

Los cambios fisicoquímicos del agua en el karst: actividades didácticas

Physical-chemical changes in karst water: teaching resources

CONCEPCIÓN PLA¹, DAVID BENAVENTE¹, MANUEL GONZÁLEZ-HERRERO² Y
JOSÉ MIGUEL ANDREU¹

¹ Dpto. de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Apdo. Correos, 99, 03080 Alicante.
E-mails: c.pla@ua.es; david.benavente@ua.es; andreu.rodés@ua.es

² IES "La Arboleda". Calle Padre Ellacuría nº 13. El Puerto de Santa María (Cádiz). E-mail: mfglezh@gmail.com

Resumen El proceso de karstificación sobre las rocas carbonatadas y sus morfologías resultantes son aspectos que suelen abordarse desde un enfoque generalmente descriptivo. Habitualmente se parte de unos fundamentos elementales del proceso químico, para pasar directamente a la descripción del modelado del paisaje kárstico. En el presente trabajo se proponen diversas actividades cuyo objetivo conjunto es lograr una visión integral y algo más tangible del proceso de karstificación. Con un enfoque transversal con otras disciplinas, como son la química o la biología, se han planteado diferentes actividades de clase, campo y/o laboratorio, basadas en las transformaciones químicas que experimenta el agua al estar en contacto con los materiales karstificables. Las actividades se plantean para que cada docente pueda adaptarlas a su entorno más próximo, de forma que el alumnado entienda que se trata de un proceso activo y cercano.

Palabras clave: Agua, enseñanza, hidroquímica, karst.

Abstract *The karstification of carbonates and the resulting geomorphological landscapes are frequently studied from a general descriptive point of view. We tend to use basic chemical concepts and then proceed right away to describing the karstic landscapes. In the present paper, we propose different activities in order to achieve a whole, real vision of the karstification process, based on the geochemical interaction between water and soluble carbonates. The proposed field, lab and class tasks present a transversal approach with other subjects such as chemistry and biology. These activities can be carried out both individually and in groups, and the teacher can adapt them to their immediate environment, so that the students understand that karstification is an active process happening in their vicinity.*

Keywords: Water, learning, hydrochemistry, karst.

INTRODUCCIÓN

Como ya se ha visto en el artículo del tema del día del presente monográfico (Andreu *et al.*, 2016), la karstificación es el proceso por el cual se produce una disolución y destrucción de las rocas carbonatadas, principalmente calizas y dolomías formadas por calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), si bien también puede afectar a otros materiales, como por ejemplo los yesos. El resultado de este proceso lo podemos reconocer tanto en superficie donde se desarrollan formas y morfologías características, que dan lugar al denominado paisaje o modelado kárstico, como en el subsuelo cuando visitamos cavidades kársticas.

El estudio del modelado kárstico está presente en el Currículo de Enseñanza Secundaria Obligato-

ria y Bachillerato, siendo abordado en las áreas de Ciencias Naturales y Geografía e Historia en diferentes materias. Por otro lado, en el área de Física y Química se estudian las disoluciones acuosas y las reacciones químicas, contenidos que son básicos para la comprensión de la génesis de este tipo de modelado. Las morfologías originadas mediante la karstificación despiertan el interés del alumnado, que suele plantear preguntas del tipo “¿dónde está la roca que falta?” “¿cuánto tiempo tarda en formarse?” y formulan diversas hipótesis para explicar su génesis. Por todo ello creemos que el estudio de la karstificación puede ser un núcleo temático para la integración de los contenidos abordados desde distintas áreas del conocimiento.

Desde un punto de vista geológico la karstificación se considera un proceso relativamente rápido,

ya que su desarrollo puede ocurrir en miles de años. Sin embargo, tomando como escala temporal la vida de un hombre, parece un proceso lento porque, aunque se trata de un proceso continuo, normalmente pasa desapercibido (a excepción de algunos procesos relacionados con los colapsos kársticos).

En este trabajo planteamos varias actividades que incluyen indistintamente tareas de campo, laboratorio y clase, cuyo objetivo es que los alumnos constaten que este proceso es activo, y le ayude a mejorar su comprensión. Así mismo, pretendemos incentivar en el alumnado la experimentación científica, mediante la obtención de información a partir de la recogida de muestras del medio natural. Existen experiencias didácticas para el reconocimiento de los componentes del suelo originados por la meteorización química (Mediavilla, 2014), pero dado que el agente responsable de la karstificación es el agua, proponemos el estudio de sus cambios de mineralización. Para ello, sugerimos muestrear agua de la lluvia y de manantiales kársticos, y realizar algunas experiencias en el laboratorio con el suelo y las rocas, que constaten la incorporación de los minerales de las rocas carbonatadas al agua.

ALGUNOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

La composición química del agua de los terrenos kársticos responde al conjunto de procesos químicos que se producen de forma natural en el seno de estos medios. De forma sintética, las actividades propuestas se centran en dos reacciones que intervienen en los procesos de interacción agua-CO₂-carbonatos: (i) las reacciones entre el CO₂ y el agua, tanto en la atmósfera como en los suelos ricos en materia orgánica, que son reacciones rápidas que pueden darse en pocas horas o incluso minutos; y (ii) la reacción de disolución de los carbonatos en aguas cargadas de CO₂, que pueden durar días o semanas. Además, en estos sistemas la solubilidad de la calcita disminuye con el aumento de la temperatura, hecho poco frecuente en la mayoría de los minerales. Este comportamiento se debe a la naturaleza móvil del CO₂ en el equilibrio agua-CO₂-carbonatos. Finalmente, la presencia de otros minerales de componente cálcica puede modificar la solubilidad de la calcita por el efecto del ion común. Se ha utilizado el menor número de parámetros posible para simplificar las actividades y aumentar la sencillez de las interpretaciones y resultados.

A continuación, se describen brevemente algunos aspectos de los parámetros fisicoquímicos empleados, así como las posibilidades para su determinación:

La **conductividad eléctrica** (CE) es un parámetro que indica el contenido mineral que presenta un agua ya que su valor depende de la cantidad de sales disueltas. Se determina habitualmente de forma directa mediante conductímetros. Existe una amplia variedad de conductímetros, tanto de laboratorio como de campo, algunos de ellos relativamente económicos. La unidad habitualmente empleada en aguas es el microsiemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). La CE se ve afectada por las variaciones de temperatura y por la concentración y tipo de iones. Dado que su valor au-

menta con la temperatura, a razón de un 2% por °C, es necesario tomar una temperatura de referencia, que frecuentemente es 25°C, aunque otras relaciones utilizan la de 20°C.

Existe una clasificación cualitativa de la mineralización del agua a partir de los valores de CE; no obstante, las variaciones de composición química del agua dificultan la existencia de una relación universal entre ésta y el contenido mineral. De cualquier forma, se han establecido algunas ecuaciones que, aproximadamente, permiten estimar la mineralización de un agua a partir de la CE y viceversa. Por ejemplo, se puede destacar que para aguas subterráneas:

$$TSD = K \cdot CE \quad (1)$$

donde CE es la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); K es una constante que suele tomar el valor de 0,64, aunque a veces puede llegar hasta 0,7; y TSD es el total de sales disueltas que corresponde al peso de todas las sustancias disueltas en el agua (expresado en mg/L). Actualmente también hay en el mercado medidores digitales de TSD relativamente económicos, que se utilizan frecuentemente en operaciones domésticas para comprobar la mineralización de los dispositivos de ósmosis inversa instalados en viviendas familiares.

