

Sobre el papel desempeñado por el efecto salino en la génesis de ciertas cavidades kársticas desarrolladas en las líneas de costa

POR

JOAQUIN MONTORIOL POUS Y JAIME ASSENS CAPARROS

INTRODUCCION

En el transcurso de múltiples exploraciones realizadas en cavidades cercanas a la línea de costa, nos ha llamado repetidamente la atención la existencia de una evidente desproporción entre el gran desarrollo de tales oquedades y lo reducido de la circulación hídrica, que el estudio geológico ha puesto de manifiesto como responsable de la génesis de las mismas. Se trata de verdaderas cavidades kársticas, a las que no se ha superpuesto la menor acción abrasiva marina; algunas de ellas presentan su ingreso al nivel del mar, pero el fenómeno se aprecia en galerías o salas que, por su alejamiento y complicada topografía, se hallan defendidas contra la acción del mismo; otras, si bien presentan sus oquedades cercanas a la línea de costa, abren su boca tierra adentro, totalmente fuera del alcance de las aguas marinas.

Una serie de observaciones que hemos realizado recientemente, parecen indicar que la causa de la aparente desproporción hay que buscarla en acciones físico-químicas, que provocan variaciones en el coeficiente de solubilidad del carbonato cálcico. Actualmente tenemos en curso de realización diversos trabajos de laboratorio cuyo fin es analizar cuantitativamente tales acciones físico-químicas en diversos casos concretos; aquí haremos una exposición general del aspecto teórico del problema.

HECHOS OBSERVADOS

Si bien las diversas cavidades se hallan desarrolladas en rocas karstificables de diferente naturaleza litológica, todas ellas tienen de común el hallarse localizadas debajo de plataformas separadas del mar por un brusco acantilado de altura variable, con un desnivel máximo, en los casos por nosotros registrados, de unos 50 metros.

El primer hecho que nos permitió enfocar la resolución del problema, fué el descubrimiento inesperado de que las aguas de ciertos lagos de las citadas cavernas, situados a alturas de hasta 15 m. sobre el nivel del mar, eran ligeramente salobres. Poco después comprobamos asimismo que el agua que goteaba de estalactitas desarrolladas en salas situadas hasta 30 m. sobre el nivel del mar presentaba cierta proporción de cloruro sódico.

Realizamos entonces una prospección de las plataformas superiores de los acantilados, constatando la presencia de sal común en la terra rossa que rellena las soluciones de continuidad y en las dolinas allí desarrolladas. El cloruro sódico es proporcionado por los grandes temporales que se abaten sobre los acantilados. En efecto, en las costas N. de la isla de Menorca, por ejemplo, hemos podido comprobar personalmente como un temporal de verano — insignificante si lo comparamos con los que el viento del N. provoca durante el invierno — era capaz de proyectar el agua marina hasta 500 m. tierra adentro, por encima de un acantilado de 45-

50 m. de altura. Efectivamente, al chocar las grandes olas contra la pared vertical, el agua pulverizada es proyectada a suficiente altura para que las gotas sean arrastradas tierra adentro por el fuerte viento engendrador del temporal marino.

Cabe observar que la presencia de sal común no se ha constatado en todas las plataformas y cavidades investigadas bajo tal punto de vista; pero es de suponer que, debido a no ser idéntico el trazado de la línea de costa o, mejor, debido a cambios climáticos provocadores de diferencias de intensidad u orientación de los grandes temporales marinos, estos proporcionaron abundante cloruro sódico durante la génesis de las cavernas estudiadas. Se trata, por consiguiente, de investigar el papel que puede haber desempeñado el cloruro sódico al hallarse en presencia de soluciones diluídas de bicarbonato cálcico.

ASPECTO FISICO-QUIMICO DEL PROBLEMA

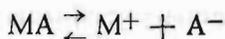
Como es bien sabido, el carbonato cálcico es muy poco soluble, pero el anhídrido carbónico disuelto en el agua permite su parcial transformación en bicarbonato cálcico, aumentando con ello la solubilidad de las calizas, que continúa siendo, no obstante, notablemente baja.

