

EL KARST UN INTENTO DE ACERCAMIENTO AL MEDIO EN CLAVE QUÍMICA

por JUANA ESTELLA ESCUDERO
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS



INTRODUCCIÓN

Esta publicación tiene su origen en el estudio realizado por los alumnos Rafael Camps Llull, Francisco Galián Costa, Margarita Puig Colom, Margarita Riudavets Florit, Juan Saura Palliser y M.^a Carmen Vila Ferrer. Ellos exploraron las cuevas, tomaron los datos y realizaron los experimentos. Camps ha delineado las figuras de esta publicación. El estudio teórico se ofrece como ayuda en la profundización de la química del proceso cárstico.

Este estudio forma parte de uno más amplio sobre el entorno balear que realizaron los alumnos de primer curso de Química durante el curso 79-80. Partimos de la economía balear, posibilitada por los recursos que ofrece esta tierra. Y ello, dentro de los recursos de que dispone el planeta, condicionado por su génesis, a partir del origen del universo. Simplificamos este encuadre en el esquema 1.

Por grupos, según sus intereses, estudiaron el vidrio, la cerámica, el cemento y el fenómeno cárstico.

El fenómeno cárstico es un proceso muy parcial dentro de la geología que ha de ser estudiado desde un encuadre de ciencia integrada ya que en él intervienen una complicada red de ciclos y una complejísima interacción de fenómenos. Para su estudio, partimos del enclave que ofrece la química. Dentro de la Química también es necesario un amplio enfoque ya que intervienen reacciones ácido-base, heterogéneas y, en alguna extensión, de complejación y de oxidación, en equilibrios concurrentes.

Este estudio nos permitió seguir el método científico, profundizar en los equilibrios de las reacciones, aplicar cálculos y aprender el manejo de diagramas.

La Química, una vez más, nos facilita conocer el medio. Muchos de los fenómenos de la vida cotidiana: el vinagre derramado que hay que recoger antes que estropee el suelo de baldosa, el bicarbonato que toman los que sienten ardor de estómago, la corrosión por la polución de las cariátides de Atenas, las manchas blanquecinas y polvorientas en los cacharros de cocina o las famosas cuevas mallorquinas, se explican por el mismo fenómeno químico.

PROCESO CÁRSTICO

El fenómeno cárstico a nivel de divulgación nos es conocido, siquiera sea a través de la propaganda turística para la visita a las cuevas o de los poetas que han cantado la belleza de su paisaje. Sobre el origen y evolución del Karst balear hay muy buenos estudios, algunos de los cuales citamos en la bibliografía. En estas páginas intentaremos acercarnos al proceso químico del Karst, cuya clave está en el equilibrio



Si se desplaza hacia la derecha, la caliza se corroe por transformación en la sal soluble bicarbonato. Es el fenómeno que origina las cuevas y todas las cavidades en general.

Si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda tenemos el proceso que explica la formación de estalactitas y estalagmitas y toda clase de depósitos calizos.

En la evolución del Karst intervienen fundamentalmente factores geológicos, climatológicos y biológicos, condicionando el desarrollo del aparato cárstico hasta configurar el típico paisaje cárstico.

El dióxido de carbono y el agua participan en un ciclo a través de la atmósfera, hidrosfera, litosfera y biosfera. Un eslabón de este ciclo es la sedimentación de las calizas, paralelo al desarrollo de la vida, a través de los largos periodos geológicos. El equilibrio que regula la concentración de dióxido de carbono entre la hidrosfera y la atmósfera, clave en el proceso cárstico, es rapidísimo. Simplificamos en los esquemas 1, 2 y 3 la interacción de los ciclos biológico y geológico en los que participan los reactivos del Karst: dióxido de carbono, agua y caliza.

DISOLUCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN AGUA

Se establece un equilibrio entre la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera y en el agua. ¿De qué factores depende este equilibrio? La solubilidad de un gas en agua disminuye con la temperatura (Ley de Henry) y a $T = \text{Cte.}$, la concentración es proporcional a la presión parcial del gas.

$K = (\text{CO}_2)_{\text{agua}} / (\text{CO}_2)_{\text{atmósfera}}$, equilibrio válido para soluciones saturadas.

Pero la concentración del dióxido de carbono en la atmósfera también depende de otros factores: la función clorofílica variable según las estaciones y según las horas del día, en función de la intensidad de la luz visible—, la presión atmosférica total —ya que el dióxido de carbono es uno de los gases que forman el aire—, la superficie de la interfase agua/aire —diferente según sea un río caudaloso o una cascada en que el agua se pulveriza en finísimas gotas—.

Por tanto, la concentración del dióxido de carbono en agua es un dato muy fluctuante. En agua acidificada: 10^{-5} M en dióxido de carbono, a 25°C y la atmósfera

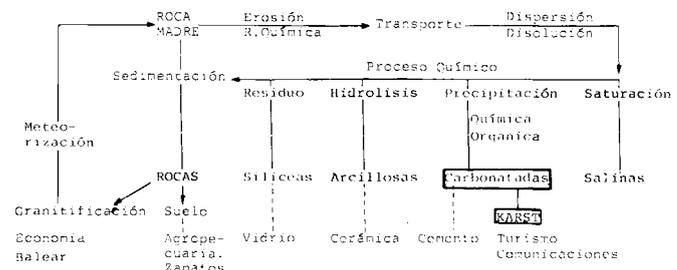


FIGURA 1.
Génesis de la caliza y recursos de la tierra.

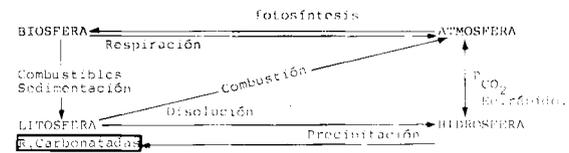


FIGURA 2.
Ciclo del carbono.