Otra posibilidad para determinar la CE es hacerlo de forma indirecta a partir del residuo seco. Se denomina **residuo seco** (Rs) al peso de materia recogida después de evaporar un litro de agua al calentarla a 105-110°C ó 180°C. Éste es un parámetro que aparece en las etiquetas de aguas embotelladas. Por ejemplo, el residuo seco de aguas embotelladas con mineralización débil puede alcanzar valores de 50 mg/L; en aguas dulces se encuentra en torno a 1000 mg/L; y en agua del mar sobre los 36000 mg/L. La determinación de este parámetro requiere de una estufa que alcance las temperaturas establecidas y una balanza de precisión que permita pesar el residuo. De forma aproximada se considera que la relación entre la conductividad eléctrica y el residuo seco se puede expresar como:

$$CE (\mu\text{S}/\text{cm}) \approx 1,5 \cdot Rs (\text{mg}/\text{L}) \quad (2)$$

La **temperatura** del agua. Es el parámetro que refleja su cantidad de calor. Se trata de un parámetro fácil de medir con un termómetro.

El **pH** mide la acidez o alcalinidad de un agua y cuantifica su concentración en iones hidronio (H₃O⁺). El pH del agua responde a las diferentes reacciones que se dan en el karst. Como explicaremos en los siguientes apartados, el pH de la lluvia suele ser ligeramente ácido debido a que es un agua poco mineralizada y está en equilibrio con el CO₂ atmosférico. Cuando el agua se enriquece de CO₂ en el suelo, el agua se acidifica, y aumenta su capacidad de disolución de los carbonatos, tanto del suelo como de la roca, provocando un aumento del pH.

La determinación del pH se realiza con pH-metros, tanto de laboratorio como de campo, kits o incluso con tiras de papel. Las tiras de papel, aunque ofrecen resultados menos fiables que los pH-metros, son la opción más económica. Se suministran para diferentes rangos de pH. Es aconsejable que tengan un rango de medida de pocos valores

de pH (por ejemplo de 4,5 a 10), ya que tienen más resolución que las de mayor rango (ej.: 0-10). Normalmente, las aguas que se van a analizar en estas actividades oscilarán en valores de pH entre 5 y 8.

En los últimos años han aparecido en el mercado equipos multiparamétricos portátiles capaces de determinar conductividad eléctrica, temperatura, pH y total de sólidos disueltos, que suelen tener un precio relativamente asequible.

El agua puede contener distintos elementos, generalmente en forma iónica, pero son el Ca^{+2} , Mg^{+2} y HCO_3^- los que están directamente relacionados con el proceso de karstificación. Para simplificar la actividades, utilizaremos únicamente el Ca^{+2} , ya que su concentración en el agua depende de una reacción de cinética rápida, y es un indicador directo del proceso de disolución de las rocas carbonatadas. No obstante algunas veces puede que el agua interaccione con otras litologías que también contengan Ca^{+2} como por ejemplo rocas evaporíticas ricas en yeso, o que se produzcan mezclas con otras aguas de diversa procedencia, lo que complica la interpretación. La medida del Ca^{+2} se puede realizar a partir de kits comerciales, fáciles de utilizar, o con marchas analíticas en el laboratorio (más complejas y laboriosas de preparar, pero que si se opta por ellas, podrían tener un carácter transversal con prácticas de laboratorio de materias de química).

Otra opción para estimar de forma aproximada el calcio es a partir de la **dureza del agua**, ya que los kits para su determinación son más fáciles de encontrar. Se pueden adquirir en establecimientos que venden material de análisis de agua para acuarios, piscinas, regadío, fontanería, etc. La dureza se define como el contenido de todos los cationes multivalentes presentes en el agua. Dado que en la mayoría de las aguas naturales los cationes más importantes son Ca^{+2} y Mg^{+2} , la dureza es la suma del contenido de ambos.

En estas actividades se propone considerar como aproximación que la dureza proviene exclusivamente del Ca^{+2} , ya que los terrenos kársticos de calizas son más frecuentes que los de dolomías y la cinética de la disolución de la dolomita es mucho más lenta que la de la calcita, por lo que en la gran mayoría de las aguas kársticas las concentraciones de Ca^{+2} son muy superiores a las de Mg^{+2} . No obstante, cabría la posibilidad de determinar tanto Ca^{+2} como dureza y obtener el contenido en Mg^{+2} a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Dureza} = 2,5 c_{\text{Ca}} + 4,1 c_{\text{Mg}} \quad (c \text{ expresado en mg/L}) \quad (3)$$

En función de la dureza, expresada en mg/L de CaCO_3 , el agua también se puede clasificar según la tabla I.

TIPO DE AGUAS	C_{CaCO_3} (MG/L)
Blandas	<50
Ligeramente blandas	50-100
Ligeramente duras	100-200
Muy duras	>200

Tabla I. Clasificación de las aguas en función de su dureza.

ACTIVIDADES SOBRE EL AGUA Y EL KARST

Proponemos varias actividades que podrían realizarse de forma independiente, si bien de forma integral permiten comprender mejor las transformaciones que experimenta el agua natural en relación con el proceso de karstificación. Estas actividades tienen diferente grado de complejidad, tanto en la realización de las mismas como en el instrumental y presupuesto necesarios. Algunas son para clase, otras para campo o laboratorio, de forma que cada docente podrá seleccionar aquellas que mejor se adapten a las condiciones del grupo al que van dirigidas.

Actividad 1. Elección y caracterización del acuífero kárstico y sus manantiales

Objetivos. Caracterizar desde el punto de vista hidrogeológico los terrenos kársticos del área propuesta y seleccionar un manantial a estudiar.

Desarrollo de la actividad. A partir de una zona propuesta por el profesorado se puede iniciar el trabajo con la adquisición de información sobre los posibles acuíferos existentes y sus posibles puntos de descarga (manantiales). La búsqueda de información puede realizar en Internet a partir de las páginas de los Organismos de Cuenca, Agencias del Agua, IGME, etc.. También es posible consultar artículos sobre acuíferos kársticos, como por ejemplo los de Antigüedad *et al.* (2007) para el País Vasco, Pulido-Bosch (1998) para Andalucía, Freixes *et al.* (1998) para Cataluña, etc.

Una vez seleccionado el área de trabajo, la actividad puede iniciarse localizando geográficamente tanto el acuífero como sus manantiales. Para estos últimos, se pueden utilizar las coordenadas y la altitud a la que tiene lugar la descarga de agua subterránea. La localización se puede realizar mediante una de las aplicaciones informáticas de amplia difusión como son *Google Maps* o *Google Earth* (Alfaro *et al.*, 2007). Por otro lado, la utilización de un buscador permitirá acceder a informes o trabajos que se hayan realizado del acuífero y, por consiguiente, adquirir información hidrogeológica.

