

Estudio analítico de las aguas minerales empleadas en la maduración de los peloides españoles

Illuminada CORVILLO MARTÍN, Carla MORER LIÑÁN,
Anabel MARTÍN MEGÍAS y Lourdes AGUILERA LÓPEZ

Cátedra de Hidrología Médica - Facultad de Medicina – UCM
corvillo@med.ucm.es

RESUMEN:

La maduración de los peloides españoles se realiza con las aguas minerales de Archena, Arnedillo, Caldas de Bohí, El Raposo y Lo Pagán. En este trabajo presentamos el estudio analítico de las aguas de Lopagán. De bibliografía reciente hemos recopilado las determinaciones analíticas de las otras aguas de maduración.

Palabras clave: Agua mineral, peloide, Lo Pagán.

Analysis of mineral waters used in the maturity of spanish peloids

ABSTRACT

The mineral waters from Archena, Arnedillo, Caldas de Bohí, El Raposo and Lo Pagán are used to mature spanish peloids. This study analyses Lo Pagán water. The analytical determinations of the other waters used to mature the peloids have been taken from recent bibliography.

Key words: Mineral water, Peloid, Lo Pagán

INTRODUCCIÓN

Los peloides son sustancias formadas por la mezcla de agua mineromedicinal, de mar o lago salado con un componente sólido natural, orgánico o inorgánico, lo que les confiere unas acciones termoterápicas peculiares de baja conductividad térmica, que posibilita su aplicación a temperatura más elevada que el agua, y mayor retención de calor lo que permite prolongar la duración de la aplicación. Todo ello hace que los peloides se comporten como agentes terapéuticos utilizados en forma de aplicaciones generales o locales.

En España se producen peloides con las aguas mineromedicinales de los establecimientos balnearios de Archena (Murcia), Arnedillo (La Rioja), Caldas de Bohí (Lérida) y El Raposo (Badajoz), así como con las aguas lacustres de San Pedro de Pinatar en Lo Pagán (Murcia).

OBJETIVOS

Recopilar los estudios analíticos de las aguas mineromedicinales con que se maduran los peloides terapéuticos españoles y realizar el análisis de las aguas lacustres de Lo Pagán.

MATERIAL

En el caso de las aguas mineromedicinales el material lo constituyen las fuentes bibliográficas, haciendo especial relieve en que miembros de la Cátedra de Hidrología Médica han realizado recientemente estudios analíticos de las mismas¹.

En el caso de Lopagan el material lo constituyen, aparte de las propias aguas lacustres, el material necesario para las determinaciones a pié de manantial y en nuestros laboratorios, que enumeramos:

- Balanza Analítica, marca Denver, modelo AA-160,
- Baño termostático, marca Raypa, modelo BAE-6,
- Conductímetro, marca YSI, modelo 30/10 FT,
- Cromatógrafo iónico, marca Dionex, modelo DX100,
- Cromatógrafo iónico, marca Dionex, modelo DX120,
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca GBC, modelo 932,
- Estufa, marca Heraeus, modelo T 6120
- Horno mufla, marca Heraeus, modelo M110
- pH metro, marca Orión, modelo SA250,
- Turbidímetro, marca Hanna, modelo HI 93703,
- Test kit Hydrogen Sulfide HS – C (HACH)

METODO

Reflejamos aquí, la metodología seguida para la determinación analítica, que es la siguiente:

Para la **toma de muestras** hemos seguido las recomendaciones incluidas en el apartado 1060 B de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en su 20ª edición²

Para cada análisis se han tomado tres tipos de muestras.

La primera, para el hacer el análisis de los cationes. Se han recogido dos litros de muestra en frascos de material polimérico, nuevos, estériles y dotados de cierre hermético, estabilizándose inmediatamente por la adición de HNO₃ hasta pH inferior a dos, conservándose posteriormente a 4°C.

La segunda, para el análisis de los aniones. Se han recogido dos litros de agua en el mismo tipo de envase polimérico conservándose en la oscuridad.

La tercera, se toma cuando se confirma, mediante una prueba cualitativa realizada a pie de manantial, la existencia de azufre reducido en el agua. La muestra, para hacer en el laboratorio el análisis de sulfuro de hidrógeno y sulfhidratos, estabilizada inmediatamente con cuatro gotas de acetato de zinc 2N y NaOH hasta pH superior a nueve, se conserva en recipientes de vidrio y en el laboratorio se mantiene a 4° C hasta su análisis.