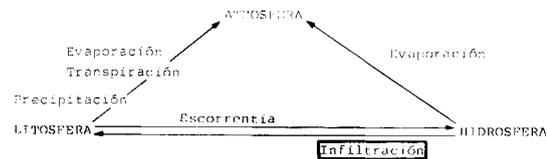
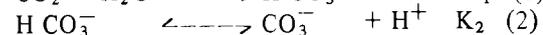


FIGURA 3.
Balance hídrico.

de presión. La solubilidad máxima, burbujeando el dióxido de carbono sobre el agua, en C.N. de P y T, es $4.5 \cdot 10^{-2}$ M. Las condiciones que influyen en la solubilidad han sido muy variables en los largos tiempos geológicos. Y teniendo en cuenta el carácter sencillo de esta exposición, hacemos una aproximación grosera a una concentración total de ácido carbónico en agua 10^{-1} M, con lo cual se facilitan grandemente los cálculos.

EQUILIBRIO ÁCIDO BASE

El CO_2 disuelto en el agua entra a formar parte de los equilibrios



Aplicando la Ley de Acción de Masas a estos equilibrios

$$K_1 = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{O})(\text{CO}_2)} \quad (3) \quad K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (4)$$

Este sistema es el que va a interactuar con la caliza disolviéndola y transformándola en bicarbonato.

Según estos equilibrios, la concentración de bicarbonato viene determinada por las concentraciones de ácido carbónico y carbonato. Despejando las concentraciones de protones de los equilibrios (3) y (4) e igualando las ecuaciones resultantes, tenemos:

$$\frac{K_2 (\text{H CO}_3^-)}{(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_1 (\text{H}_2\text{O}) (\text{CO}_2)}{(\text{H CO}_3^-)}$$

Y despejando la concentración de ión bicarbonato:

$$(\text{H CO}_3^-) = 10^2 \sqrt{(\text{H}_2\text{O}) (\text{CO}_2) (\text{CO}_3^{2-})}$$

Si las concentraciones de carbonato y ácido carbónico fueran iguales, estaríamos en el punto $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 8$ (gráfica 4).

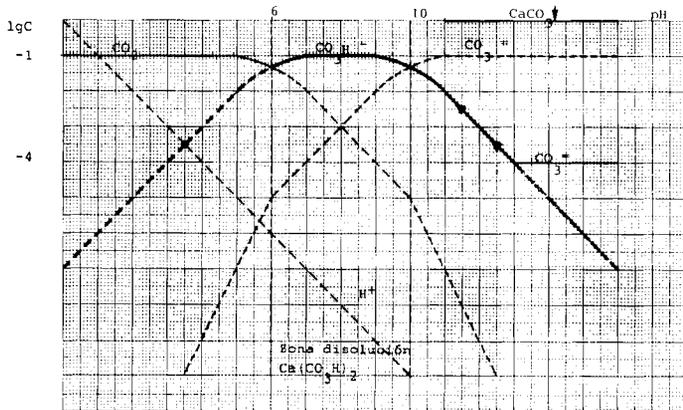


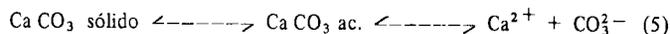
FIGURA 4. Equilibrios ácido base. Diagrama de concentraciones en función del pH.

Pero, aunque las concentraciones de ácido carbónico y carbonato se hagan 10.000 veces mayor una que otra, seguimos dentro de la zona de predominio del bicarbonato (pH comprendido entre 6 y 10).

EQUILIBRIOS EN LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN

El sistema ácido base formado por la disolución del dióxido de carbono en el agua, va a interaccionar con el sistema de la calcita, proveniente del macizo calizo.

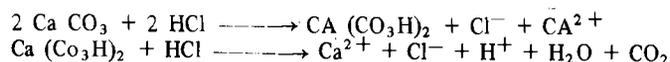
Una disolución saturada de carbonato cálcico —como en nuestro caso es el agua que cubre la superficie caliza— cumple el siguiente equilibrio



con un constante de equilibrio $K_s = (\text{Ca}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-})$, (6) $\text{Ps} = 8$

Este Ps deja de cumplirse en cuanto la concentración de ion carbonato sea menor de 10^{-4} M, o sea $\text{pCO}_3 > 4$ (gráfico 5).

La concentración de carbonato se disminuye añadiendo un ácido, según las reacciones



produciéndose el típico burbujeo que dan los carbonatos al añadirle un ácido. En el gráfico 4, hemos pasado de un pH superior a 10 hasta un pH menor de 6, zona donde

16 la especie predominante es el ácido carbónico.

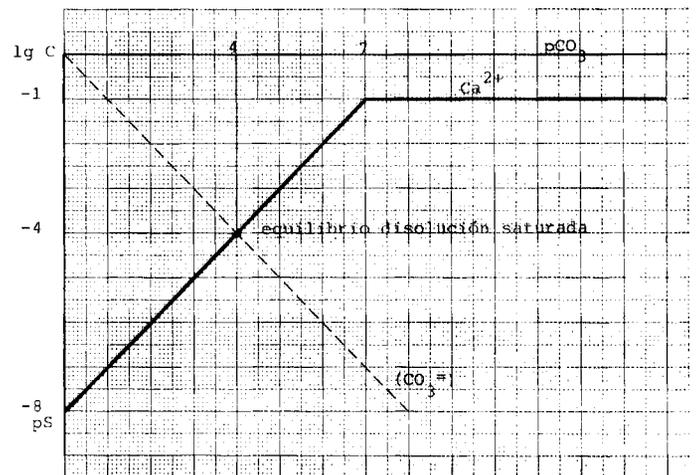


FIGURA 5. Reacciones heterogéneas. Diagrama de la concentración de ion calcio en función de la concentración de ion carbonato.

EQUILIBRIOS CONCURRENTES

Tenemos pues, dos equilibrios concurrentes: el equilibrio de precipitación o redisolución del carbonato cálcico y el equilibrio ácido base en que también interviene el anion carbonato. Podemos contestar a las preguntas: ¿qué concentración mínima debe alcanzar el carbonato para que deje de cumplirse el producto de solubilidad y empiece a disolverse? en el gráfico 5 vemos que para un $\text{pCO}_3 > 4$, o sea una concentración de $\text{CO}_3^{2-} < 10^{-4}$ M

Para disminuir la concentración del carbonato hasta ese valor añado un ácido ¿a qué pH se empezará a disolver el carbonato cálcico? En el gráfico 4, la concentración de carbonato disminuirá por debajo de 10^{-4} M a partir de un pH igual o menor de 7.

