliza respectivamente. Como puede apreciarse en dichas tablas, las mayores concentraciones de dureza se obtienen utilizando dosis más elevadas de CO₂ (condiciones de sistema abierto respecto al CO₂).

Tabla 2a. Efecto del CO₂ disponible en la disolución de los carbonatos. Experimentos en condiciones de sistemas abierto y cerrado respecto al CO₂ (cantidad de roca: 17.5 mg).

Experimento	Sistema con respecto al CO ₂	T (°C)	Dosis CO ₂ (min)	pCO ₂ max (atm)	CO ₂ max (mg/l)	pCO ₂ eq (atm)	CO ₂ minim (mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
CINET 2	Abierto	23.0	Cont.	10 ^{-0.3}	87792	10 ^{-1.0}	34250	784
CINET 16	Abierto	26.0	Cont.	10 ^{-1.1}	3250	10 ^{-1.1}	3250	656
CINET 3	Cerrado	24.0	20	10 ^{-1.8}	704	10 ^{-2.3}	239	424

Tipo de roca: caliza CNIC (Fm. Jaimanita del Mioceno); cantidad de roca: 17.5 mg; temperatura entre 23.0 y 27.5 °C; velocidad de agitación: 500 rpm; flujo de CO₂: 10 p³/h; volumen del reactor: 3.5 L.

Tabla 2b. Efecto del CO₂ disponible en la disolución de los carbonatos. Experimentos en condiciones de sistemas abierto y cerrado respecto al CO₂ (cantidad de roca: 7 mg).

Experimento	Sistema con respecto al CO ₂	T (°C)	Dosis CO ₂ (min)	pCO ₂ max (atm)	CO ₂ max (mg/l)	pCO ₂ eq (atm)	CO ₂ minim (mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
CINET 9	Abierto	26.5	Cont.	10 ^{-0.4}	16683	10 ^{-1.0}	34250	605
CINET 15	Abierto	25.0	Cont.	10 ^{-1.2}	3060	10 ^{-1.5}	1451	548
CINET 18	Cerrado	29.0	20	10 ^{-1.3}	2221	10 ^{-2.5}	141	382
CINET 6	Cerrado	25.5	10	10 ^{-1.5}	1474	10 ^{-2.7}	95	381

Tipo de roca: caliza CNIC (Fm. Jaimanita del Mioceno); cantidad de roca: 7 mg; temperatura entre 25.0 y 29.0 °C; velocidad de agitación: 500 rpm; flujo de CO₂: 10 p³/h; volumen del reactor: 3.5 L.

Tipo de roca

La litología, tal como se ha señalado anteriormente, influye en el proceso de carsificación. En el caso de calizas con semejante contenido de calcita, las diferencias deben esperarse en el orden cualitativo, siendo más factible la disolución química en aquellos carbonatos que más porosos o fracturados. Para evaluar este efecto se seleccionaron calizas de diferente edad

geológica, donde la compactación es menor en las más jóvenes (calizas del Mioceno) y mayor en las más viejas (calizas del Cretácico y Jurásico). En la tabla 3 se muestran los resultados.

Tabla 3. Efecto del tipo de roca carbonatada en la factibilidad de su disolución. Experimentos en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂.

Experimento	Denominación de la roca	Form.	Edad	T (°C)	pCO ₂ max (atm)/(mg/l)	pCO ₂ eq (atm)/(mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
CINET 22	Caliza Bolondrón	Güines	Mioceno	28.0	10 ^{-1.1} 3481	10 ^{-1.9} 504	424
CINET 6	Caliza CNIC	Jaimanita	Mioceno	25.5	10 ^{-1.5} 1474	10 ^{-2.7} 95	381
CINET 18	Caliza Guajaibón	Guajaibón	Cretácico	25.5	10 ^{-1.3} 2221	10 ^{-2.5} 141	331
CINET 24	Caliza Sumidero	Guasasa	Cretácico	28.0	10 ^{-1.3} 2258	10 ^{-3.2} 20	310
CINET 25	Caliza Jagua	Jagua	Jurásico	27.0	10 ^{-1.2} 2626	10 ^{-2.3} 208	285
CINET 7	Dolomita de los Bajos Tatras	Bajos Tatras	Precámbrico	26.0	10 ^{-0.8} 7558	10 ^{-2.1} 376	100

A partir de la información que ofrece la tabla 3, se demuestra que las calizas son más solubles que las dolomías y que las primeras son más factibles a la disolución a medida que son más jóvenes.

Concentraciones de carbonato de calcio en acuíferos cársicos, comparación con los resultados de los experimentos cinéticos

En la tabla 4 se muestran las concentraciones en mg/l de CaCO₃ disuelto de algunas fuentes cársicas (pozos y manantiales) en el país, con el objetivo de comparar sus magnitudes con las alcanzadas en los experimentos cinéticos que aparece en las tablas 2a, 2b y 3.

Tabla 4. Dureza de algunas fuentes cársicas tomadas como referencia para su comparación con los experimentos cinéticos de interacción agua roca (Tablas 2a, 2b y 3).

Fuente	N	Tipo de fuente	Ubicación	CaCO ₃ (mg/l)
Surgencia Ancón	38	Surgenica cársica zona de montaña	Sierra del Rosario	167
Manantial Mil Cumbres	18	Manantial zona de montaña	Sierra del Rosario	237
Manantial Bataldó	30	Manantial zona de montaña	Meseta del Guaso	184
Pozo Catalina de Güines	9	Pozo en llanura cársica cerrada	Cuenca Jaruco	240
Pozo El Gato	7	Pozo en llanura cársica cerrada	Cuenca Jaruco	321
Pozos Aguacate	23	Pozo en llanura cársica cerrada	Cuenca Aguacate	263
Pozo Padirac	10	Pozo en llanura cársica costera	Cuenca Sur de La Habana	277
Pozo Rancherita	4	Pozo en llanura cársica costera	Cuenca Sur de La Habana	321

N: Número de datos.

Como puede apreciarse en la tabla 4, el contenido de CaCO₃ en estas aguas (167-321 mg/l), es en ocasiones algo menor que el obtenido en los experimentos de disolución de carbonatos en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂, utilizando 7-7,5 g de roca y una agitación de 500 rpm (285-424 mg/l). Las mayores concentraciones obtenidas en el laboratorio pudieran deberse a que se utilizó una dosis de CO₂ inicial y una velocidad de agitación algo superior a la que se produce en los flujos naturales, cuestión esta a tomar en consideración en futuros experimentos de simulación a nivel de laboratorio, con el objetivo de lograr resultados más semejantes a los que se obtienen en el medio natural.

Evaluación de los efectos salino, de mezcla de aguas y de vertido de residuales orgánicos en los terrenos cársicos costeros mediante experimentos cinéticos, comparación con un sistema real

Disolución de los carbonatos en condiciones de mezcla con agua de mar

La presencia de iones comunes a los sistemas CO₂-H₂O-CaCO₃ y CO₂-H₂O-MgCO₃, tiende disminuir la solubilidad de los carbonatos por efecto del ion común, mientras que la presencia de iones ajenos a dichos sistemas tiende a aumentar la solubilidad debido al efecto salino o de fuerza iónica (Fagundo, 1996).