La localización geológica puede realizarse mediante el empleo de mapas geológicos de la serie MAGNA. Actualmente, es posible visualizar y descargar los mapas de la página web del IGME. Para realizar la descarga de estos mapas geológicos se procede de la siguiente forma:

En la página web del IGME (www.igme.es) se selecciona la entrada "Cartografía Geocientífica", y dentro de esta "Cartografía digital - Mapas geológicos y temáticos". Posteriormente, "Cartografía Geológica" y "MAGNA 50 - Mapa Geológico de España a escala 1:50.000". Desde aquí, se puede acceder a las hojas MAGNA para casi la totalidad del territorio español. Es posible realizar la descarga de las hojas geológicas en varios formatos.

Cuestiones

- Localiza e identifica los materiales en los que se encuentra el manantial.
- ¿Cómo se llama el acuífero al que pertenece el manantial?
- ¿Hay más manantiales que descarguen el agua de este acuífero?

Actividad 2. Caracterización química del agua de lluvia

Objetivos. Recoger agua de lluvia y determinar algunos parámetros fisicoquímicos, para conocer su mineralización original previa a la circulación por los terrenos kársticos.

Fundamentos básicos. El agua que llega al karst lo hace mayoritariamente en forma de precipitación. La precipitación es el proceso por el cual el agua de la atmósfera se condensa y retorna a la superficie de la tierra, mayoritariamente en forma de lluvia. La condensación del agua suele tener lugar sobre núcleos de condensación, los cuales son sales provenientes del aerosol marino, polvo atmosférico, partículas de combustión, etc. El agua condensada, que tiene una gran capacidad disolvente, incorpora algunas partículas a su seno que le confiere un poco de mineralización. Por consiguiente, el agua de lluvia está muy lejos de ser pura y su composición depende fuertemente del lugar geográfico en la que tiene lugar. En principio, la composición química de la precipitación está controlada fundamentalmente por la distancia al mar y la dirección de los vientos.

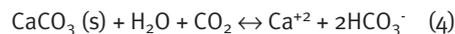
Materiales. Para la recogida de agua de lluvia: cubo de plástico, embudo, botellas de plástico; para la caracterización fisicoquímica: conductímetro, termómetro, kits analíticos (calcio o dureza) y tiras de pH.

Desarrollo de la actividad. Esta actividad lleva asociada la recogida de agua de lluvia y la determinación de parámetros fisicoquímicos, los cuales podrán realizarse *in situ* o en laboratorio.

- **Recogida de lluvia.** La recogida de agua de lluvia es una tarea sencilla que requiere tan sólo ubicar el recipiente colector, en este caso el cubo de plástico, en un lugar al aire libre. En principio, no es necesario ubicarlo en el campo, sino que puede situarse en el mismo centro educativo. Alguna zona del patio protegida o la terraza son lugares adecuados para evitar que nadie vierta algo en el cubo y se contamine el agua. Se recomienda fijar el cubo para evitar que se vuele y cubrir el cubo con una redcilla para evitar la entrada de elementos sólidos u organismos. Otro aspecto a tener en cuenta es la recogida de agua del cubo; debería realizarse justo después de llover, ya que de lo contrario se producirá evaporación. Una forma de realizar esta tarea es consultar la previsión meteorológica en Internet; de esta forma se puede poner el cubo previamente a la lluvia. También habría la posibilidad de dejarlo durante un periodo más largo (por ejemplo un mes) y poder recoger varias lluvias. En ese último caso habría que evitar la evaporación con el vertido de un aceite en el cubo. El aceite de vaselina es una sustancia habitualmente utilizada en estudios de investigación para recoger aguas de precipitación en pluviómetros, a los cuales se accede transcurrido un tiempo desde la lluvia.

- **Determinación fisicoquímica.** Para caracterizar el agua de lluvia convendría tomar los datos de CE, temperatura del agua, pH, calcio y/o dureza. Si se dispone de instrumental es posible realizarlo en campo, pero existe la opción de tomar la muestra y realizar las determinaciones en el laboratorio. Hay que tener en cuenta que la mineralización del agua de lluvia es muy pequeña, por lo que los kits de aná-

lisis deben ser capaces de determinar concentraciones bajas. Si se decide la opción de llevarla al laboratorio y realizar las determinaciones allí, habrá que tomar algunas precauciones debido al frágil equilibrio químico existente entre el agua-CO₂-calcita:



Las muestras de agua se deben recoger en botes o frascos cerrados evitando que quede aire atrapado. En caso contrario, puede precipitar calcita por desgasificación del CO₂ (la reacción 4 se desplaza hacia la izquierda). Para ello lo ideal es cerrar el tapón del bote sumergiéndolo en el agua. Existen muchos tipos de botes para muestrear agua. Las botellas de 0,5 L de agua con gas cumplen muy bien los requisitos de hermeticidad y bajo coste, ya que están diseñadas para contener agua con CO₂. El transporte se debe realizar minimizando la agitación y en neveras portátiles (de playa) hasta que se almacene en frigorífico en el laboratorio.

Cuestiones

- ¿Qué valor de CE tiene el agua de la lluvia? Estima su mineralización.
- ¿Qué valores de calcio y/o dureza has obtenido?
- Determina el pH de la muestra.
- Toma un poco de agua del grifo y realiza las mismas determinaciones analíticas que al agua de lluvia. Compáralas. ¿Cuáles son las principales diferencias?

Actividad 3. Influencia del suelo

Objetivos. Caracterizar el agua después de atravesar el suelo.

Fundamentos básicos. Cuando la lluvia llega a la superficie del terreno, es posible que antes de adentrarse en la roca carbonatada lo haga en el suelo. El paso del agua a través del suelo le confiere una marca, es decir, transforma su quimismo. Los cambios más importantes son la disolución de CO₂ y un aumento de su mineralización. La incorporación de CO₂ se puede identificar por una mayor concentración de bicarbonatos en el agua, mientras que la mineralización incrementará la conductividad eléctrica. Esta transformación del quimismo depende en gran medida de las características climáticas de la región y del periodo en el que se produzcan las lluvias. En regiones más húmedas los suelos son más ricos en CO₂, mientras que en áreas áridas o semiáridas presentan una mayor acumulación de sales. Por otro lado, la influencia del suelo variará en función de la estación del año.

La descomposición de la materia orgánica (MO) que contiene el suelo es un proceso complejo que involucra varias reacciones bioquímicas que producen CO₂. Dicha reacción se puede representar como:



Como resultado final, el agua al atravesar el suelo se acidifica (se carga de CO₂), por lo que tendrá mayor capacidad de disolución de los carbonatos que el agua de lluvia.

Materiales. Recipiente de plástico (maceta, cubo o botella), vaso, suelo natural o compost, agua de baja mineralización. Para la caracterización fisicoquímica: conductímetro, termómetro, kits analíticos y tiras de pH.