Aunque pueden intervenir accidentalmente otros ácidos, orgánicos o minerales, el ácido que provoca el proceso cárstico es el carbónico, que tiene anión común con el carbonato cálcico.

En este caso, mientras tengamos carbonato —y lo tendremos mientras no se disuelva todo el macizo calizo—, por mucho ácido carbónico que actúe sobre la caliza, lo que se produce es el bicarbonato cálcico. En el gráfico 4 estamos en la zona del bicarbonato. Expliquemos un poco más este gráfico.

La línea del ácido carbónico podemos considerarla una recta con $(\text{CO}_2) = 10^{-1}$ M, ya que, a medida que disminuya su concentración por transformarse en ión bicarbonato, por la Ley de L'Chatelier, se disolverá en el agua más cantidad de dióxido de carbono de la atmósfera.

La línea que representa el ión carbonato no puede ser menor de $(\text{CO}_3) = 10^{-4}$ M, concentración que permite su producto de solubilidad. Al disminuir, por convertirse en bicarbonato, se disolverá nueva cantidad de calcita hasta que vuelva a cumplirse el producto de solubilidad. Precisamente ésta es la clave de la disolución de la calcita:



Ca CO₃ sólido → Ca CO₃ ac. hasta que vuelva a cumplirse el Ps

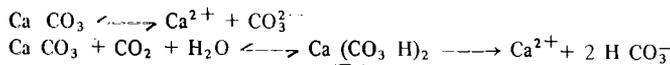
La concentración de bicarbonato irá aumentando al reaccionar las dos fuentes inagotables: ácido carbónico —proveniente de la atmósfera— y calcita —del macizo calizo—.

La calcita puede llevar mayor o menor proporción de carbonato magnésico por sustitución isomórfica del ion calcio por el ion magnesio. En estos casos la solubilidad aumenta, ya que el Mg₂CO₃ tiene menor producto de solubilidad Ps=5. Además el ion magnesio forma un complejo con el ion bicarbonato lo cual facilita aún más su disolución.

El agua de los ríos puede llevar gran concentración salina, lo que favorece la disolución por aumentar la fuerza iónica.

Hemos visto el proceso por el cual se disuelve la calcita transformándose en bicarbonato cálcico, sal soluble en agua. Pero, ¿qué cantidad se disuelve? Depende de la cantidad de ácido carbónico, es decir, de la cantidad de agua saturada de dióxido de carbono, que ataque a la caliza. La muerte del Karst resulta de la disolución total del macizo calizo. En geología esto significa millones de años. Pero podemos hacer este pequeño cálculo: cantidad de calcita que disolverá cada litro de agua saturada de dióxido de carbono 10⁻¹ M.

La disolución consiste en las reacciones:



La solubilidad es igual a la concentración de ion calcio total, la que proviene del producto de solubilidad de la calcita y la que proviene de la sal soluble bicarbonato cálcico e igual, por tanto, a la concentración de ion carbonato más la mitad de la concentración de ion bicarbonato.

Solubilidad: $S = (\text{Ca}^{2+}) = (\text{CO}_3^{2-}) + 1/2 (\text{H CO}_3^-)$ (7)
según los equilibrios (3) y (4).

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{10^{-6}}{10^{-10}} = \frac{(\text{H CO}_3^-) (\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{O}) (\text{CO}_2)} \frac{(\text{H CO}_3^-)}{(\text{H}^+) (\text{CO}_3^{2-})}$$

$$(\text{H CO}_3^-)^2 = 10^4 (\text{H}_2\text{O}) (\text{CO}_2) (\text{CO}_3^{2-}) \quad (8)$$

y $(\text{CO}_2) (\text{H}_2\text{O}) = 10^{-1}$ M, dato del que partimos

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{10^{-8}}{(\text{Ca}^{2+})} = \frac{10^{-8}}{S}$$

según ecuación (6)

sustituyendo en (8)

$$(\text{H CO}_3^-)^2 = 10^4 \cdot 10^{-1} \frac{10^{-8}}{S} \rightarrow (\text{H CO}_3^-) = \frac{10^{-2.5}}{S^{1/2}}$$

Sustituyendo los valores de los iones carbonato y bicarbonato en la ecuación (7)

$$S = (\text{Ca}^{2+}) = \frac{10^{-8}}{S} + \frac{1}{2} \frac{10^{-2.5}}{S^{1/2}}$$

Despreciamos el valor del ion carbonato, con lo cual la solubilidad es aproximadamente de 10⁻² moles/litro. Hacemos fácilmente aproximaciones, ya que manejamos datos experimentales, sujetos a grandes fluctuaciones, y sólo tiene interés el orden del valor. Por tanto, por cada litro de agua saturada de dióxido de carbono en contacto con la caliza, puede disolverse del orden de 0.01 moles de carbonato cálcico.

CINÉTICA DE LA REACCIÓN

Hemos visto la termodinámica del proceso, regida por la energía libre de reacción (fig. 6) y expresada en las constantes de equilibrio a una T=Cte. Constantes que, en los procesos geológicos, variarán de acuerdo con el clima, y por tanto, según el periodo geológico.