A pie de manantial se han determinado la temperatura del agua, la conductividad, la turbidez, el dióxido de carbono, la presencia de azufre reducido y las propiedades organolépticas.

En el caso de las propiedades físicas, físico-químicas, los metales y componentes inorgánicos no metálicos, la **metodología analítica** utilizada, la encontramos en: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater en su 20ª edición. (SM)², Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC)³ y Norma US EPA (EPA)⁴. Se recogen en las (Tablas 1, 2 y 3).

Tabla 1 - Propiedades físicas y asimiladas

MEDIDA	METODO	APARTADO
Alcalinidad	Volumétrico	(SM) 2320 B
Conductividad	Electrométrico	(SM) 2510 B
Dureza	Cálculo	(SM) 2340 B
Residuo seco total a 550 ° C	Gravimétrico	(SM) 2540 E
Residuo seco total a 110 ° C	Gravimétrico	(SM) 2540 B
Residuo seco total a 180 ° C	Gravimétrico	(SM) 2540 C
Temperatura	Electrométrico	(SM) 2550 B
Turbidez	Nefelométrico	(SM) 2130 B

Tabla 2 - Metales

MEDIDA	METODO	APARTADO
Calcio	Cromatografía Iónica	(EPA) 3007
Estroncio	Cromatografía Iónica	(EPA) 3007
Hierro	Espectroscopía de Absorción Atómica	(SM) 3111B
Litio	Cromatografía Iónica	(EPA) 3007
Magnesio	Cromatografía Iónica	(EPA) 3007
Potasio	Cromatografía Iónica	(EPA) 3007
Sodio	Cromatografía Iónica	(EPA) 3007

Tabla 3 - Componentes inorgánicos no metálicos

MEDIDA	METODO	APARTADO
Alcalinidad	Cálculo	(SM) 4500 CO2 D
Bicarbonatos	Volumetría	(AOAC) 33017
Bromuros	Cromatografía Iónica	(SM) 4110B
Carbonatos	Volumetría	(AOAC) 33017
Cloruros	Cromatografía Iónica	(SM) 4110 B
Dióxido de Carbono	Volumetría	(SM) 4500 CO2 C
Fluoruros	Electrometría Ion Selectivo	(SM) 4500 F- G
Nitratos	Cromatografía Iónica	(SM) 4110 B
PH	Electrometría	(SM) 4500 H+ B
Sulfatos	Cromatografía Iónica	(SM) 4110 B
Sulfhidrato	Cálculo	(SM) 4500 S2- F
Sulfuro de Hidrogeno	Cálculo	(SM) 4500 S2- F
Sulfuro total	Volumetría yodométrica	(SM) 4500 S2- E

Para la **expresión de los resultados** se ha utilizado una plantilla tipo en la que se exponen los valores obtenidos de manera que resulten útiles para el lector, resaltándose en **negrita** los que permiten clasificar el agua siguiendo los criterios indicados utilizados en Hidrología Médica⁵.

Los resultados analíticos de las sustancias disueltas se exponen divididos en aniones y cationes. En ambos casos la primera columna incluye el nombre del ion, la segunda se dedica a la concentración dada en mg/L, en la tercera se muestra en miliequivalentes por litro, para comprobar el balance iónico y en la cuar-

ta se dispone la composición centesimal en miliequivalentes para poder clasificar las aguas.

Los gases disueltos, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno se expresan en mg/L y finalmente se incluye una clasificación del agua en base a los datos reflejados.

RESULTADOS

I. AGUAS MINEROMEDICINALES

I. A. Aguas del Balneario de Archena

Son numerosos los estudios analíticos realizados a éstas aguas y que aparte del rudimentario recogido en el Limón Montero, (1697), entre otros y por orden cronológico, destacamos los de Francisco Herrero, (1754); Agustín Juan y Poveda, (1798); Sánchez de las Matas, (1837, 1842 y 1846); Zavala, (1879); Diego Templado Martínez, (1949). Y ya desde mediados del siglo pasado sobresalen los de López Azcona, (1963); Oliver Rodés, (1976) y García Puertas, (1983)⁶⁻⁷⁻⁸. Reflejamos aquí los más recientes practicados por los profesores de la Cátedra de Hidrología Médica¹:

- *Propiedades organolépticas*: Sabor salino, olor a huevos podridos y color incoloro.
- *Propiedades fisicoquímicas*: Temperatura 50°C; conductividad a 25° C, 6420 $\mu\text{s cm}^{-1}$ y pH a temperatura del manantial, 6.4.
- *Residuo seco*: a 180° C, 3984 mg/L y a 110° C, 4048 mg/L.