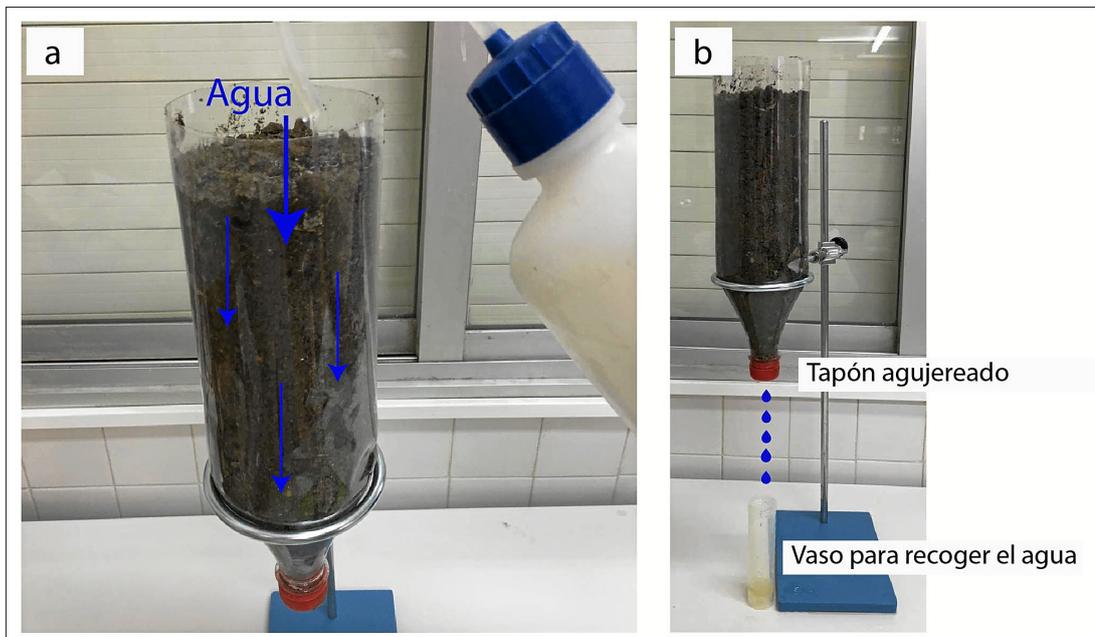


Fig. 1. a: Preparación del suelo dentro de la botella y vertido del agua. b: Vista general del montaje y proceso para recoger la muestra de agua.

Desarrollo de la actividad. Verter el suelo natural (suelo muestreado en campo, si existiese sobre el acuífero) o sintético (compost de jardinería) en el recipiente (maceta) abierto por la parte superior y agujereado por la inferior. Se añade agua poco a poco por la parte superior del recipiente, de tal forma que se empape todo el suelo y se produzca un flujo lento. También se puede utilizar un pulverizador para simular la caída de la lluvia sobre el mismo. Si el recipiente es transparente (Fig. 1) se puede ver y controlar el flujo del agua. La actividad debería realizarse con el agua de lluvia recogida en la actividad anterior o, en su defecto, habría que utilizar agua de baja mineralización, o incluso agua destilada. Así se conseguirá que el agua se cargue de CO_2 y forme ácido carbónico: $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. El agua que atraviesa el suelo se recoge con un vaso. Si el agua contiene partículas en suspensión del suelo, dejar reposar y/o decantar antes de la determinación de los mismos parámetros fisicoquímicos que en la actividad anterior.

Esta actividad se puede realizar también con recipientes o macetas donde haya plantas, raíces, microorganismos, etc., que incrementan la actividad orgánica.

Cuestiones

- Compara el valor obtenido de la conductividad eléctrica con la del agua de lluvia y explica qué ha pasado para que se produzca ese cambio
- Si la cobertera edáfica de un acuífero tiene plantas, raíces, etc., ¿crees que el agua que llegue a la roca será más o menos agresiva?

Actividades similares se pueden encontrar en *Journey into Amazing Caves: Teacher's Guide* (2011), https://www.cincymuseum.org/sites/default/files/amazingcaves_edu_guide.pdf.

Actividad 4. La circulación del agua en el karst

Objetivos. Entender el movimiento del agua en la zona no saturada de los terrenos kársticos.

Fundamentos básicos. La circulación del agua a través de los terrenos kársticos es compleja, ya que

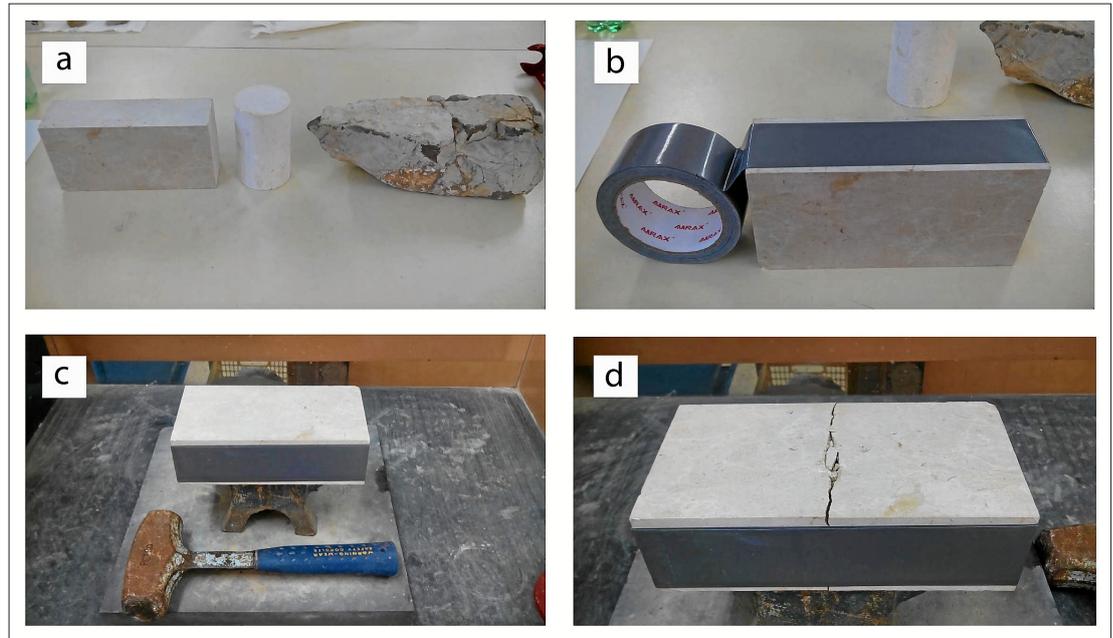
el agua en estos medios puede desplazarse por la matriz (poros y pequeñas fisuras en la roca) y, por consiguiente, de forma más o menos lenta, o por los conductos, con velocidades muy elevadas (Antigüedad *et al.*, 2007; Pulido-Bosch *et al.*, 2016). Resulta muy complicado realizar modelos análogos sencillos que reproduzcan la circulación del agua en el karst, si bien con esta actividad se intenta reproducir cómo se produce el flujo en la zona no saturada (parte superficial del acuífero en la que el flujo tiene una componente vertical), generando una fisuración sobre una muestra. Se trata de una aproximación a lo que se observa de forma natural en los goteos de las cavidades kársticas.