Pero en la cinética, la complejidad es mucho mayor, ya que influyen mayor número de variables en los factores: temperatura, concentración, catalizadores. Para que la reacción se produzca es necesario que los reactivos choquen con una energía suficiente, la Energía de activación (fig. 6). La velocidad de reacción es tanto mayor cuanto

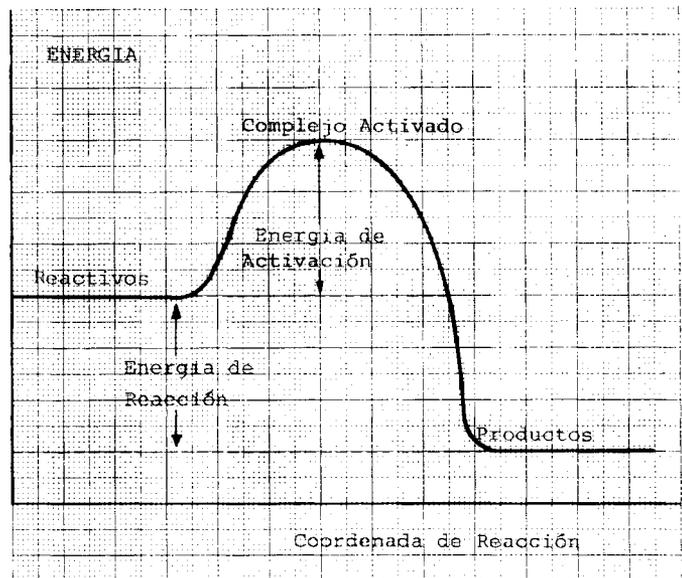


FIGURA 6.
Energía de activación y Energía libre de reacción.

mayor es el número de moléculas que chocan y mayor sea su energía. Lo cual se traduce en mayor concentración de reactivos y mayor temperatura.

Los catalizadores favorecen si facilitan un camino de reacción de menor energía. No se habla de catalizadores en este proceso cárstico, pero no se puede descartar que las mismas arcillas ofrezcan superficie apropiada para ello. La temperatura es muy importante. En las reacciones ordinarias en aumento de 10° C puede acelerar la velocidad de reacción del orden de 10 veces. La energía térmica acelera la reacción proporcionando la energía de activa- 17

ción necesaria para la ruptura y formación de enlaces (complejo activado).

De forma que, un aumento de T, desfavorable para la disolución del dióxido de carbono, sin embargo acelera enormemente la velocidad de reacción. La máxima agresividad la tiene el agua de deshielo que transporta gran concentración de dióxido de carbono a una T mayor de 0° C. El torrente de Pareis, tremendo cañón horadado por sus aguas de invierno, es un buen ejemplo.

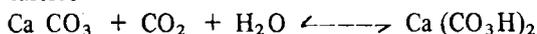
La concentración en esta reacción que se realiza en la interfase sólido-líquido, viene dada por la superficie de contacto que ofrece la caliza. Y, en un macizo calizo, esta superficie viene determinada por numerosos factores. El primer factor es el grosor de sus estratos. Mayor es su superficie si está mezclada con sílice o arcilla. Y todo tipo de fisuras, sean de origen congénito o tectónico, por donde pueda circular el agua, aumenta enormemente la interfase de reacción. En la porosidad intrínseca de la caliza influye su forma de sedimentación.

Por tanto, en la cinética intervienen de forma clave, el clima y la geomorfología del macizo calizo. Los procesos de erosión favorecen la cinética, y en ellos juega el factor vegetación.

No hablamos del control de la cinética por la velocidad de difusión de los reactivos a través de la disolución ya que se trata de un gas y en una reacción de intercambio protónico en disolución acuosa, cuya velocidad de reacción es prácticamente instantánea.

FORMACIÓN DE ESTALACTITAS Y ESTALAGMITAS

La reacción clave del proceso cárstico ha de desplazarse hacia la izquierda para que se deposite el carbonato cálcico



La formación de estalactitas y estalagmitas es el proceso inverso de lo que hemos estudiado. La termodinámica es la misma, se rigen por los mismos equilibrios. Será la disminución de dióxido de carbono y de agua lo que hará, según la Ley de L'Chatelier, que la reacción se desplace hacia la izquierda. La reconstrucción de la calcita es el eslabón que cierra el proceso iniciado en su corrosión, figura 7.

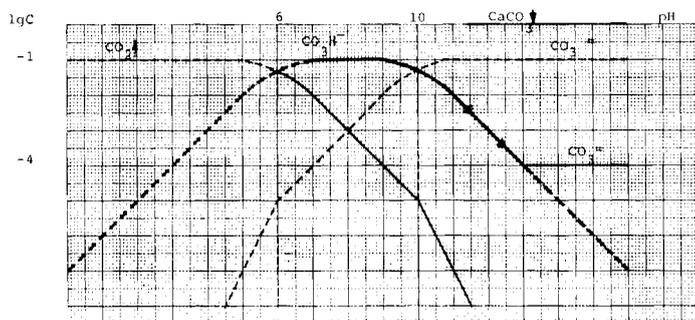


FIGURA 7. Equilibrios ácido base. Disminución de dióxido de carbono y aumento de la concentración de carbonato.

Formación de estalactitas:

¿De qué dependerá la disminución de dióxido de carbono y agua? Los bicarbonatos, a la T de ebullición del agua, se descomponen precipitando carbonato. Pero, en el interior de las cuevas, no se alcanza esa T. El dióxido de carbono y el agua escapan a la atmósfera por diferencia de Presión. El agua bicarbonatada viene circulando a gran presión por el interior del macizo calizo. Y en el interior de la cueva, si está bien ventilada, la presión es la atmosférica. Al gotear, la interfase agua-atmósfera aumenta extraordinariamente, el agua se evapora y se establece con gran rapidez el nuevo equilibrio CO₂ agua/ CO₂ atmósfera.

Si la velocidad de este equilibrio es lo suficientemente rápida, la superficie de la gota deposita Ca CO₃ mientras cae. Así se forma la típica estalactita, alargada en la dirección de la gravedad y de sección concéntrica, formada por los sucesivos depósitos de calcita. El mayor diámetro de la estalactita viene dado por el grosor de la primera gota. Por el canículo interior sigue goteando la disolución acuosa hasta taponar la última dimensión capilar de este tubo. En este momento cesará de crecer la estalactita.

Las formas pueden ser diferentes, dependiendo del goteo del agua, lo cual depende de la forma de la fisura. El fenómeno más interesante es el formado al crecer las estalactitas en forma arborescente, perpendicular o incluso contraria a la dirección de la gravedad. Aún no está dilucidado el fenómeno que lo origina: corrientes de aire, orificios abiertos por presión, o lo que parece más verosímil, las fuerzas de cristalización.

Si el agua que gotea lo hace a través de microporos la calcita, se habrá filtrado de los sedimentos que arrastraba y depositará calcita muy pura.