SUSTANCIAS DISUELTAS							
ANIONES				CATIONES			
	mg/L	meq/L	%meq		mg/L	meq/L	%meq
Cl ⁻	1614.5	45.54	71.83	Na ⁺	1025.6	44.61	70.42
F ⁻	2.1	0.11	0.17	K ⁺	55.2	1.43	2.26
HCO ₃ ⁻	347.7	5.69	8.99	Li ⁺	1.7	0.24	0.39
CO ₃ ⁼	0.0	0.00	0.0	Ca ⁺⁺	234.3	11.69	18.45
NO ₃ ⁻	0.0	0.00	0.0	Mg ⁺⁺	65.3	5.37	8.48
SH ⁻	1.8	0.05	0.09	Sr ⁺⁺	0.0	0.0	0.0
SO ₄ ⁼	576.2	11.99	18.92	Fe total	0.0	0.0	0.0

- *Gases disueltos*: CO₂ 2.9 mg/L y SH₂ 4 mg/L

Puede deducirse que las aguas mineromedicinales del Balneario de Archena son hipertermales, de mineralización fuerte, cloruradas, sódicas y sulfuradas.

I. B. Aguas del Balneario de Arnedillo

También son numerosas las determinaciones analíticas encontradas de estas aguas, entre sus autores y de más a menos antigüedad distinguimos a: Infante, (1670); Martínez Zaldueño, (1699); González Garrido, (1748); Perales, (1752); Pereda, (1779); Elvira, (1800); Gutiérrez Bueno, (1801); Proust, (1806); Sáenz Medrano, (1833); Sáenz Díaz, (1868) y ya en el siglo XX, los de Oliver Rodés, (1976) y García Puertas, (1985)⁹⁻¹⁰.

Más recientemente el que reflejamos¹:

- *Propiedades organolépticas*: Sabor salino, olor inodoro y color incoloro.
- *Propiedades fisicoquímicas*: Temperatura 49.7° C; conductividad a 25° C, 12030 $\mu\text{s cm}^{-1}$ y pH a temperatura del manantial, 6.9.
- *Residuo seco*: a 180° C, 7631 mg/L y a 110° C, 7650 mg/L.

SUSTANCIAS DISUELTAS							
ANIONES				CATIONES			
	mg/L	meq/L	%meq		mg/L	meq/L	%meq
Cl ⁻	3314.6	93.50	73.74	Na ⁺	2267.5	98.64	76.77
F ⁻	2.3	0.12	0.10	K ⁺	21.9	0.57	0.44
HCO ₃ ⁻	189.1	3.10	2.44	Li ⁺	0.6	0.09	0.07
CO ₃ ⁼	0.0	0.0	0.0	Ca ⁺⁺	465.1	23.21	18.06
NO ₃ ⁻	2.3	0.04	0.03	Mg ⁺⁺	72.7	5.98	4.66
SH ⁻	0.0	0.0	0.0	Sr ⁺⁺	0.0	0.0	0.0
SO ₄ ⁼	1442.6	30.04	23.69	Fe total	0.1	0.004	0.0

- *Gases disueltos*: CO₂ 2.9 mg/L.

Puede deducirse que las aguas mineromedicinales del Balneario de Arnedillo son hipertermales, de mineralización fuerte, cloruradas, sulfatadas, sódicas.

I. C. Aguas del Balneario de Caldas de Bohí

El hecho de que este centro termal no tuviera un acceso fácil y practicable hasta hace relativamente poco tiempo, hace que el número de estudios analíticos hallados sea inferior al de las aguas que preceden, no obstante, de las 37 aguas declaradas de utilidad pública en este Balneario, la utilizada para la maduración de los peloides es la del manantial «Tartera» que fue analizado entre otros por Francisco Carbonell y Bravo, (1832); Francisco Moreno Martín, (1961); el IGME, (1985); Benito Oliver Rodés, (1987) y García Puertas, (1989)¹¹⁻¹²⁻¹³⁻¹⁴.