Mediante experimentos de laboratorio, Cigna et al. (1963) demostraron que la solubilidad de la calcita puede elevarse desde 10 hasta 25 % mediante la adición de 0,1 % de NaCl. Muxart (1979) también obtuvo en el laboratorio, incrementos en la solubilidad de CaCO₃ en presencia de NaCl y MgCl.

Corrosión por efecto de mezcla de aguas

El término corrosión por efecto de mezcla de agua se ha utilizado ampliamente por geomorfólogos y carsólogos (Bögli, 1971) para explicar algunos fenómenos de disolución en las rocas por aguas naturales, que desde el punto de vista de la teoría de los equilibrios de los carbonatos, se encuentran saturadas. Según este principio, un agua que ha alcanzado la saturación puede hacerse de nuevo agresiva si se mezcla con otra que se encuentra también saturada y posee un contenido de Ca^{2+} o pCO_2 distintos, en ese caso el agua resultante es capaz de disolver una cantidad adicional del mineral carbonatado. Por el contrario, mediante el efecto de mezcla se demuestra también que dos aguas agresivas al unirse pueden originar un agua sobresaturada.

Algunos especialistas estudiaron el comportamiento de mezclas en distintas proporciones de agua dulce con agua de mar, demostrando que algunas de estas mezclas originaban aguas agresivas (Plummer, 1975). Si bien ciertas proporciones pueden originar insaturación, otras por el contrario dan lugar a aguas sobresaturadas, especialmente cuando están presentes iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} . Estos trabajos de simulación química sirven de base para explicar el intenso desarrollo de cavidades cársticas observado por algunos investigadores en áreas cársticas costeras (Plummer, 1975; Wigley et al, 1976).

Procesos de mezcla de agua por intrusión marina en acuíferos cársticos

En la zona de dispersión o de mezcla agua dulce-agua de mar se pone en contacto dos fases químico-físicas muy diferentes en cuanto a su composición química, mineralización, densidad, pH, temperatura y contenido de gases disueltos. En dependencia del grado de mezcla, la litología del acuífero y otras condiciones específicas, se producirán interacciones más o menos intensas y complejas, las cuales producen cambios en la permeabilidad de las rocas, así como en la geomorfología de la región. En este tipo de acuífero existe un equilibrio dinámico entre el agua dulce que drena al mar a través de los conductos cársticos y el agua marina que penetra en el acuífero por los mismos conductos, con mayor extensión en los períodos secos, así como de mayor explotación del acuífero para el abasto a la población o la agricultura, en los cuales la presión hidrostática se deprime. En los períodos lluviosos y de menor explotación la presión hidrostática es mayor y se limita la entrada del agua marina.

Como resultado de la mezcla de agua procedente del medio subterráneo y del mar, en ocasiones se origina un agua de tipo agresiva que es capaz de disolver los carbonatos, ampliando los conductos cársticos.

Los estudios más completos sobre este tipo de proceso de mezcla se han realizado en las regiones cársticas costeras de Yucatán y La Florida (Back y Hanshaw, 1970). Con posterioridad, en estos lugares se han llevado a cabo algunos estudios geoquímicos en relación con los mecanismos de interacción de las aguas subterráneas con las calizas en condiciones de mezcla (Back et al, 1986).

En las zonas costeras europeas, especialmente en la península ibérica, se reportan también algunos trabajos recientes sobre los procesos de mezcla agua dulce-agua de mar en el carso (Herman et al, 1986; Pulido Bosch, 1989), donde se analiza además el efecto que ejerce en

estos procesos el problema de la sobreexplotación (Pulido Bosch, 1989; Calvache y Pulido Bosch, 1993; Custodio, 1989).

Los estudios con muestras tomadas por batimetría en el acuífero cársico litoral de la llanura meridional de Pinar del Río, demostraron que, por lo general, a medida que aumenta la profundidad del pozo, las aguas se van haciendo cada vez más saturadas hasta alcanzar un máximo, a partir del cual evolucionan hacia la insaturación o una menor saturación (Arellano y Fagundo, 1985).

Analizando series cronológicas de más de diez años, correspondientes a acuíferos cársicos litorales de Cuba sometidos a condiciones de sobreexplotación, se ha encontrado en ocasiones, tendencia a un incremento de la mineralización a pesar de mantenerse las aguas insaturadas con relación a la calcita. Algunos de estos procesos se han hecho irreversibles como consecuencia de una mayor permeabilidad en el acuífero debido a la disolución acelerada por vertimiento de residuales y efecto de fuerza iónica (Fagundo y González, 1999).

La acción del hombre en los terrenos carbonatados costeros puede producir, por vertido de residuales agroindustriales con altos contenidos de CO₂, un deterioro adicional de la calidad del agua, (alto contenido de cloruros y mayor dureza) y una mayor corrosión química del terreno (Fagundo y Arellano, 1991; Fagundo y González, 1999), ya que en ese medio, las aguas actuarán controladas por tres efectos, además del de la interacción agua-roca en presencia de un determinado contenido de CO₂ (disolución en condiciones de sistema cerrado o mixto). Estos son el denominado efecto salino (o de fuerza iónica), el efecto de mezcla de aguas y el efecto de la biodegradación de la materia orgánica, (disolución en condiciones de sistema abierto respecto al CO₂).

Experimentos cinéticos

El efecto de la intrusión marina y del vertido de un residual orgánico en un acuífero cársico puede simularse en el laboratorio mediante experimentos de interacción agua – roca, haciendo reaccionar en un reactor, CO₂ de manera continua con calizas procedentes del acuífero y agua de mar en determinadas proporciones (condiciones de sistema abierto y de mezcla con agua marina).

Comparando los resultados de los experimentos CINET 6, 15 y 9 (Tabla 2b), se demuestra que las concentraciones de CaCO₃ alcanzadas en esos experimentos crecen casi el doble, desde 381 hasta 605 mg/l, al aumentar la presión de CO₂ inicial desde 10^{-1.7} (CINET 6) hasta 10^{-1.4} atm (CINET 9). Con una pCO₂ intermedia (10^{-1.2} atm), también se obtiene una dureza intermedia (548 mg/l).

Mediante experimentos de laboratorio en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂ se puede estimar que, sólo por efecto salino o de fuerza iónica, se produce también casi el doble de la disolución CaCO₃ en el agua al variar el porcentaje de mezcla desde 0 a 10 %; esto es, de 240 mg/l a 402 mg/l (Tab. 5).

Tabla 5. Simulación química en el laboratorio de los procesos de interacción agua-roca (carbonato) en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂ y de mezcla con agua de mar.