Formación de estalagmitas:

Si la gota llega al suelo cargada de bicarbonato, será allí donde deposite el carbonato cálcico. La estalagmita es un proceso de sedimentación análogo al que originó las primitivas calizas. La sedimentación será estratificada y la forma variará con la fuerza de caída de la gota o con la rugosidad de la superficie del suelo (las irregularidades de la superficie pueden hacer de germen de cristalización). Se describen mil caprichosas formas de estalagmitas, según los mil factores que pueden influir. Pero el proceso químico es siempre el mismo.

Formas cristalizadas:

El agua estancada en los lagos de las cavernas, con gran concentración de bicarbonato cálcico, puede actuar como un gran cristizador, en el cual se depositarán grandes y perfectos cristales de calcita, e incluso de la forma menos estable, aragonito.

Es una disolución en que el soluto, carbonato cálcico, se mantiene a concentraciones bajísimas, la que permite su producto de solubilidad. Un aumento de concentración provoca su precipitación y el ritmo de este aumento lo dará el ritmo de evaporación del agua y el equilibrio

entre las concentraciones relativas del dióxido de carbono en el agua y en la atmósfera de la cueva. El soluto se mantiene en concentraciones mínimas y hay reposo y tiempo, condiciones óptimas para una buena cristalización. Pero, además, los cristales quedan en el fondo del lago, con lo cual se produce un proceso de envejecimiento o recristalización. Los cristales más pequeños y por ello, más solubles, se disuelven y se vuelven a depositar sobre los cristales grandes que le ofrecen su superficie como germen de cristalización. Con lo cual los cristales grandes siguen creciendo a expensas de la desaparición de los más pequeños. Igual pasa con las impurezas atrapadas dentro de la red del cristal. En esos sitios la solubilidad es mayor (un cristal siempre atrae con preferencia sus propios iones), pasando las impurezas al agua, con lo cual, los cristales formados en el fondo de los lagos, son grandes y puros. Y como la cristalización es muy lenta, la velocidad de orientación de los iones en la red es mayor que la de su crecimiento, con lo cual los cristales serán también muy perfectos.

EVOLUCIÓN DEL KARST

Hasta ahora hemos visto las condiciones para que se realice la reacción que dará origen al proceso cárstico $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{O}_3\text{H})_2$ su termodinámica y su cinética, es decir, sus posibilidades intrínsecas y su posibilidad real de realizarse.

Pero, lo que entendemos por paisaje cárstico, la formación de galerías y cuevas, cavidades de mil formas y nombres, y la aparición de estalactitas y estalagmitas en su interior, viene condicionado por un mayor número de factores.

La existencia del macizo calizo incluye un relieve suficiente sobre el nivel freático, sin capas arcillosas impermeables entre sus estratos.

Y la posibilidad de circulación hídrica por el interior del macizo, requiere: presencia de agua, mínima pérdida por escorrentía y caliza permeable. Permeabilidad que viene condicionada por la porosidad congénita y la fisuración tectónica.

Resumimos la circulación hídrica en el proceso cárstico en el gráfico 8.

En la zona vadosa el agua circula por gravedad, y en la freática por diferencia de presión.

Intentando una difícil síntesis, podíamos resumir la influencia de los diferentes factores en los procesos químicos y en la evolución del Karst:

A. Factores climatológicos

La temperatura influye en la termodinámica y la cinética de las reacciones, a través de las constantes de equilibrio y de velocidad, y a través de las concentraciones de los reactivos dióxido de carbono y agua.

La pluviosidad condiciona la existencia de agua y la presión atmosférica determina la concentración de dióxido de carbono en el agua. El clima determina el balance hídrico.

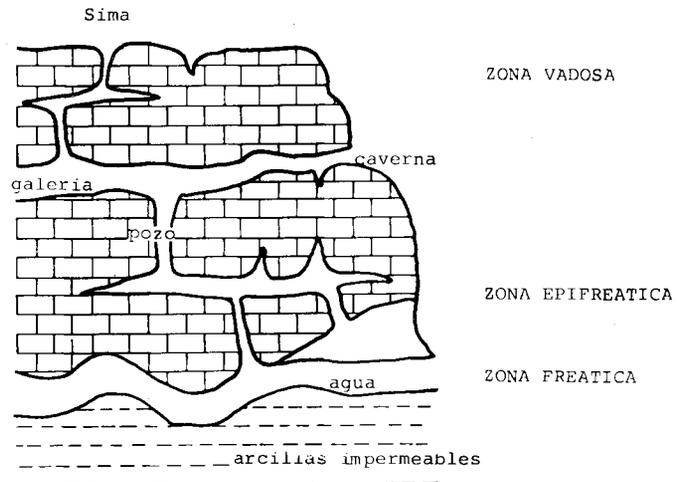


FIGURA 8.
Circulación hídrica en el proceso cárstico.

B. Factores geológicos

Influyen decisivamente en la cinética de la reacción. La superficie de contacto: caliza-disolución carbónica, viene condicionada por los procesos de sedimentación: textura y estratificación, que determinan la porosidad. La tectónica: plegamientos y fallas, que determinan la fisuración total. La topografía: relieve y superficie del macizo, que determinan la circulación hídrica. Los factores geológicos determinan la permeabilidad de la caliza.

C. Factores biológicos

La vegetación protege de la erosión y a la vez es un agente erosionante: físico —raíces— y químico —metabolismo—. Influye en el clima. Pero su influencia principal es a través de la fotosíntesis que incide en la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. La materia orgánica participa en el ciclo del carbono y, por tanto, en la precipitación de las calizas. Los esqueletos sedimentan en estructuras muy porosas.

La vida controla el ciclo del carbono.

La complejidad de estos factores aumenta al no poder considerarlos aisladamente, ya que interaccionan entre sí y se condicionan mutuamente.

KARST BALEAR

Sobre un amplio zócalo submarino, surgen, por sedimentación, las islas Baleares. Las peñas sobre las que se asientan son domos salinos, evaporitas. La orogenia alpina formó los jóvenes relieves de Mallorca e Ibiza, violentando, plegando, contrayendo, rompiendo sus estratos. Sobre estas rocas, enormemente fisuradas, se depositan en el mioceno, calizas margosas y mosasas. Los terrenos paleozoicos de Menorca no se vieron afectados por la orogenia alpina. Pero en su sector SSO se depositan también las calizas y mosasas post-orogénicas.