Materiales. Rocas (calizas), martillo o maza, cinta americana o *parafilm*, tubos transparentes o jeringuillas, silicona o pegamento termofusible, agua coloreada, guantes y gafas de seguridad.

Desarrollo de la actividad. En las figuras 2 y 3 se muestra cómo se preparan los modelos análogos a partir de rocas calizas con diferentes geometrías. Para ello se generan fracturas en las muestras que sirvan de paso del agua. Las rocas pueden cogerse de cualquier afloramiento de rocas carbonatadas. Las rocas se pueden tallar con cortadoras que se utilizan en la construcción o bien en fábricas de piedra natural. Estas fábricas pueden proporcionar restos o incluso adoquines fisurados que consideran de baja calidad pero que son ideales para esta actividad.

Las rocas preparadas se precintan lateralmente (ej.: cinta americana, *parafilm*, etc.) para que, al golpearlas no se desmoronen. Posteriormente, se golpean con contundencia con una maza hasta que se fisuren por diferentes zonas y con diferente intensidad. Una vez fisurada, se le añade agua para que fluya por las fisuras. Es importante que se añada el agua por diferentes partes de la muestra para que se adentre en la misma. Otra opción es colocar unos tubos verticales pegados sobre las fisuras (ej.: silicona, termofusible de silicona, etc.) ya que la entrada de agua es más efectiva que si se añade directamente sobre la muestra. Se aconseja añadir

Fig. 2. a: Muestras de roca seleccionadas para llevar a cabo la actividad propuesta. b: Preparación previa de una de las muestras. La muestra se precinta previamente a ser golpeada para evitar que quede dividida en fragmentos sueltos. c: Proceso de fisuración de la muestra. d: Resultado de la muestra una vez golpeada.



agua coloreada (con tinta, pintura base agua, etc.), e incluso de diferentes colores en cada una de las diferentes partes de la muestra.

De forma cualitativa, se puede realizar un seguimiento de cómo disminuye la altura de agua en el

tubo, la cual depende de la circulación por la roca, para posteriormente observar el grado de fisuración y de conexión entre ellas (si se tocan y están conectadas). La disminución de la altura del agua con el tiempo se puede considerar como una medida de

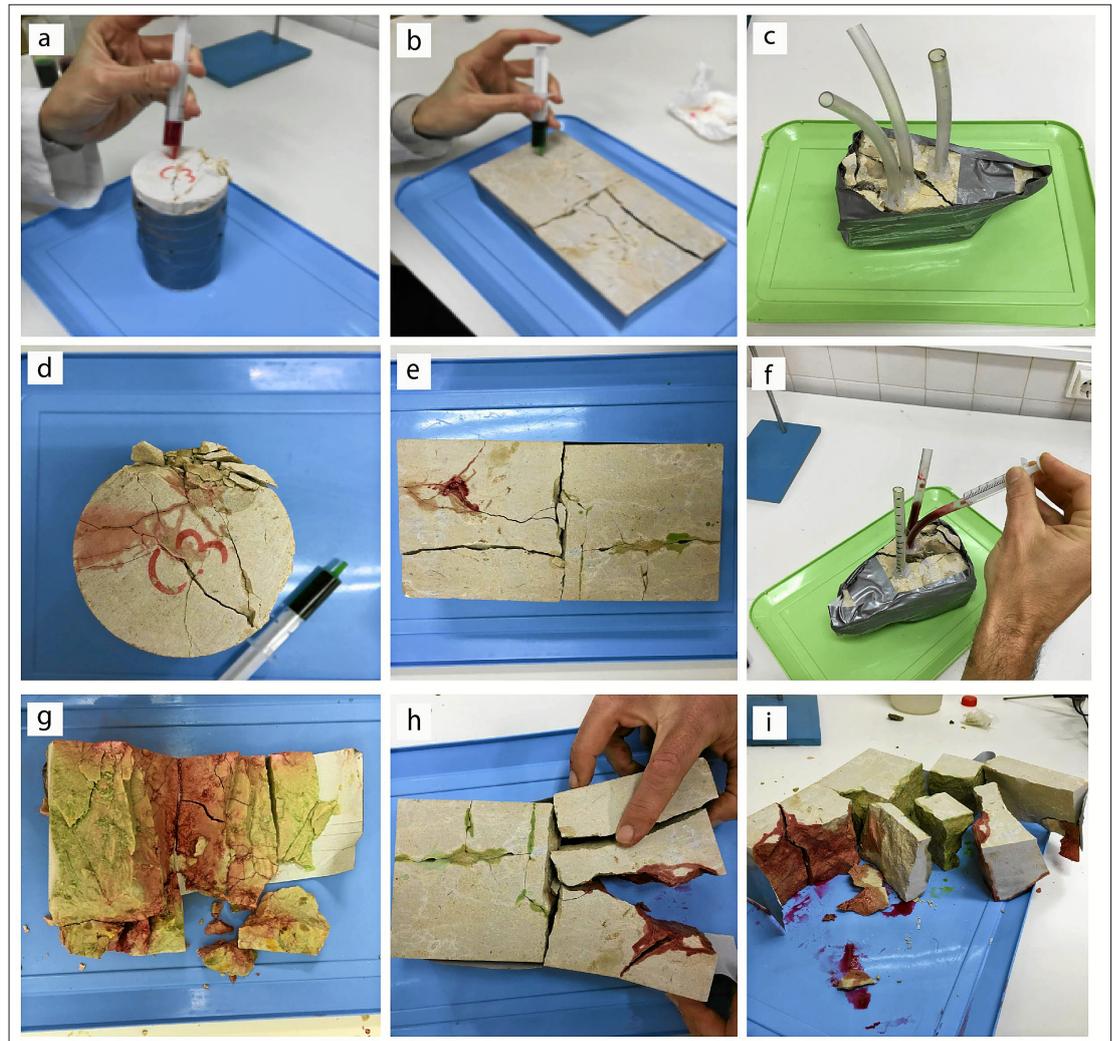


Fig. 3. a-b: Adición de tinta de distinto color a través de las fisuras de las muestras. c: Montaje de tubos de silicona sobre la fisuras para adicionar agua coloreada de forma más eficaz. d-e: Vista en planta de las muestras después de adicionar tinta. f: Adición de tinta de color sobre otra muestra. g-i: Resultado de la actividad. Se observan distintos colores en la roca en función de las fisuras por las que ha circulado cada colorante.

la permeabilidad en ese punto, observación experimental que se puede incluir como parte de la actividad. Finalizado el experimento, se quita el precinto lateral y con cuidado se abre para observar cómo y por donde ha circulado el agua.

Cuestiones

- ¿Circula el agua igual por todas las partes de la muestra? ¿Por dónde crees que ha circulado?
- Medir la pérdida de agua en cada tubo en un tiempo concreto (minutos).
- Abre la muestra y observa los caminos que ha seguido el agua coloreada. Describe por dónde se ha producido esa circulación.
- Establece una correlación entre los procesos observados en nuestro modelo y el movimiento del agua en la zona no saturada de un acuífero kárstico.