Experimento	% Mezcla	ΔCaCO_3 (mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
CINET M	0	0	246
CINET T	0.5	190	436
CINET N	1	190	436
CINET S	2	121	367
CINET R	3	148	394
CINET P	10	156	402

Sin embargo, cuando se combinan el efecto salino con el de adición de CO₂, se obtienen entonces elevadas concentraciones de carbonato de calcio disuelto. Así, en condiciones de sistema abierto respecto al CO₂, simulando el efecto del vertido de un residual orgánico biodegradable, se puede lograr un aumento en CaCO₃ disuelto de 2 a 3 veces, en dependencia del contenido de dióxido de carbono disponible. En la tabla 5 se muestra que con un 10 % de mezcla con agua de mar, este incremento con respecto al agua sin mezclar, en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂ es casi el doble (variación de 246 a 402 mg/l) y con respecto al experimento de la tabla 6, realizado en condiciones de sistema abierto, es 5 veces mayor con respecto al experimento realizado sin mezcla y en condiciones de sistema cerrado (variación de 246 a 1300 mg/l).

Tabla 6. Simulación química en el laboratorio de los procesos de interacción agua-roca (carbonato) en condiciones de sistema abierto respecto al CO₂ y de mezcla con agua de mar.

Experimento	% Mezcla	ΔCaCO_3 (mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
CINET 1 Mezcla	0	0	700
CINET2 Mezcla	2	150	850
CINET 3 Mezcla	6	275	975
CINET 4 Mezcla	10	350	1050
CINET 5 Mezcla	15	450	1150
CINET 6 Mezcla	20	600	1300

Estos experimentos demuestran que el vertido de residuales orgánicos en un acuífero cársico costero puede generar una gran carsificación, y por ende, un deterioro de la calidad del agua (en términos de mayor dureza y contenido de cloruros), así como una rápida transformación del relieve. Esto explica algunos desastres ocurridos en terrenos cársicos donde se han inyectado residuales azucareros al acuífero a través de ponores (sumideros), tal como sucedió en la Ronera Santa Cruz y en algunos sitios de la provincia de Matanzas. Estos resultados llaman a reflexionar sobre la necesidad de tratar adecuadamente estos residuales antes de disponerlos en el medio cársico.

Concentraciones de CaCO₃ adquirida por las aguas en un acuífero costero afectado por la intrusión marina

Para comparar la dureza adquirida por el agua en los experimentos cinéticos, con la dureza que poseen las aguas de los acuíferos cársicos litorales, se toma en consideración las magnitudes delta calcio o delta dureza (ΔCa^{2+} , ΔCaCO_3). Estas magnitudes representan el exceso o déficit del ion o la dureza respectivamente, como resultado del proceso de mezcla agua dulce - agua de mar en el acuífero (Fagundo et al., 2002). En la tabla 7, se muestran los resultados del cálculo de estas magnitudes para el pozo Sotolongo Díaz a los 50 m de profundidad (perteneciente a la Red de Observación del IRH), en el sector Güira - Quivicán de la Cuenca Sur de La Habana (Fagundo et al., 2002). Fue seleccionado este pozo, ya que en él, a esa profundidad, se produce un proceso de disolución de calcita, lo que no ocurre así en otros pozos y profundidades donde predominan procesos de precipitación de calcita o de intercambio iónico entre el calcio y el sodio.

Como puede apreciarse (Tabla 8), con un porcentaje de mezcla en el acuífero entre 28 y 70 % de agua de mar, se alcanzan incrementos de dureza (sin considerar la aportada por la mezcla a esas proporciones), que van creciendo con la salinización desde aproximadamente 250 hasta 450 mg/l. Estos incrementos se corresponden con los de los experimentos cinéticos de disolución agua-roca en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂ y de mezcla con agua de mar (Tab. 5), donde la dureza aumentó desde alrededor de 246 a 402 mg/l, al variar el porcentaje de mezcla desde 0 hasta 10 %.

Tabla 7. Valores de CaCO₃ determinados en las aguas del pozo Sotolongo Díaz (Cuenca Sur de la Habana), muestreado a los 50 m de profundidad en el intervalo 1997-1998.

% de mezcla	ΔCa^{2+} (mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
27.5	5.16	258
38.6	6.24	321
44.9	9.16	458
58.7	8.77	439
60.5	8.47	424
68.6	9.08	454

Efecto de los humedales contiguos a un acuífero cársico costero en la composición química de las aguas y los procesos geoquímicos que la origina