La presencia de otras sales puede alterar su solubilidad. Así por ejemplo, la presencia de sales con un ión común provoca una disminución de la misma (*efecto del ión común*). Tal causa hace que la dolomita, $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Mg}$, presente una solubilidad inferior a la de la calcita, CO_3Ca , o a la de la giobertita, CO_3Mg . Es por ello precisamente que *las zonas algo dolomíticas de los macizos calizos karstificados, presentan una notable disminución en cuanto al número y tamaño de las cavidades allí desarrolladas.*

Ahora bien, mientras que el efecto del ión común queda perfectamente explicado mediante la teoría clásica del producto de solubilidad, el caso contrario, o sea el aumento de solubilidad por

vocado por la presencia de iones extraños, requiere, para su explicación, un mecanismo diferente.

Supongamos un electrolito MA en cuya disolución existe equilibrio entre las moléculas no ionizadas y los iones correspondientes,



Aplicando la ley del equilibrio tendremos,

$$K = \frac{C_{M^+} \cdot C_{A^-}}{C_{MA}} \quad (1)$$

Para cuanto va a seguir es necesario substituir en la (1), las concentraciones por las actividades de las partículas correspondientes,

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}} \quad (2)$$

Siendo $a=CF$ (F =coeficiente de actividad) la (2) se convertirá en,

$$K = \frac{C_{M^+} \cdot C_{A^-}}{C_{MA}} \cdot \frac{F_{M^+} \cdot F_{A^-}}{F_{MA}} \quad (3)$$

Como el citado coeficiente de actividad de un ión es función de la concentración del mismo, **Lewis** y **Randall** introdujeron el concepto de fuerza iónica al objeto de relacionar ambas magnitudes. La fuerza iónica, u , viene expresada por,

$$u = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (4)$$

siendo c_i la molalidad de cada ión existente en la disolución y z_i su valencia.

Según **Debye** y **Hückel** el coeficiente de actividad se relaciona con la fuerza iónica mediante la expresión,

$$-\log F_i = Bz_i^2 \sqrt{u} \quad (5)$$

en la que B es una constante (a 25°C, $B \approx 0,51$).

En el caso de tratarse de electrólitos binarios —caso al que

pertenece precisamente el problema que consideramos—, la (5) se convierte en,

$$-\log F_{\pm} = Bz_+ z_- \sqrt{u} \quad (6)$$

Expuestos los anteriores conceptos, consideremos de nuevo la expresión (2), la cuál, tratándose de una substancia de solubilidad extraordinariamente baja—tal cual es nuestro caso—, se convierte en,

$$K_{ps} = a_+ a_- \quad (7)$$

y, generalizando al caso de moléculas que se disocian en varios iones, tendremos,

$$K_{ps} = a_+^{n_+} \cdot a_-^{n_-} = (C_+ F_+)^{n_+} (C_- F_-)^{n_-} \quad (8)$$

siendo n_+ y n_- el número de cationes y aniones a que respectivamente da lugar la ionización de cada molécula, y K_{ps} la llamada constante del producto de solubilidad.

Si S es la solubilidad de la sal en moles por litro, tendremos que,

$$\begin{aligned} C_+ &= n_+ S \\ C_- &= n_- S \end{aligned}$$

con lo cual la (8) pasará a,

$$K_{ps} = \left(\begin{matrix} n_+ & n_- \\ n_+ & n_- \end{matrix} \right) S^n F_{\pm}^n \quad (9)$$

siendo $n = n_+ + n_-$.