Actividad 5. Caracterización del agua de un manantial kárstico

Objetivos. Determinar los parámetros fisicoquímicos seleccionados (CE, pH, T^a, Ca⁺² y/o dureza) del agua de un manantial.

Fundamentos básicos. Cuando el agua entra en el acuífero, el agua de infiltración, enriquecida en CO₂, empieza a interactuar con la roca carbonatada y comienza a experimentar cambios en su composición química. Aunque se conocen bien los procesos teóricos de interacción agua-roca (Andreu *et al.*, 2016), el acuífero actúa como una caja negra, de manera que no es posible observar cuáles, cómo y cuándo tienen lugar. Cuando el agua sale por los manantiales presenta una composición que responde al conjunto de procesos hidrogeoquímicos experimentados en el seno del acuífero.

Materiales. Conductímetro, termómetro, kits analíticos (calcio o dureza) y pH-metro o tiras de pH; si se opta por llevar la muestra al laboratorio se necesita también una botella de plástico.

Desarrollo de la actividad. Para ello habrá que desplazarse al manantial elegido en la actividad 1. En él tendremos acceso al agua subterránea que sale en ese momento del acuífero kárstico y poder así realizar las determinaciones de los parámetros propuestos *in situ*. Cabe la posibilidad de realizar el muestreo en campo y efectuar las determinaciones en laboratorio siguiendo las recomendaciones anteriormente expuestas. No obstante, valores como la temperatura sólo podrán efectuarse *in situ*.

Cuestiones

- ¿Qué valores de CE, temperatura, pH, calcio y/o dureza tiene el agua del manantial?
- Determina el TSD a partir de la CE.
- Atendiendo a la dureza ¿Qué tipo de agua es?

Actividad 6. Seguimiento de la evolución temporal del agua del manantial

La presente actividad se plantea como complemento de la actividad 5 y podría llevarse a cabo bajo el formato de “proyecto de investigación”.

Objetivos. Realizar un seguimiento a lo largo del tiempo de la CE del agua de un manantial e intentar caracterizar a qué tipo de acuífero kárstico se puede atribuir.

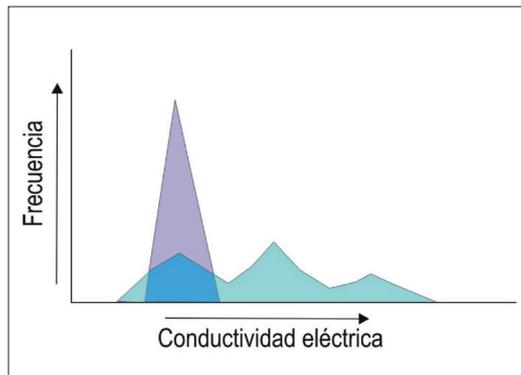


Fig. 4. Diagrama de distribución de frecuencia de la conductividad eléctrica. Las curvas unimodales corresponden a sistemas con menor grado de karstificación o de flujo difuso, mientras las multimodales se asocian a acuíferos con mayor grado de karstificación.

Fundamentos básicos. La velocidad de circulación del agua y, por consiguiente, el *tiempo de residencia* o contacto del agua con la roca en el seno del acuífero tiene una notable influencia en la mineralización del agua. Cuando el medio es muy permeable el agua circula rápido y el tiempo de contacto de ésta con la roca es corto. Eso implica que muchas de las reacciones que intervienen en los procesos de interacción agua-roca no lleguen a completarse. El resultado es una menor disolución de roca y, como consecuencia, menor mineralización del agua. Por el contrario, en medios menos permeables el agua circula más lenta y las reacciones químicas alcanzan los equilibrios, lo que conlleva que el agua adquiera mayor mineralización.

Dado que el funcionamiento de los manantiales kársticos está directamente relacionado con las características del medio, es posible obtener información sobre el funcionamiento del acuífero y su grado de karstificación a partir del quimismo de sus aguas. Una forma de adquirir esa información es mediante los diagramas de frecuencias de los parámetros químicos (Fig. 4), siendo el de la CE del agua uno de los más utilizados para este tipo de acuíferos (Bakalowicz, 1979; Massei *et al.*, 2007). Así, los manantiales cuyas aguas mantienen una distribución unimodal (mineralización constante a lo largo del tiempo) corresponden a acuíferos de bajo grado de karstificación o flujo difuso, mientras que los que presentan una distribución multimodal (amplio rango de valores de CE) se interpretan como acuíferos con mayor grado de karstificación.

Materiales. Conductímetro y termómetro; si se opta por realizar la determinación en laboratorio se necesita también una botella de plástico para su transporte.

Desarrollo de la actividad. La realización de esta actividad requiere de la selección previa de un manantial al cual habrá que acceder a intervalos temporales para realizar el seguimiento de la CE de sus aguas. El establecimiento del intervalo de toma de datos debería ser aquel que permita obtener el mayor número de valores de CE, pero al mismo tiempo que sea posible de efectuar. Un intervalo adecuado sería cada 15 días. Si esto no fuese posible podría tomarse un valor cada mes, si bien la serie de datos sería algo reducida y escasa. Con la serie de datos se podría realizar una representación temporal para ver el comportamiento de la CE durante el curso académico (Fig. 5). En la tabla II se muestran los valores de CE recogidos en un manantial procedente de un pe-

Tabla II. Valores de conductividad eléctrica de la agua del manantial de la Mela tomados con una frecuencia quincenal.

Nº DE MUESTREO	FECHA	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	1-ene-15	427,90
2	15-ene-15	423,60
3	1-feb-15	432,60
4	15-feb-15	435,80
5	1-mar-15	403,90
6	15-mar-15	408,90
7	1-abr-15	413,79
8	15-abr-15	413,79
9	1-may-15	429,26
10	15-may-15	441,63
11	1-jun-15	438,42
12	15-jun-15	438,42
13	1-jul-15	443,3
14	15-jul-15	444,04
15	1-ago-15	443,35
16	8-ago-15	443,35
17	1-sept-15	443,99
18	15-sept-15	443,00
19	1-oct-15	438,42
20	15-oct-15	438,37
21	1-nov-15	439,01
22	15-nov-15	404,53
23	1-dic-15	423,65
24	15-dic-15	425,71

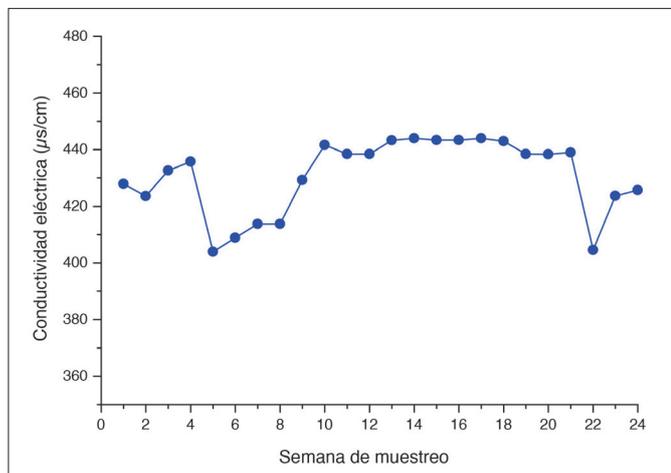
queño acuífero kárstico denominado acuífero de Mela y localizado en el norte de la provincia de Alicante. En la figura 5 se representa su evolución temporal.