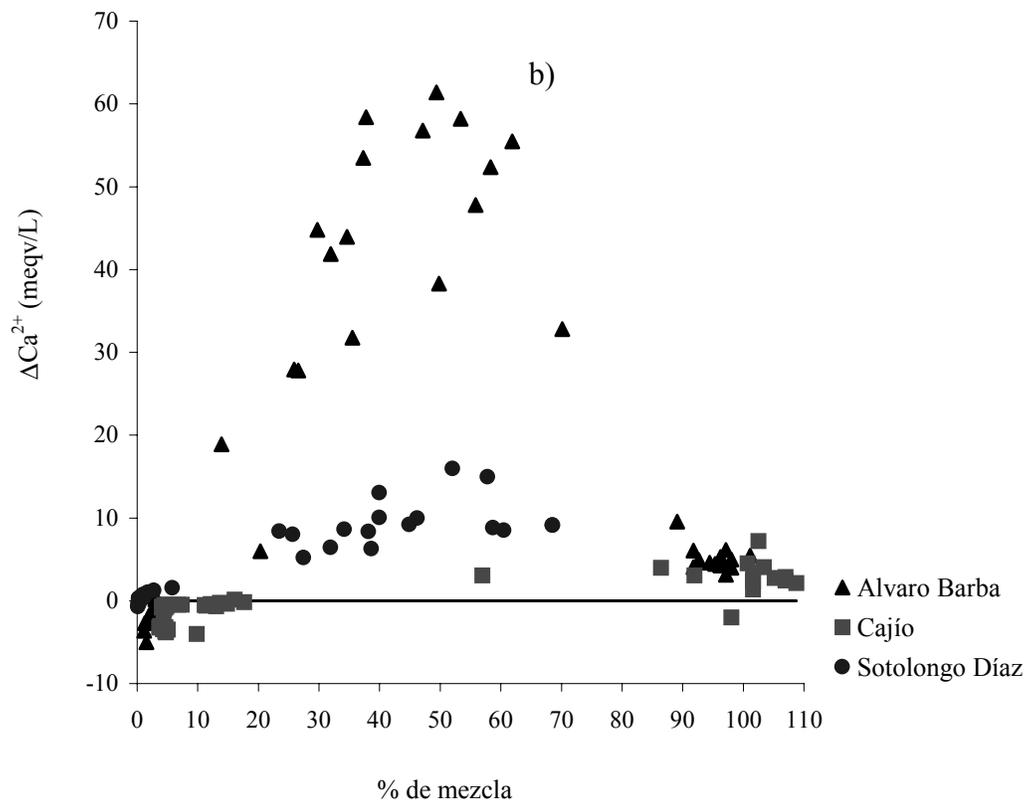
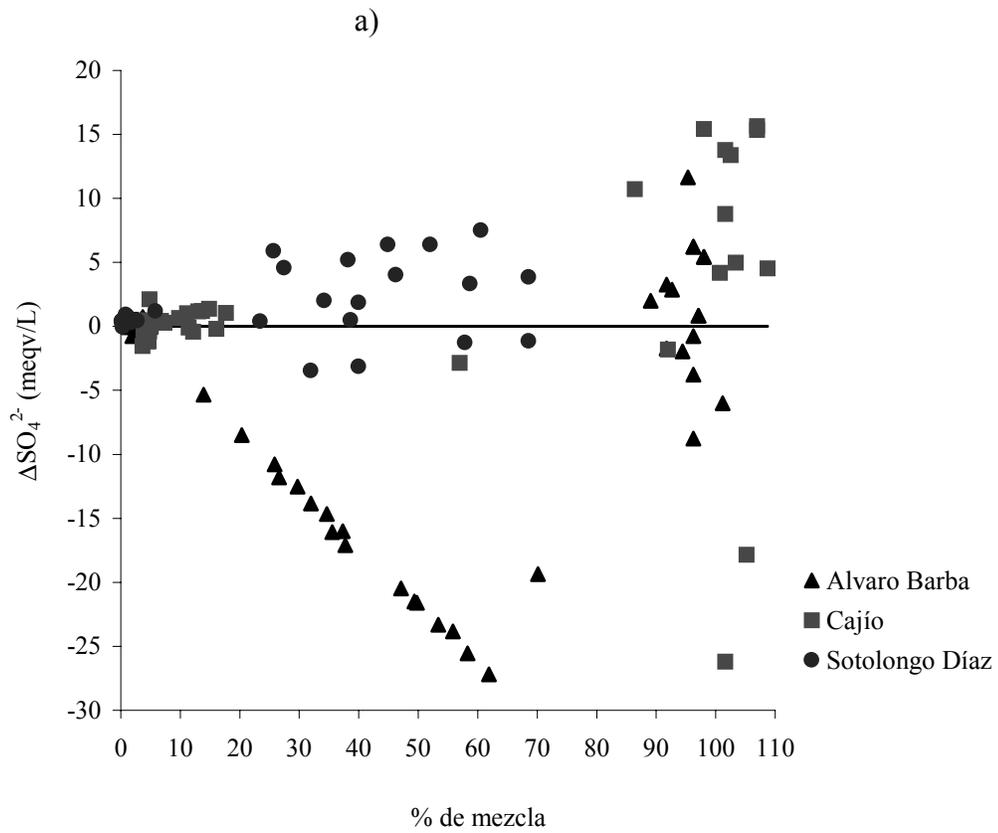
La presencia de un humedal en un área contigua a un acuífero cársico costero, afectado por la intrusión marina, crea condiciones favorables para la ocurrencia de procesos geoquímicos de disolución – precipitación de carbonatos, reducción anaeróbica de sulfatos e intercambio iónico, tanto de carácter directo (el calcio del agua es capturado por la matriz sólida del acuífero pasando el sodio a la solución) como inverso (el calcio presente en la matriz rocosa

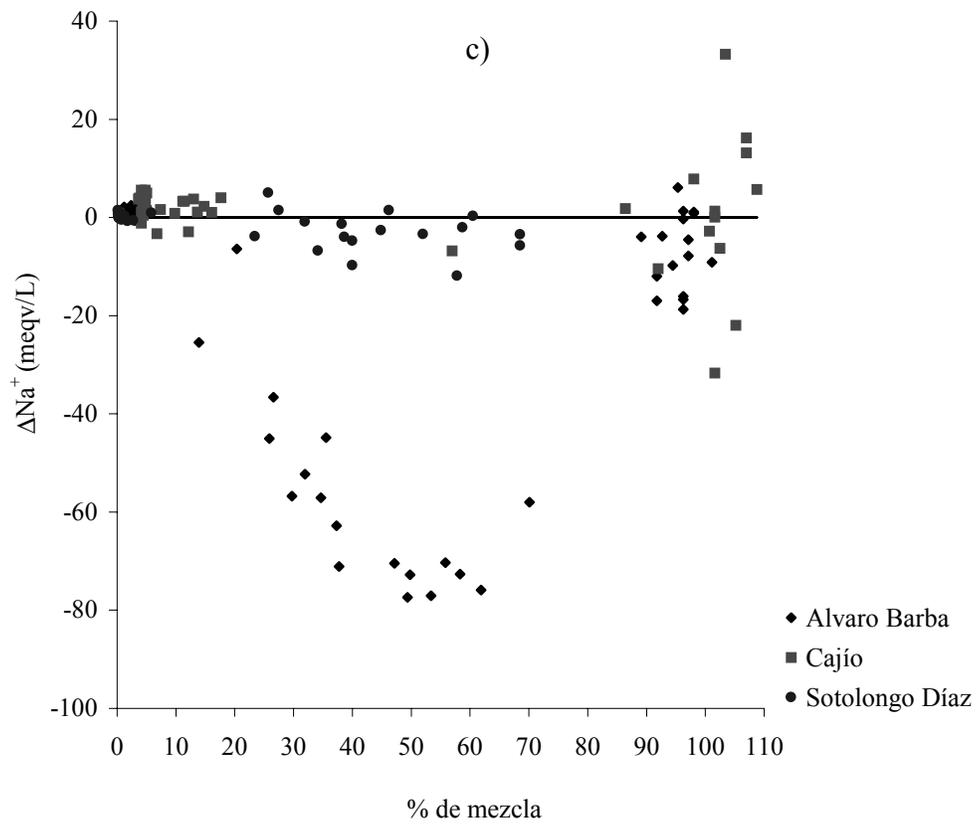
pasa a la solución y el sodio del agua intrusionada es retenido en el sólido). Como resultado de estos procesos se produce cambios sensibles en la composición química de las aguas (González, 2003).

Si bien estos procesos han sido estudiados ampliamente en acuíferos detríticos litorales (Giménez, 1994; Giménez et al, 1995), su ocurrencia en acuíferos cársicos ha sido menos estudiada (Custodio et al, 1986; Morell et al, 1997). Los procesos de intercambio iónicos han sido relacionados a eventos de invasión marina (intercambio iónico inverso) y a procesos de regresión marina (intercambio iónico directo). Así pues, aunque dichos procesos pueden ocurrir e diferentes escalas de tiempo, el resultado neto e determinado intervalo es la presencia de facies hidroquímicas de tipo cloruradas cálcicas y bicarbonatadas sódicas respectivamente (Giménez et al, 1995).