Sobre estos macizos calizos se desarrolla el Karst. Dentro de los tipos de Karst, el Balear se considera agonizante. Tiene su individualidad propia debido a su aislamiento. Es variadísimo respecto a los aspectos geológicos, circulación hídrica y estados evolutivos. Ciñéndonos a Mallorca, la permeabilidad de sus calizas es extremada. El delicioso paisaje que forma el perfil de sus molinos al viento, expresa suficientemente la abundancia de agua subterránea. En sus múltiples cuevas encontramos gran riqueza de cavidades y formas de estalagmitización. En las cuevas del Hams encontramos estalactitas excéntricas, y concreciones calizas tan bien cristalizadas, que se han intentado explotar como material de ornamentación (alabastro). Las cuevas de Artá, secas por encontrarse sobre el nivel del mar, guardan la reina de las columnas, llamada así por su gran longitud. En las quietas y transparentes aguas del lago Martel, cueva del Drach, se ha podido estudiar las oscilaciones rítmicas de su nivel. En la bibliografía citamos algún libro entre los abundantes que describen el Karst mallorquín.

OBSERVACIÓN DEL MEDIO Y PARTE EXPERIMENTAL

Disolución del carbonato por la acción de los ácidos minerales.

Basta con acordarnos que limpiamos fácilmente las cebollas de las duchas o los depósitos calizos de los cacharros de cocina, con un poco de vinagre (ácido acético), y más rápidamente con agua fuerte (disolución de ácido clorhídrico).

Se puede constatar el paso de carbonato a bicarbonato y a ión carbonato realizando una volumetría. Se disuelve carbonato sódico en una pequeña cantidad de agua y se va añadiendo ácido clorhídrico. El primer punto de equivalencia se puede ver con fenofaleína y el segundo con naranja de metilo.

Hace apenas un par de años, la prensa informó que las milenarias esculturas de la acrópolis griega se estaban deteriorando por la polución. Es el mismo proceso químico: ataque del carbonato cálcico —materia de la escultura— por el ácido sulfúrico que lleva el agua de lluvia. Este

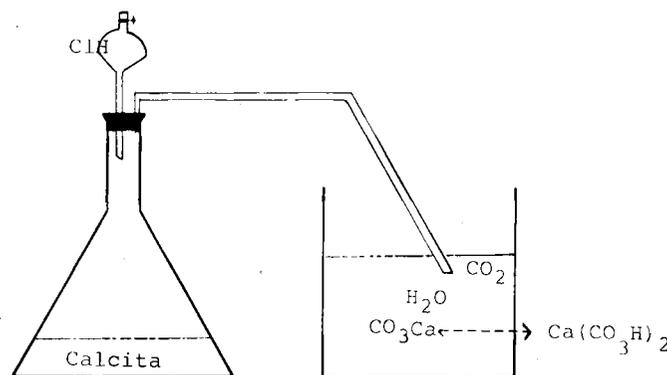


FIGURA 9.

Obtención de dióxido de carbono. Su borboteo sobre caliza en suspensión clarifica la disolución por formarse la sal soluble bicarbonato cálcico.

ácido proviene del dióxido de azufre que se forma en la combustión. La chatarra (óxidos de hierro), cataliza la oxidación del gas a trióxido de azufre, el cual, al disolverse en el agua de lluvia, forma el ácido sulfúrico.

El fenómeno de ataque de la caliza por los ácidos y la disolución de la caliza en suspensión, por formarse bicarbonato al borboteo de dióxido de carbono se puede realizar según el esquema de la figura 9.

2. Circulación hídrica. La importancia del material en la permeabilidad se constata sencillamente comparando la de la arcilla y la caliza.

3. La calcita es más estable y menos soluble que el aragonito. En esto se basa su fácil distinción. Se deposita una gota de disolución de nitrato de cobalto sobre la piedra caliza. Si aparece el color violeta del carbonato de cobalto, la forma cristalina era el aragonito. El carbonato de cobalto es más soluble que la calcita y menos soluble que el aragonito.

4. Formación de estalactitas y estalagmitas.

Un fenómeno similar a la deposición de las estalactitas se dan en la famosa cascada de la "cola de caballo" en el río de Piedra (Monasterio de Piedra, Zaragoza). La concentración de bicarbonato que lleva el río es enorme, y, al caer en cascada, el agua se pulveriza aumentando extraordinariamente la superficie de interfase con la atmósfera. Hay desprendimiento de dióxido de carbono y se deposita carbonato cálcico, de manera que, a pesar del fenómeno de erosión, el resultado es una visera caliza que avanza en el sentido de la corriente.

Otro fenómeno similar, aunque menos vistoso y más molesto, es el depósito calizo que taponan los orificios de la ducha, al salir el agua bicarbonatada a gran T y P en el termo—, a la T y P atmosférica, en forma de gotas. Los depósitos calizos en los cacharros de cocina o en las tuberías de las fábricas, son debidos a una disminución del dióxido de carbono y agua con el aumento de la temperatura.

5. Cristalización.

La típica cristalización de sulfato de cobre desde una disolución suficientemente diluida, es buen ejemplo de crecimiento de cristales grandes, puros y perfectos.

El cloruro de cobre cristaliza en forma típicamente arborescente.

Para ver la distorsión del hábito de cristalización por intrusión de impurezas, recomendamos la disolución de cloruro sódico con impurezas de glucosa. El alargamiento de uno de los ejes es claramente visible.

6. La importancia del microclima de la cueva es enorme ya que la concentración de dióxido de carbono, agua y temperatura regulan la deposición caliza o bien su redisolución. Las cuevas de Altamira nos ofrecen un buen ejemplo. Actualmente se están estropeando las pinturas sobre las paredes milenarias de la cueva porque sus numerosos visitantes alteraban el microclima.