Luego habría que realizar el diagrama de frecuencias de la CE. Para ello habría que establecer los intervalos de CE y, a partir de ellos, obtener las frecuencias relativas, es decir, el número de determinaciones que han caído en ese intervalo dividido por el número de datos totales (Fig. 6).

Cuestiones

- Realiza una tabla con los valores de CE obtenidos en los muestreos
- Representa gráficamente la evolución de este parámetro
- Dibuja el diagrama de frecuencias. ¿A qué tipología de acuífero se asemeja?

Fig. 5. Ejemplo de curva de la evolución temporal de la CE en el manantial kárstico de la Mela. En este caso el muestreo fue realizado cada 15 días.



Actividad 7. Actividad integral: la transformación del agua

Objetivos. Adquirir una visión completa de las transformaciones químicas que ha experimentado el agua tras su paso por los terrenos kársticos.

Desarrollo de la actividad. Una vez analizadas las aguas muestreadas en campo, bien *in situ* o laboratorio, se propone un análisis de los resultados obtenidos para tratar de entender de forma integral los cambios experimentados por el agua durante su circulación por el karst.

Actividad 7.1. Completar la tabla siguiente (Tabla III) con los datos adquiridos en las actividades anteriores

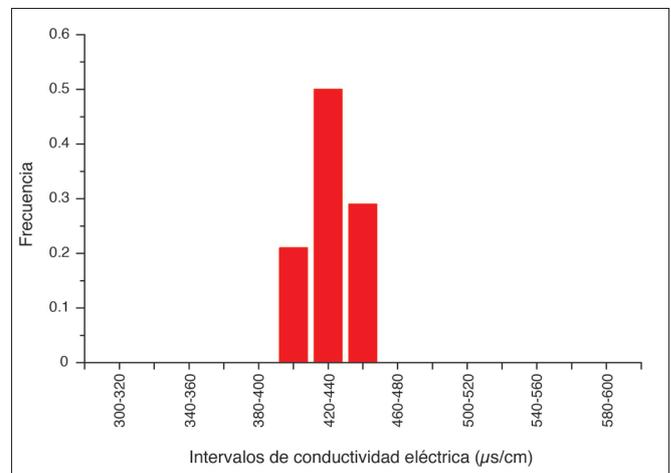
	AGUA (0) LLUVIA	AGUA (1) SUELO	AGUA (2) MANANTIAL
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
Tª ($^{\circ}\text{C}$)			
pH			
Ca ⁺² (mg/L) o dureza (mg/L)			

Tabla III. Datos obtenidos en las determinaciones de las actividades

Compara los resultados obtenidos en las anteriores actividades y responde a las siguientes cuestiones:

- Indica la evolución que han experimentado los distintos parámetros que has determinado. ¿Qué parámetros han cambiado más? ¿Cuándo lo han hecho?
- ¿A qué crees que se deben esos cambios?
- Trata de estimar el caudal medio del manantial (puedes tratar de medirlo o buscarlo en la red a partir de la bibliografía). A partir de este valor realiza una estimación de la cantidad de masa que surge de este manantial (kg/año).

Fig. 6. Diagrama de frecuencias de la CE a partir de los datos del manantial de la Mela. Para su elaboración se han escogido intervalos de CE de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En este caso el diagrama es de tipo unimodal, por lo que el acuífero presenta un comportamiento atribuido a bajo grado de karstificación o flujo difuso.



- Tomando como valor medio una densidad de 2500 kg/m³ para las rocas calizas, ¿qué volumen de roca se habrá disuelto en un año?

Actividad 7.2. Comparar los datos obtenidos en las actividades anteriores con otros análisis procedentes de otras aguas kársticas

Se pretende comparar los datos obtenidos en las actividades anteriores con análisis de aguas de otros manantiales kársticos. Si no se tienen datos propios se pueden utilizar los que se muestran como ejemplo para también así poder desarrollar esta actividad. La actividad requiere recopilar análisis de aguas relacionados con acuíferos kársticos. Una forma de conseguir esta información es a partir de etiquetas de agua mineral embotellada (Gassiot, 2002). También existen páginas web dedicadas a etiquetas de agua por lo que es posible buscarlas en Internet.

A título de ejemplo la tabla IV muestra unas determinaciones de aguas procedentes de sistemas kársticos en los que intervienen diferentes procesos. Además se compara con la composición media del agua de lluvia media en Europa (Langmuir, 1997).

Agua (1): procede del goteo en una estalactita de una cavidad (cueva de Canelobre, Alicante).

Agua (2): corresponde al agua de un acuífero donde predomina la disolución de carbonatos (acuífero de la Solana, Alicante).

Agua (3): proveniente de un acuífero donde, además de la disolución de carbonatos, existe influencia de rocas evaporíticas (acuífero del Ventós, Alicante).

Aunque la geoquímica de las aguas puede presentar una complejidad mayor, de forma simplificada podemos resumir que las aguas muestran la siguiente dinámica:

Agua (1): agua de lluvia (CO₂ atm) -> atraviesa el suelo (CO₂ de la MO) -> interacciona con los carbonatos de la zona no saturada -> gotea en cueva.

Agua (2): agua de lluvia (CO₂ atm) -> atraviesa el suelo (CO₂ de la MO) -> interacciona con los carbonatos de la zona no saturada -> circula por la zona saturada -> sale del acuífero.

Agua (3): agua de lluvia (CO₂ atm) -> atraviesa el suelo (CO₂ de la MO) -> interacciona con los carbonatos de la zona no saturada -> circula por la zona saturada donde interacciona con evaporitas -> sale del acuífero.

El análisis de las determinaciones de la tabla IV revela que el agua procedente del goteo en la cueva

(1) es la que tiene menor conductividad eléctrica y, por lo tanto, menor mineralización; predominan los iones calcio y bicarbonatos procedentes de la disolución de los carbonatos. El agua (2) presenta mayor CE y mayor concentración de iones, que indica que el agua ha estado más tiempo en contacto con la roca y ha dado tiempo a disolver más, situándose más cerca del equilibrio. El agua (3) es la que mayor conductividad eléctrica tiene debido a que es un agua que ha disuelto calcita del acuífero (se observa en los valores de los bicarbonatos), si bien la principal diferencia está en que se observan aumentos importantes de otros iones como sulfatos y cloruros, lo que implica que se ha producido interacción con otro tipo de rocas; en este caso podemos pensar que han intervenido evaporitas, debido al incremento de sulfatos y de cloruros. Eso significa que aunque el calcio sea elevado, no se puede descartar que éste provenga tanto de la disolución de los carbonatos como de yesos.