Los estudios detalladas llevados a cabo entre 1997 y 1998 en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán, en la Cuenca Sur de La Habana (Fagundo et al, 2002; González, 2003), pusieron de manifiesto que, en la zona de mezcla, dichos procesos están íntimamente relacionados entre sí, como se muestra en la figura 3. En dicha figura aparecen tres pozos: Sotolongó Díaz (más cercano a la zona de recarga), Playa Cajío (en la zona de descarga) y Alvaro Barba (en el área intermedia, en el propio del humedal).

En el eje de las ordenadas de la figura 3 aparece los denominados delta iónicos (Δ_i) y en el eje de las abscisas el porcentaje de agua de mar en la mezcla. Los Δ_i representan las ganancias o pérdidas de las concentraciones de los iones con respecto a la concentración correspondiente a la mezcla conservativa, esto es, aquella mezcla en la que no se producen cambios e la composición química del agua. Como puede apreciarse, a medida que crece el porcentaje de mezcla de agua marina y hasta un determinado valor (aproximadamente de un 60 %), en el pozo Alvaro Barba (ubicado en el humedal) decrece el contenido de sulfato por reducción anaeróbica (Fig. 4 a), se incrementa el contenido de calcio (Fig. 4 b) por disolución de carbonatos e intercambio iónico inverso, disminuye el de sodio (Fig. 4 c) por intercambio iónico inverso y el magnesio tiende a precipitar (Fig. 4 d) por procesos de dolomitización o formación de la especie Mg-Calcita (González, 2003). Si bien las magnitudes de los deltas iónicos son muy pequeños en los pozos alejados del humedal, en los pozos cercanos a este (Alvaro Barba), esas magnitudes son muy grandes, lo que indica el importante efecto que este ejerce, al parecer por el aporte de materia orgánica, lo cual favorece tanto los procesos de disolución de carbonatos, como los de intercambio iónico y de reducción de sulfatos (en este último caso las bacterias anaeróbicas usan la materia orgánica como nutriente). Un resultado similar ha sido observado en la Ciénaga de Zapata (Ferrera et al, 1999) y en la Ciénaga de Remates (Hernández, 2001).





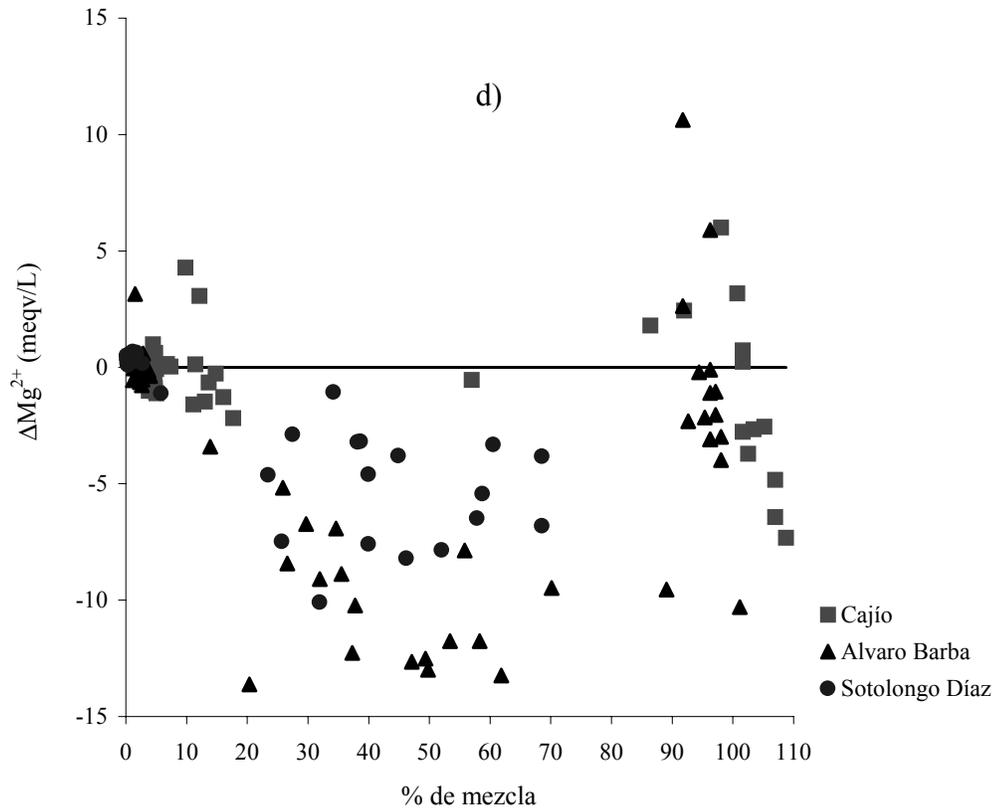


Figura 4. Variación de los deltas iónicos con el porcentaje agua de mar en la mezcla durante el período de enero 1997 a julio 1998 para los iones: SO_4^{2+} (a) Ca^{2+} (b), Na^+ (c) y Mg^{2+} (d).

Para comparar los resultados obtenidos en las zonas hidrogeoquímicas estudiadas en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán, se calcularon los contenidos de $CaCO_3$ a partir de los valores de delta iónico de calcio (ΔCa) de los pozos Sotolongo Díaz, Alvaro Barba y Playa Cajío, en aquellas profundidades donde el ΔCa fuera positivo, esto es, donde existieran procesos de disolución de calcita actual o pretérita (aporte de Ca^{2+} por intercambio iónico inverso), ya que en este último caso, se debe haber producido disolución de calizas en épocas anteriores a la invasión marina al acuífero. No se tomó en cuenta el contenido de $CaCO_3$ debido al proceso de dolomitación, con el objetivo de hacer la comparación más parecida al proceso cinético de laboratorio. En las tablas 8a – 8c se muestran los resultados obtenidos mediante este procedimiento.

Tabla 8a. Valores de CaCO₃ de aguas de pozos ubicados en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán, en la Cuenca Sur de La Habana, calculados a partir de las magnitudes de ΔCa. Pozo Sotolongo Díaz (excluyendo el aporte marino).

Sotolongo 40 m			Sotolongo 50 m		
% mezcla	ΔCa (meq/l)	CaCO ₃ (mg/l)	% mezcla	ΔCa (meq/l)	CaCO ₃ (mg/l)
0.8	0.56	28	25.7	7.97	399
0.8	0.47	24	27.5	5.16	258
0.8	0.36	18	32.0	6.39	320
0.9	0.35	18	34.2	8.61	431
0.9	0.35	18	38.2	8.31	416
0.9	0.64	32	38.6	6.24	321
1.0	0.53	0.27	40.0	10.01	501
1.1	0.72	36	40.0	13.01	651
1.1	0.50	25	44.9	9.16	458
1.1	0.31	16	46.2	9.93	497
1.2	0.50	25	52.0	15.93	797
1.3	0.68	34	57.8	14.93	747
1.3	0.58	29	58.7	8.77	439
1.3	0.68	34	60.5	8.47	424
1.8	1.00	50	68.6	9.08	454
2.8	1.22	61	68.6	9.08	454

Tabla 8b. Valores de CaCO₃ de aguas de pozos ubicados en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán, en la Cuenca Sur de La Habana, calculados a partir de las magnitudes de ΔCa. Pozo Alvaro Barba (excluyendo el aporte marino).