Acompañamos el publicado en 2003¹.

- *Propiedades organolépticas*: Sabor salino, olor a huevos podridos y color incoloro.
- *Propiedades fisicoquímicas*: Temperatura 43.2° C; conductividad a 25° C, 419 $\mu\text{s cm}^{-1}$ y pH a temperatura del manantial, 7.9.
- *Residuo seco*: a 180° C, 278 mg/L y a 110° C, 286 mg/L.

SUSTANCIAS DISUELTAS							
ANIONES				CATIONES			
	mg/L	meq/L	%meq		mg/L	meq/L	%meq
Cl ⁻	54.8	1.55	38.42	Na ⁺	79.6	3.46	88.50
F ⁻	0.5	0.03	0.65	K ⁺	3.2	0.08	2.12
HCO ₃ ⁻	36.6	0.60	14.91	Li ⁺	0.6	0.09	2.21
CO ₃ ⁼	12.0	0.40	9.94	Ca ⁺⁺	4.3	0.22	5.48
NO ₃ ⁻	0.0	0.0	0.0	Mg ⁺⁺	0.8	0.07	1.68
SH ⁻	12.7	0.38	9.54	Sr ⁺⁺	0.0	0.0	0.0
SO ₄ ⁼	51.3	1.07	26.54	Fe total	0.0	0.0	0.0

- Gases disueltos: SH₂ 0.2 mg/L.

Puede deducirse que las aguas mineromedicinales del Manantial «Tartera» del Balneario de Caldas de Bohí son hipertermales, de mineralización débil, sulfuradas y con iones predominantes cloruros, sulfato y sodio.

I. D. Aguas del Balneario de El Raposo

La primera publicación del análisis del agua del Balneario de El Raposo corresponde al siglo XX, data de 1925 y es el practicado por Ortega y Mayor para su declaración como mineromedicinal; con posterioridad se completó con las determinaciones de Aldecoa Jiménez, (1938)¹⁵⁻¹⁶. Nosotros acompañamos uno reciente¹.

- *Propiedades organolépticas*: Sabor insípido, olor inodoro y color incoloro.
- *Propiedades fisicoquímicas*: Temperatura 16.5°C; conductividad a 25° C, 1016 $\mu\text{s cm}^{-1}$ y pH a temperatura del manantial, 7.0.
- *Residuo seco*: a 180° C, 591 mg/L y a 110° C, 607 mg/L.

SUSTANCIAS DISUELTAS							
ANIONES				CATIONES			
	mg/L	meq/L	%meq		mg/L	meq/L	%meq
Cl ⁻	71.0	2.00	20.63	Na ⁺	54.9	2.39	23.78
F ⁻	0.3	0.02	0.16	K ⁺	0.7	0.02	0.18
HCO ₃ ⁻	396.5	6.50	66.93	Li ⁺	0.0	0.0	0.0
CO ₃ ⁼	0.0	0.0	0.0	Ca ⁺⁺	130.2	6.49	64.69
NO ₃ ⁻	38.9	0.63	6.46	Mg ⁺⁺	13.8	1.14	11.31
SH ⁻	0.0	0.0	0.0	Sr ⁺⁺	0.0	0.0	0.0
SO ₄ ⁼	27.1	0.56	5.81	Fe total	0.1	0.004	0.04

- Gases disueltos: CO₂ 10.9 mg/L.

Puede deducirse que las aguas mineromedicinales del Balneario de El Raposo son hipotermales, de mineralización media y con iones predominantes bicarbonatos, cloruros, calcio y sodio.

II. AGUAS LACUSTRES DE LO PAGÁN

Determinaciones de campo.

Características organolépticas:

Olor: orgánico «sui generis».

Color: incolora.

Sabor: salino.

Determinaciones fisico-químicas:

Temperatura 20 °C.

Conductividad (a 25° C.) 93400 mS/cm⁻¹

pH 8,0

Determinaciones realizadas en el laboratorio.