Dejamos a los mismos alumnos que den sus conclusiones acerca de la visita realizada a las cuevas y el análisis de las muestras recogidas.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS RECOGIDAS

Las estalactitas recogidas en el interior de las cuevas presentaban todas brillo cristalino, y la sección de sedimentación típicamente concéntrica. Pulverizadas en mortero, su textura era finísimo polvo blanco. En una muestra de lumaquela se veía claramente su estructura porosa por trabazón de esqueletos marinos.

Se analizó el ión carbonato y calcio. El ión magnesio por la posibilidad de sustitución isomórfica, los iones cloruro y sodio por posible filtración de agua de mar y el hierro como impureza arcillosa. Se siguió el esquema de análisis que simplificamos en la fig. 10.

Los resultados fueron:

- estalactitas: carbonato cálcico puro.
- muestras calizas recogidas alrededor de la cueva: presencia de materia orgánica y de una pequeña cantidad de hierro, aparte del carbonato cálcico. Podían ser muestras margosas.
- agua recogida en los lagos de las cuevas: presencia de iones bicarbonato y calcio y materia orgánica reductora. La medida colorimétrica del pH dió 7.8 –alcalinidad correspondiente a la zona de predominio de bicarbonato--.

OBSERVACIONES SOBRE LAS CUEVAS VISITADAS

A Mallorca, se la situa dentro del Karst de desarrollo agonizante, de un modo muy general. Nosotros, aunque aceptamos este hecho, hemos podido comprobar, dentro de este estado, dos sub-estados, de los cuales son un vivo ejemplo las dos cuevas que visitamos.

La diferencia comienza en la situación geográfica, la primera cueva se halla en un terreno dominado por una penillanura, o zona de plegamientos muy antiguos. Se observa el aspecto redondeado de sus montañas y sus restos erosionados de poca altitud. En el seno de estas pequeñas colinas se halla toda una compleja red de galerías, por lo general muy estrechas, y grandes salas, de cúpulas muy altas, encontrándose unas zonas muy estalagmitizadas y otras de estalagmitación media o nula. Centrándonos en

el caso de las cuevas del Mármol en Calviá se puede observar un desarrollo no sólo agonizante, sino que tiende a la muerte. Las causas podrían ser, por una parte el descenso de la circulación hídrica y por la otra la acción del hombre. La segunda influye ante todo por el efecto sobre las condiciones internas de presión, vapor de agua y cantidad de CO_2 ambiental que dificultan el depósito de carbonato cálcico. En un principio el aparato kárstico estaba completamente cerrado. Formaba una red interna sin grandes salidas al exterior. Al intentar utilizar la zona como cantera y con la consiguiente dinamitación de la zona, muchas galerías se cerraron (en el interior) y aparecieron aberturas al exterior, bien por corrimientos de tierra o por hundimiento de galerías o cúpulas. Esto impidió la evolución normal del aparato Kárstico, sobre todo en las zonas cercanas al exterior. Se alteró la humedad interior y la concentración de CO_2 en la atmósfera interna. La presión del interior disminuyó, por lo cual los equilibrios de estalagmitación se alteraron, tendiendo a ser menor la deposición de caliza. Todo esto puede observarse a primera vista, manifestando un grado de influencia por etapas y zonas. En las partes cercanas a las aperturas se observa un total desecamiento de las formaciones que, teóricamente estaban en pleno desarrollo, a excepción de pequeñas hoquedades o galerías transversales a la entrada, donde hay cierto grado de humedad en la roca y que sólo permitiría la precipitación en la época de máxima fluidez hídrica, aunque es previsible que ésto no ocurra. Conforme nos adentramos, podemos observar que aumenta la humedad ambiental y las formaciones empiezan a tener agua que resbala o gotea, por lo cual se puede hablar de una cierta actividad de crecimiento, pero muy pequeña. Ya en el fondo, concretamente en la última gran sala, se puede hablar de una gran cantidad de formaciones en desarrollo, muy precario desde luego. Aquí casi nos podríamos atrever a decir que las condiciones ambientales se han conservado, y que, la causa del declive en el desarrollo, sería debido al cese temporal o a la disminución del caudal hídrico. Pruebas de este rítmico descenso y ascenso hídrico, son la aparición de balcones en las

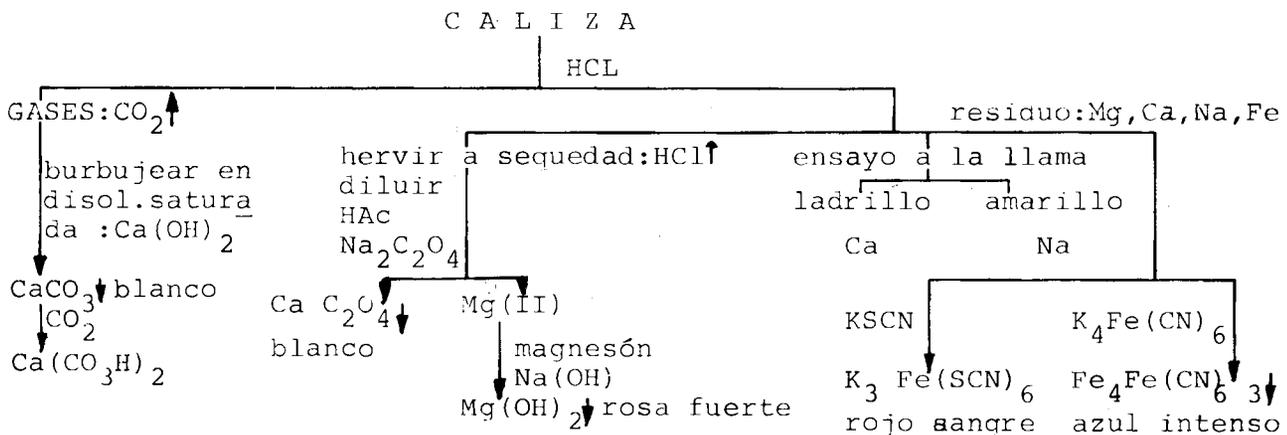


FIGURA 10.
Esquema del análisis cualitativo de las muestras calizas.

columnas y la existencia de pequeños laguitos o gours secos, semisecos o llenos de agua, o la aparición de pequeñas coladas muy finas (extremadamente delgadas).