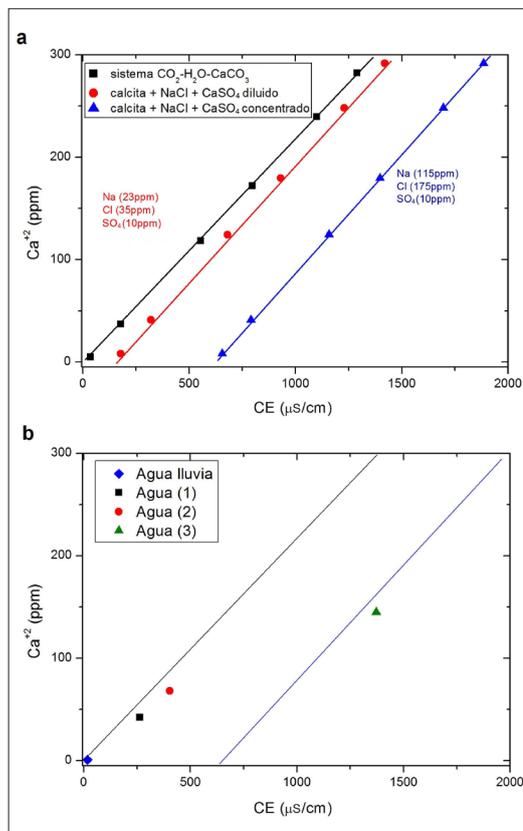


Fig. 7. a: Relación teórica entre conductividad eléctrica (CE) y concentración de Ca²⁺ (ppm) para el sistema CO₂-H₂O-CaCO₃, y modificado por la presencia de otros iones disueltos en el agua. b: Representación de las aguas 1, 2, 3 y de lluvia en el gráfico CE-Ca²⁺.

	AGUA (0) LLUVIA	AGUA (1) GOTEO EN CUEVA	AGUA (2) ACUÍFERO	AGUA (3) ACUÍFERO CON INFLUENCIA DE EVAPORITAS
CE (μS/cm)	18,0	264,0	404,0	1372,0
T ^a (°C)	-	17,5	16,9	23,7
pH	4,7	7,9	7,5	7,3
Ca ²⁺ (mg/L)	0,8	42,0	68,0	145,0
Mg ²⁺ (mg/L)	0,2	1,5	14,8	38,0
K ⁺ (mg/L)	0,2	0,6	2,0	5,5
Na ⁺ (mg/L)	0,6	5,3	5,9	129,0
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	-	91,0	255,0	266,0
SO ₄ ⁻² (mg/L)	3,0	13,5	7,9	205,0
Cl ⁻ (mg/L)	1,3	8,8	8,4	197,0

Tabla IV. Quimismo de aguas provenientes de distintos lugares.

El empleo de los diagramas también permite detectar el predominio de la disolución de carbonatos o la influencia de otros procesos. La figura 7a muestra la representación de la relación entre conductividad eléctrica (CE) y la concentración de Ca^{+2} teórica en la que sólo existe agua $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$, y cuando hay otros iones disueltos en el agua. La figura 7b muestra los resultados de las aguas 0, 1, 2 y 3 las cuales reflejan el carácter bicarbonatado cálcico de las aguas de goteo en la cueva y en el acuífero (con mayor grado de mineralización) y el carácter bicarbonatado-sulfatado cálcico del agua (3).

Cuestiones

- Representa las aguas del manantial que has analizado en los diagramas CE- Ca^{+2} .
- ¿Crees que el agua responde a los procesos de interacción $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ ó también hay otros procesos que intervienen?

CONSIDERACIONES FINALES

No hay que olvidar que el análisis de los datos obtenidos, tanto en el campo como en el laboratorio, se tienen que considerar desde un punto de vista cualitativo o semicuantitativo: los kits de calcio o dureza no tienen la precisión que tienen las técnicas analíticas usadas para caracterizar la composición química en laboratorios especializados de aguas. Los cálculos que hemos realizado entre el calcio y la conductividad eléctrica son a 25°C y, por lo tanto, un cambio en el valor de la temperatura cambiaría dicha relación (CE es dependiente de la temperatura). La estimación del calcio a partir de la dureza o de la conductividad eléctrica a partir del residuo seco también contribuye a disminuir la calidad de las relaciones. Por otro lado, los tratamientos propuestos para realizar las interpretaciones son muy simples, incompletos y se basan en series de datos muy reducidas, por lo que, desde un punto de vista formal, carecen del rigor científico para efectuar estudios hidrogeoquímicos e interpretaciones precisas. Pese a todas estas consideraciones, pensamos que este tipo de actividades pueden ayudar al alumnado a entender mejor el proceso de karstificación y, por consiguiente, a resolver algunas cuestiones que plantean sobre el origen de las morfologías kársticas.

BIBLIOGRAFÍA

Alfaro, P., Espinosa, J., Falces, S., García-Tortosa, F. G., y Jiménez-Espinosa, R. (2007). Actividades didácticas con Google Earth. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 15.1, 2-15.

Andreu, J.M., Calaforra, J.M., Cañaveras, J.C. Cuezva, S., Durán, J.J., Garay, P., García del Cura, M.A., García-Cortés, A., Gázquez, F. Ordoñez, S., y Sánchez-Moral, S. (2016). El karst: un concepto muy diverso. *Enseñanza de Ciencias de la Tierra*, 24.1, 6-20.

Antigüedad, I., Morales, T., y Uriarte, J. A. (2007). Los acuíferos kársticos. Casos del País Vasco. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 15.3, 325-332.

Bakalowicz M (1979). *Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification*. Tesis Doct. Sci. Nat., Univ. P. et M. Curie, París-VI, Géol. Dyn., 269 p.

Freixes, A., Ramoneda, J., Monrde García, M., Morin, J.P. (1998). Sistemes càrstics experimentals de Catalunya: unitats de referència per a la recerca i la gestió hidrològica. *Espais: revista del Departament de Política Territorial i Obres Públiques*, 44, 53-63

Gassiot, X. (2002). Análisis y catas de aguas. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 10.1, 47-51.

Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, N.J., 600 p.

MacGillivray Freeman Film (2011). *Journey into Amazing Caves: Teacher's Guide*, https://www.cincymuseum.org/sites/default/files/amazingcaves_edu_guide.pdf, 16 p.

Massei, N., Mahler, B.J., Bakalowicz, M., Fournier, M. y DuPont, J.P. (2007). Quantitative interpretation of conductivity frequency distributions in karst. *Ground Water*, 45.3, 288-293.

Mediavilla, M. J. (2014). Meteorización química. *Enseñanza de Ciencias de la Tierra*, 22.3, 230-237.

Pulido-Bosch, A. (1998). Principales rasgos hidrogeológicos de los macizos kársticos andaluces. En: Karst en Andalucía (Eds.: J.J. Durán y J.López Martínez), IGME, 49-53

Pulido-Bosch, Antonio, Vallejos, A. y Sola F. (2016). Breve síntesis de las investigaciones hidrogeológicas en el karst: de Cvijic y Martel a la actualidad. *Enseñanza de Ciencias de la Tierra*, 24.1, 21-17. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 10 de noviembre de 2015 y aceptado definitivamente para su publicación el 20 de enero de 2016