Alvaro Barba 23 m			Alvaro Barba 34 m		
% mezcla	ΔCa (meq/l)	CaCO ₃ (mg/l)	% mezcla	ΔCa (meq/l)	CaCO ₃ (mg/l)
13.9	57.47	2874	91.8	4.08	204
25.9	27.94	1397	91.8	6.08	340
26.6	22.82	1144	92.7	4.92	246
29.7	44.78	2239	94.5	4.62	231
32.0	41.89	2095	95.3	4.46	223
34.6	43.93	2199	96.2	4.31	216
35.5	31.78	1010	96.2	4.31	216
37.8	58.39	2920	96.2	4.31	216
47.1	56.78	2839	96.2	4.31	216
49.4	61.39	3070	97.1	6.15	308
49.8	38.31	1916	97.1	3.15	158
53.4	58.20	2910	98.2	4.00	200
55.8	47.77	23.89	98.2	5.00	250
58.3	52.35	2618	100	5.46	273
61.9	55.49	2775	100	5.46	273

Tabla 8c. Valores de CaCO_3 de aguas de pozos ubicados en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán, en la Cuenca Sur de La Habana, calculados a partir de las magnitudes de ΔCa . Pozo Playa Cajío (excluyendo el aporte marino).

Playa Cajío 23 m		
% mezcla	ΔCa (meq/l)	CaCO_3 (mg/l)
56.0	3.08	154
86.4	4.00	200
91.9	3.05	153
100.00	4.54	227
100.00	1.38	69
100.00	3.38	169
100.00	238	119
100.00	7.23	362
100.00	4.98	249
100.00	2.77	139
100.00	2.86	130
100.00	2.46	123
100.00	2.15	108

Las aguas muestreadas en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán a determinadas profundidades, tienden a la precipitación de calcita y no a la disolución de ese mineral, por lo que los ΔCa correspondientes poseen valores negativos y no se presentan en las referidas tablas (pozos Sotolongo Díaz 10 m, Alvaro Barba 3 m, Palya Cajío 2 m y 17 m). El pozo Sotolongo Díaz 40 m (Tab. 8 a), aunque posee valores de ΔCa positivos, sus magnitudes son muy bajas, por lo que el contenido de CaCO_3 alcanzado en el proceso de interacción agua roca es inferior al de las aguas de la zona de alimentación (Pozo Rancherita, tabla 4), lo cual indica que se produce una precipitación parcial de la calcita previamente disuelta en esa línea de flujo.

En los restantes sitios donde ΔCa es positivo se observa lo siguiente:

En el pozo Sotolongo Díaz 50 m, el contenido de CaCO_3 alcanzado en el proceso de interacción de las aguas subterráneas con la matriz rocosa tendieron a ser del orden alcanzado en los experimentos cinéticos efectuados en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 y de mezcla con agua de mar (tabla 8a y 5). Los valores de CaCO_3 obtenidos en experimentos de laboratorio con 0.5 – 3 % de mezcla con agua de mar variaron entre 367 y 436 mg/l, mientras que los resultados obtenidos a partir de los ΔCa en el pozo Sotolongo Díaz a 40 m, variaron entre 258 y 797 mg/l para porcentajes de mezcla con agua de mar entre 0.8 y 2.8 %.

En el pozo Alvaro Barba a 23 m, las aguas poseen un nivel de ΔCa muy elevado, debido a un proceso actual de intercambio iónico inverso, lo cual indica que en un proceso previo (no definido en términos de tiempo) debió ocurrir una disolución de calcita y un intercambio iónico directo. El contenido de CaCO_3 intercambiado equivalente tiende a ser de orden del de

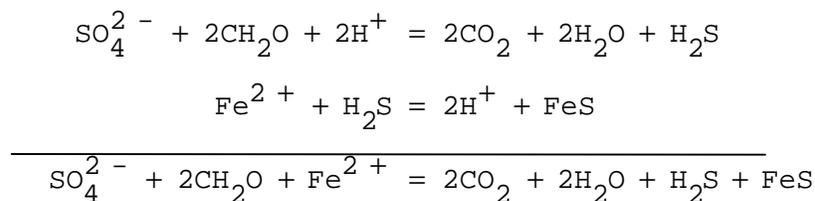
los experimentos cinéticos de disolución de calcita en condiciones de sistema abierto y de intercambio iónico, al menos en los casos en que se alcanzaron rendimientos menores (tablas 8b y 6). El contenido de CaCO_3 en los experimentos de disolución de carbonatos en condiciones de sistema abierto y de intercambio iónico varió entre 3125 y 8750 mg/l, mientras que las aguas de Alvaro Barba, a 23 m de profundidad, dicha magnitud varió entre 1010 y 3070 mg/l.

En los pozos Alvaro Barba 34 m (Tab. 8b) y Playa Cajío 23 m (Tab. 8c), aunque se alcanzan valores de ΔCa positivos, sus magnitudes al igual que las de los contenidos de CaCO_3 correspondientes, son relativamente bajas, lo cual está relacionado con el elevado contenido de NaCl de estas aguas, que luego de favorecer la disolución de más calcita, provoca la precipitación parcial del contenido de este mineral disuelto en la correspondiente línea de flujo. Las concentraciones de CaCO_3 alcanzado en el proceso de interacción de las agua roca, en estos casos, son inferiores a las de los experimentos cinéticos en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 y de mezcla con agua de mar, aunque debe señalarse que en los experimentos se utilizaron mezcla con agua de mar inferiores a las de los pozos muestreados. En los experimentos cinéticos efectuados en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 , el contenido de CaCO_3 alcanzado con mezcla un 10 % de mezcla fue de 402 mg/l (Tab. 5), mientras el contenido de dureza calculado a partir de la magnitud ΔCa , en Alvaro Barba a 34 m de profundidad (91.8 – 100 % de mezcla), varió entre 158-340 mg/l (Tab. 8b) y en Playa Cajío a 23 m de profundidad, varió entre 69- 362 mg/l (Tab. 8c).

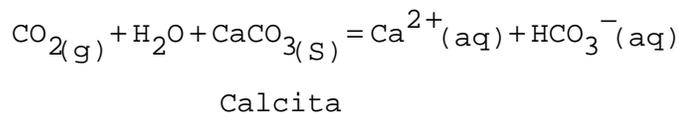
A continuación se presenta una secuencia de procesos y reacciones químicas que pueden explicar la geoquímica de este sistema tan heterogéneo (Fagundo et al., 004).