Respecto a la segunda cueva visitada, la cueva "de ets estudiants" en Sóller, podríamos decir que pertenece a un karst más activo que el anterior. En éste las formaciones siguen con un desarrollo u evolución que podríamos denominar normal. Contrariamente a la cueva anterior, las condiciones ambientales apenas han sido modificadas, y la humedad existente se conserva en unos grados bastante

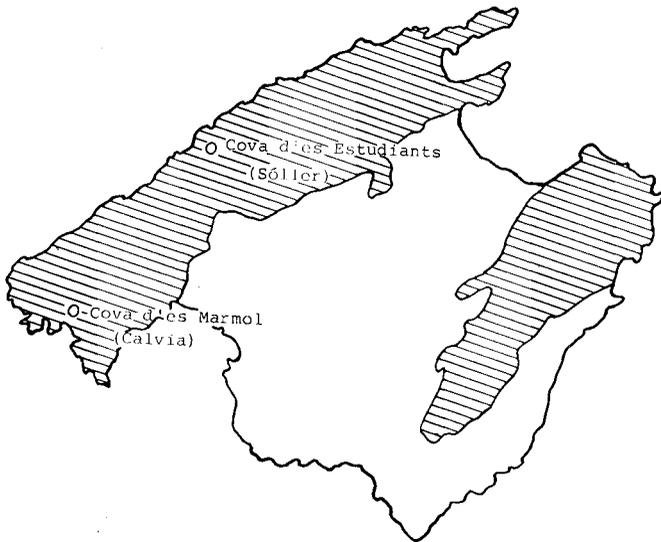


FIGURA 11.
Situación geográfica de las cuevas visitadas.

altos. Está formada por grandes corredores de paredes verticales o sub-verticales, de gran altitud y, por lo general, carece de pasos estrechos. La formación de estalactitas y estalagmitas, aunque es progresiva, está muy desigualmente repartida por zonas. Esto podría explicarse por una concentración de los caudales hídricos en puntos concretos, mientras que en las zonas con formaciones menos desarrolladas se debería a la existencia de caudales residuales.

En general, el aspecto de la cueva de los estudiantes es más juvenil que el de las cuevas del mármol, cosa que nos atrevemos a suponer por la falta de estalagmitación y el gran desarrollo de las formas colgantes; la carencia de recubrimiento o tapizado del suelo nos permite deducir una circulación hídrica vertical y a la vez perpendicular al eje de la cueva. Las pocas formaciones estalagmíticas vendrían dadas por la caída de gotas de las formaciones estalactíticas y, por evaporación del agua una vez que estas gotas están ya en el suelo, y no por la formación de coladas. En cambio, las paredes sub-verticales, presentan en muchas ocasiones coladas, conformando un tapizado cristalino de gran belleza, completamente transparente, cosa que confirma la anterior suposición. Otro hecho que nos permite identificar el continuo desarrollo, es el hecho de que marcas humanas, como puede ser el humo de carburo, ha sido recubierto por capas de calcita. Para con-

fiar que no se trataba de materia de origen orgánico en

descomposición, añadimos agua oxigenada al trozo de calcita ennegrecido y no observamos efervescencia.

Además, la existencia de la corriente hídrica necesaria está suficientemente demostrada por la aparición de dos grandes lagos de profundidad considerable y subrayada por el régimen de lluvias de la zona, que es realmente alto.

Para esclarecer y verificar la teoría de la diferencia hídrica, podemos observar las temperaturas medias anuales, el grado de humedad de la zona y la pluviosidad del lugar en que se sitúan las cuevas estudiadas.

La parte de Calviá, posee unas temperaturas superiores a 18 grados de media anual, mientras que la media de Sóller es 16-17 °C. Las oscilaciones térmicas de la parte de Calviá se sitúan entre 14 y 14,5° C., mientras que en la zona de Sóller son de 15 y 15,5° C.

Respecto a la climatología cabe decir que en la zona de Calviá se registran unas precipitaciones medias anuales que oscilan entre 500 y 600 mm., mientras que en Sóller se alcanzan 800 y 900 mm.

Según la clasificación de Thornthwayte el índice de humedad de la zona de Calviá es -33 seco sub húmedo, mientras que en la zona de Sóller posee un índice "0" ó subhúmedo.

Todo esto avala la afirmación de que existe una diferencia de circulación hídrica entre las cuevas.

BIBLIOGRAFÍA

- LLOPIS LLADÓ, N. *Fundamentos de hidrogeología cárstica. Introducción a la geoespeleología*. Ed. Blume, 1970.
- GEZE, B. *La espeleología científica*. Ed. Industria gráfica sa Molins de Rey. Barcelona, 1968.
- CATALÁN LAFUENTE. *Química del agua*. Ed. Blume, 1969.
- CHARLOT. *Química analítica*. Tomo I y III. Ed. Toray-Masson, 1975.
- VICENTE PÉREZ. *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos*. Ed. Alhambra, 1979.
- GUTIÉRREZ RIOS. *Química Inorgánica*. Ed. Reverté, 1978.
- MELÉNDEZ Y FUSTER. *Geología*. Ed. Paraninfo, 1973.
- SRAHLER, A. *Geografía física*. Ed. Omega, 1977.
- Selecc. de Scientific American. *El hombre y la ecoesfera*. Ed. Blume, 1979.
- COLOM CASASNOVAS. *Geología de Mallorca*. Tomos I y II. Gráficas Miramar, 1975.
- COLOM CASASNOVAS. *Cuando el Mediterráneo se secó*. Lección con ocasión de su investidura como Doctor Honoris Causa de la Universidad Autónoma de Barcelona, 15-X-1976.
- ROSSELLÓ VERGER, V. *Las islas Baleares. Mallorca*. Gráficas Miramar, 1964.
- PORCEL, B. *Cuevas del Drac. Mallorca*. Selecc. de Reader's Digest, 1975 (págs. 334-343).
- FAURA Y SANS. *Cuevas de Mallorca*. XIV Congreso Geológico Internacional. Ed. Gráficas reunidas.