Teniendo en cuenta que n_+ y n_- son constantes para un electrolito dado, la (9) se convierte en

$$SF_{\pm} = \text{constante} \quad (10)$$

Si designamos por I y II a dos disoluciones que puedan contener sales adicionadas se sigue de la (10) que,

$$S_I (F_{\pm})_I = S_{II} (F_{\pm})_{II} = \text{constante} \quad (11)$$

Expresión que puede escribirse como,

$$S/S_0 = F_{0\pm}/F_{\pm} \quad (12)$$

y tomando logaritmos,

$$\log S/S_0 = \log F_{0\pm} - \log F_{\pm} \quad (13)$$

la cual, recordando la expresión (6) pasará a,

$$\log S/S_0 = Bz_+ z_- (\sqrt{u} - \sqrt{u_0})$$

Esta última ecuación proporciona una interpretación del problema. En efecto, como fácilmente se observa, la relación entre las solubilidades de la substancia poco soluble considerada (en nuestro caso el carbonato o el bicarbonato cálcico), en una disolución conteniendo iones extraños, (en nuestro caso el cloruro sódico y, en menor proporción, otras sales aportadas asimismo por el agua marina), depende directamente de la fuerza iónica de la disolución correspondiente.

De la (4) se deduce inmediatamente que la fuerza iónica es función de la concentración de las sales extrañas que se hallan en presencia de la sal considerada. Por lo tanto, *la presencia de sales accesorias en la disolución aumenta el grado de solubilidad de la substancia considerada con respecto a la que tenía en agua pura.* (Cabe observar que la expresión obtenida por razonamiento matemático precisa de algunos factores de corrección para ajustarse completamente a la realidad. La ecuación corregida pone de manifiesto que, para concentraciones elevadas, la solubilidad puede disminuir en vez de aumentar. No obstante, ello carece de interés en nuestro caso ya que *se tratará siempre de concentraciones extremadamente débiles.*)

Es por todo ello que *el efecto salino recién estudiado, constituye, a nuestra manera de ver, la explicación más plausible del problema espeleogénico que nos hemos planteado al principio de este breve trabajo; es decir, que el fuerte desarrollo de las cavidades kársticas consideradas, ha sido posible gracias a una compensación del menor aporte hídrico por una mayor capacidad agresiva del agua.*

RÉSUMÉ

Certaines cavités karstiques, développées sur les lignes de côte et sans superposition d'action abrassive marine, offrent une évidente disproportion entre leur développement tridimensionnel et les courants hydriques qui les ont engendrées. Nous croyons qu'il faille chercher l'interprétation de ce problème dans l'action du ClNa, apporté par les grandes tempêtes marines, sur le CO₃Ca. En effet, la relation de solubilités d'un sel peu soluble en eau pure et en présence d'un sel étranger est donnée par:

$$\log S/S_0 = B z_+ z_- (\sqrt{u} - \sqrt{u_0})$$

(B=constante; z=valences; u=force ionique),

D'autre part, la force ionique, u, est exprimée par:

$$u = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

(c=molalité de chaque ion; z=valence).

Ainsi donc, d'après nous, l'effet salin constitue l'explication du problème posé.

SUMMARY

Some karstic cavities, spread in the coast-lines and without superposition of abrasive marine action, show clear disproportion between their tridimensional evolution and the generating hidric flows. The interpretation of the problem we think must be sought at the action of the ClNa (brought by the great marine tempests)

on CO_3Ca . In fact, solubility ratio of a salt which is little soluble in pure water and in presence of a strange salt, is given by,

$$\log S/S_0 = B z_+ z_- (\sqrt{u} - \sqrt{u_0})$$

(B =constant; z =valencies; u =ionic strength).

And u , the ionic force, by,

$$u = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

(c =number of mols of each ion; z =valency).

Then, according to our point of view, the saline effect offers the explanation of the problem.

BIBLIOGRAFIA

Todos aquellos que se interesen por el aspecto puramente físico-químico del problema que hemos analizado, pueden consultar el libro de CECIL W. DAVIES, *The conductivity of solutions*, Chapman and Hall, Ltd., London 1933; o bien los siguientes trabajos originales:

BRONSTED and LA MER. *J. Amer Chem. Soc.*, 46, 555 (1924).

BRONSTED and LA MER. *J. Amer Chem. Soc.*, 46, 572 (1924).

DEBYE *Trans. Faraday Soc.*, 23, 334 (1927).

DEBYE and HÜCKEL. *Physical. Z.*, 24, 185 (1923).

LEWIS and RANDALL. *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1112 (1921).

NOYES. *J. Amer. Chem. Soc.* 46, 1104 (1924),