1. La presencia del ion SO_4^{2-} , proveniente del agua de mar, en la mezcla, junto a la materia orgánica proporcionada por el humedal, propician la reducción anaeróbica del sulfato, a través de bacterias sulfatoreductoras. Los iones sulfatos se reducen a iones sulfuros, y estos se combinan con el hierro ferroso precipitando en forma de sulfuros (pirita). Este proceso se hace más intenso a medida que aumenta el porcentaje de agua de mar en la mezcla hasta cierto limite, pues la actividad de las bacterias se inhibe en un ambiente muy salino.

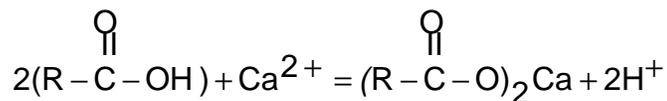
El proceso total se puede representar:



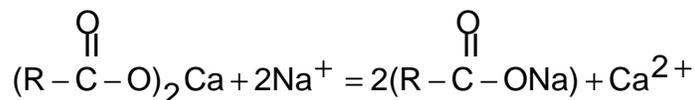
2. El CO_2 y el H_2O generado en la reacción anterior actúa sobre el carbonato de calcio del material acuífero, disolviendo cierta porción del mismo y aportando a la solución iones HCO_3^- y Ca^{2+}



La materia orgánica, constituida, entre otros componentes, por ácidos húmicos y fúlvicos reaccionan con el Ca^{2+} para formar iones complejos de tipo quelato.



3. Los quelatos de calcio, así formados, intercambian con el sodio marino que invade el acuífero produciéndose un intercambio iónico inverso. En otras palabras, el Ca^{2+} , retenido en la materia orgánica procedente del humedal se intercambia por el Na^+ disminuyendo así el contenido de Na^+ en el agua de mezcla e incrementándose el Ca^{2+} .



4. El exceso de Ca^{2+} , junto al la presencia de Mg^{2+} proveniente del agua de mar, trae consigo la precipitación de carbonatos, ya sea calcita, aragonita, dolomita o la recristalización de Mg-calcita altas a Mg-calcita bajas, según lo favorezcan las condiciones termodinámica del sistema.



Mg - Calcita (alta) = Mg - Calcita (baja) ó Dolomita

Estos procesos pueden generar CO_2 capaz de disolver nuevamente roca carbonatada e inducir un nuevo intercambio iónico creando así un tipo de reacción en cadena.

Si bien estas reacciones pueden explicar los diferentes procesos geoquímicos que tienen lugar en el acuífero, los mismos pueden ocurrir a diferentes escalas de tiempo. Así la captura de iones calcio por la materia orgánica presente en el material acuífero puede producirse en los períodos de grandes avenidas y la entrega de dicho ion por el agua ocurrir durante los períodos de intrusión marina.

CONCLUSIONES

Mediante experimentos de interacción agua - roca carbonatada en el laboratorio, se obtuvo una composición química similar a la que se origina en los acuíferos cársicos, aunque, con un contenido de CaCO_3 menor en el acuífero. Las concentraciones más similares se obtuvieron en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 .

Los mayores contenidos de CaCO_3 disuelto en ausencia de mezcla se obtuvieron en los experimentos de disolución de calizas en condiciones de sistema abierto con respecto al CO_2 y con presiones iniciales de dióxido de carbono del orden de $10^{-1.0}$ atm. Estas condiciones pueden simular el vertido de residuales orgánicos biodegradables en el medio cársico.

Adicionalmente a la influencia de pCO_2 , el efecto salino produce una mayor intensificación de la disolución química de los carbonatos en los acuíferos cársicos costeros, alcanzando las aguas subterráneas una mayor dureza en los mismos.

Las aguas de varios manantiales y pozos tomados como referencia en acuíferos cársicos desarrollados en zonas montañosas y llanas (Sierra del Rosario, Meseta del Guaso, Cuencas Jaruco, Aguacate y Sur en la Llanura Habana - Matanzas), alcanzan concentraciones CaCO_3 de un orden algo menor que las obtenidas en los experimentos cinéticos de interacción agua roca carbonatada en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 .

En el pozo Sotolongo Díaz a 50 m (Cuenca Sur de La Habana), la dureza alcanzada en el proceso de interacción de las aguas subterráneas con la matriz rocosa, fue del orden del CaCO_3 obtenido en los experimentos cinéticos en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 y de mezcla con agua de mar.

En el acuífero cársico costero desarrollado en el sector hidrogeológico Güira – Quivicán, en la Cuenca Sur de La Habana, el cual se encuentra en contacto con un humedal, ocurren a determinadas profundidades, complejos procesos geoquímicos: reducción anaeróbica de sulfato, intercambio iónico, dolomitización y adquisición por las aguas de grandes volúmenes de CaCO_3 . Tales procesos guardan relaciones entre sí y se intensifican con el aumento de salinidad de las aguas.

BIBLIOGRAFÍA

Alvarez E. y J.R. Fagundo (1995). SIMUCIN: Sistema para el estudio cinético y la modelación de las reacciones de disolución de minerales. En: "El Karst y los acuíferos Kársticos, ejemplos y métodos de estudio". Ed. A. Pulido-Bosch, J.R. Fagundo, J. Rodríguez, Univ. Granada (España), 209-213.

Alvarez, E., J.R. Fagundo, P. González, V. Ferrera, G. Benítez (1996). Aplicación de métodos de simulación química y matemática al estudio de la disolución de carbonatos en diferentes condiciones experimentales. En: Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba. Eds.: J.R. Fagundo Castillo, D. Pérez Franco, A. Alvarez Nodarse, J.M. García e I. Morell, Universidad de Castellón (España), 91-103.

APHA, AWWA, WPCF (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastes.

Arellano D. M. y J.R. Fagundo (1985). Criterio acerca de la zonación geoquímica de un acuífero cársico mediante índices químico físicos, parámetros hidroquímicos y relaciones iónicas. Voluntad Hidráulica No. 66, Año XXII, La Habana, pp 2-13.

Bachelier, G. (1971). Dynamique saisonniere de deux sols en climat tempere, RCP du C.N.R.S 40, Ecologie du sol, pp.187-253.

Back, W. and B.B. Hanshaw (1970). Comparison of chemical hydrology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. Journal of Hydrology, Vol. 10, No. 4, pp 330-368.

Back, W., Hanshaw, B.B., Herman, J.S. and Van Driel, J.N. (1986). Differential dissolution of a Pleistocene reef in the ground-water mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. Geology, 14: 137-140.

Berner R.A. and J.W. Morse (1974): Dissolution kinetics of calcium carbonate. Am. J. Sci. 274: 108-131.

Bögli, A. (1971). Corrosion by mixing karst waters. *Trans. Cave Res. Group G. Brit.*, 13 (2):109-114.

Bögli, A. (1980). *Karst Hydrology and Physical Speleology*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp.254.

Calvache M.L. and A. Pulido Bosch (1993). The influence on sea-water intrusion process of a karstic massif in a detrital system. In: *Some Spanish Karstic Aquifers*. E. Univ. de Granada, 127-142.

Cigna, A.A., Cigna, L. et Vido, L. (1963). Quelques considerations sur l'effect sel dans la solubilité des calcaires. *Ann. Speleol.*, (18): 185-191.

Custodio, E. (1989). Consideraciones sobre la sobreexplotación de acuíferos en España. En: *La Sobreexplotación de Acuíferos*. Ed.: Inst. Tecnológico Geo Minero de España, Almería: 43-64.

Drake, J.J. (1984). Theory and model for global carbonate solution by groundwater. In: *Groundwater as a Geomorphic Agent*. Ed. R.G. La Fleur. Univ. Hyman, London, 210-226.

Dreybrodt, W. (1992). Dynamics of karstification: A model applied to hydraulic structures in karst terrenes. *Applied Hydrogeology*, 3(92): 20-32.

Dupessy, J.C. and G. Lambert (1878). Le gaz carbonique: pollutant majeur de l'atmosphère. *La Recherche*, 9 (91): 699-698.

Fagundo, J.R., J.J. Valdés, M. Pulina (1990). Hydrochemical investigations in extreme climatic areas, Cuba and Spitsbergen. In: *Selected paper from the Intern. Symp. Water Res. Management Protection in Tropical Climate (Stockholm)*, 45-54.

Fagundo J.R. and D.M. Arellano (1991). Hydrogeochemical impacts of coastal karst aquifer overdrafts. *Studia Carsologica (Brno)*, 5: 37-47.

Fagundo, J.R (1996). Química del Agua. En: *Hidroquímica del Karst*. Editores: J.R. Fagundo, J.J. Valdés y J.E. Rodríguez. Univ. Granada (España), 12-119.

Fagundo, J.R., E. Alvarez, G. Benítez, V. Ferrera, J. Vega (1996). Simulación química y matemática de la disolución de rocas carbonatadas por las aguas naturales. *Kras i speleologia*. T.8, XVII (Katowice): 78-90.

Fagundo, P. González, J.R. (1999). Agricultural use and water quality at karstic west Cuban Southern Plain. In: *Karst and Agriculture in the World*. *International Journal of Speleology* (ISSN 0392-6672): 28 B (1/4): 175-185.

Fagundo, J.R., P. González, S. Jiménez, M. Suárez, J. Fagundo-Sierra, A. González, E. Romero, D. Orihuela (2002). Procesos geoquímicos naturales e inducidos por el hombre en acuíferos kársticos costeros. Caso de estudio: Sector hidrogeológico Güira Quivicán (Cuenca Sur de La Habana). *Revista Latinoamericana de Hidrogeología* (2): 71-79.

Fagundo, J.R., P. González, M. Suárez, J. Fagundo-Sierra, C. Melián, A. González, E. Romero, D. Orihuela (2004). Procesos geoquímicos en acuíferos costeros en contacto con un

humedal. En: Humedales de Iberoamérica. Red Iberoamericana de Humedales, CYTED. J. Neiff (editor): 188-203. ISBN 959-270-036-2.

Fagundo, J.R., P. González, M. Rodríguez, M. Suárez, C. Melián (2004). Aplicaciones de la cinética en la Hidrogeología y el Medio Ambiente. En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental, Vol. 5, X Taller. ISCTN (2004), 220Pág. ISBN 959-7136-20-1, La Habana,.

Ferrera, V., J.R. Fagundo, P. González, I. Morrell, A. Pulido-Boch, M.López-Chicano y F. López-Vera (1999). Caracterización Hidrogeoquímica de los acuíferos kársticos de la Cuenca y Zapata, Matanzas, Cuba. Voluntas Hidráulica, (91): 21-27, C. Habana.

Giménez, E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis Doctoral, Universidad de Castellón.

Giménez, E., M.D. Fidelibus, I. Morell (1995). Metodología de análisis de facies hidroquímica aplicada al estudio de la intrusión marina en acuíferos detríticos costeros: Aplicación a la Plana de Oropesa (Castellón). Hidrogeología, 11: 55-72.

González, P., J.R. Fagundo, V. Ferrera, G. Benítez, E. Alvarez (1997). "Simulación química de los procesos de interacción agua-roca carbonatada en diferentes condiciones experimentales" (MOD-01). En: Memorias del III Taller de la Cátedra de Medio Ambiente. La Habana 1997. 7 pp.

González, P. (2003). Contribución al conocimiento hidroquímico de acuíferos cársico costeros con intrusión marina. Sector Güira – Quivicán, Cuenca Sur de La Habana. Tesis Doctoral. La Habana, 115 pp.

Herman, J.S., Back, W. and Pomar, L. (1986). Speleogenesis in groundwater mixing zone. The coastal carbonate aquifers of Mallorca and Menorca, Spain. 9 th Congreso Internacional de Espeleología, Barcelona, 1: 13-15.

Hernández, R. (2001). Caracterización de las salinidades del acuífero Neógeno - Cuaternario de Guane. Tesis Doctoral. Universidad de Pinar del Río "Herrmanos Saíz".

Hutchinson, G.E. (1957). A treatise on Limnology. Geography, Physics and Chemistry. Ed. Willey and Sons, New York, pp. 1 015.

Miotke, F.D. (1974). Carbon dioxide and the soil atmosphere. The importance of CO₂ for karst processes. Abh. Karst Höhlenkunde, A. 9: 1-49,

Muxart, T. (1979). Dissolution experimentale de la calcite et d' une dolomite dans les solutions aqueuses d' acides organiques simples, Trav. Table franco-suisse sur le karst 1978. Bull. Ass. Fr. de Karstologie, 4: 31-37.

Plummer L.N. (1975): Mixing of seawater with CaCO₃ groundwaters, Geol. Soc. Am. Mem., 142: 219-236.

Pulido Bosch, A. (1989). Caracterización Hidroquímica del campo de Dalías (Almería). Ed. Inst. Andaluz de Reforma Agraria, España. pp. 265.

Renault, P. (1979). Mesures periodiques de la $p\text{CO}_2$ dans les Grottes Francaises du Cours de les DIX Dernieres Anneis. Actes du Symposium International sur l' Erosion Karstique, UIS, pp. 13-33.

Roques, H. et C. Ek. (1973). Etude expérimentale de la dissolution des calcaires par une eau chargée de CO_2 , Ann. Speleol. 28 (4): 5490-563.

Schoeller, H. (1950). Les variations de teneurs en gaz carbonique des eaux souterraines en fonction de l' altitude. C.R.As. Sc., 230: 560-561.

Smith, D.I. and T.C. Atkinson (1976). Process, landforms and climate in limestone regions. In: Geomorphic and Climate. Ed. E. Derbyshire, pp. 369-409.

Sjoberg E.L. and D.T. Rickard (1984). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2,7 to 8,4 in aqueous solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 485- 493.

Wigley T.M.L. and L.N. Plummer (1976). Mixing of carbonate waters, Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 489-995.