Determinaciones fisico-químicas:

Residuo seco a 180° C. 72366 mg/l

Residuo seco a 110° C. 78066 mg/l

DETERMINACIONES QUIMICAS

CATIONES

	mg/L	meq/L	%meq
Sodio(Na ⁺)	23297.8	1013.45	78.38
Potasio (K ⁺)	1025.3	26.63	2.06
Litio (Li ⁺)	7.7	1.11	0.09
Calcio (Ca ⁺⁺)	391.4	19.53	1.51
Magnesio (Mg ⁺⁺)	2823.1	232.31	17.97
Estroncio(Sr ⁺⁺)	0.0	0.00	0.00
Hierro(Fe) total	0.0	0.00	0.00
TOTAL=	27545.3	1293.045	100

ANIONES

	mg/L	meq/L	%meq
Cloruro (Cl ⁻)	41474.8	1170.00	89.11
Fluoruros (F ⁻)	0.0	0.00	0.00
Bicarb. (HCO ₃ ⁻)	122.0	2.00	0.15
Carbonato(CO ₃ ⁼)	48.0	1.60	0.12
Nitratos (NO ₃ ⁻)	122.4	1.97	0.15
Sulfidatos (SH ⁻)	0.0	0.00	0.00
Sulfatos (SO ₄ ⁼)	6497.2	135.27	10.30
TOTAL	48432.1	1312.950	100

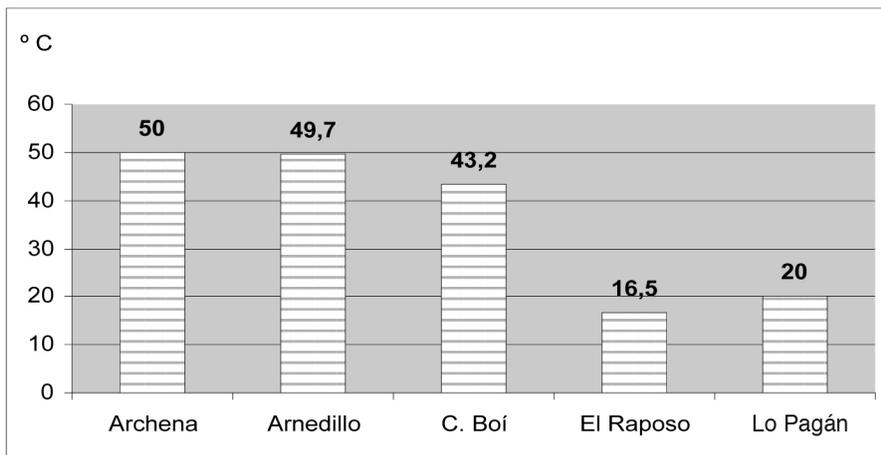
Puede deducirse que las aguas lacustres de Lo Pagán son hipotermales, de mineralización hipermarina y cloruradas sódicas.

En la búsqueda bibliográfica sólo hemos encontrado, que consideremos de interés, el estudio realizado por Antonio Arévalo y Jesús Aravio-Torre de las aguas del Mar Menor para el Instituto Español de Oceanografía que fue publicado en 1969¹⁷.

COMENTARIOS

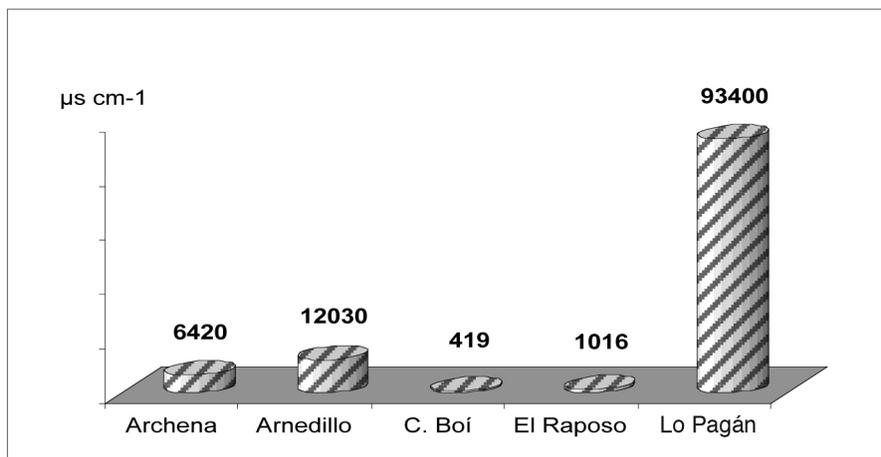
Con los datos obtenidos de la revisión bibliográfica de las aguas mineromedicinales y los resultados obtenidos del estudio del agua de Lo Pagán hemos elaborado los siguientes gráficos:

Gráfico 1. Temperatura



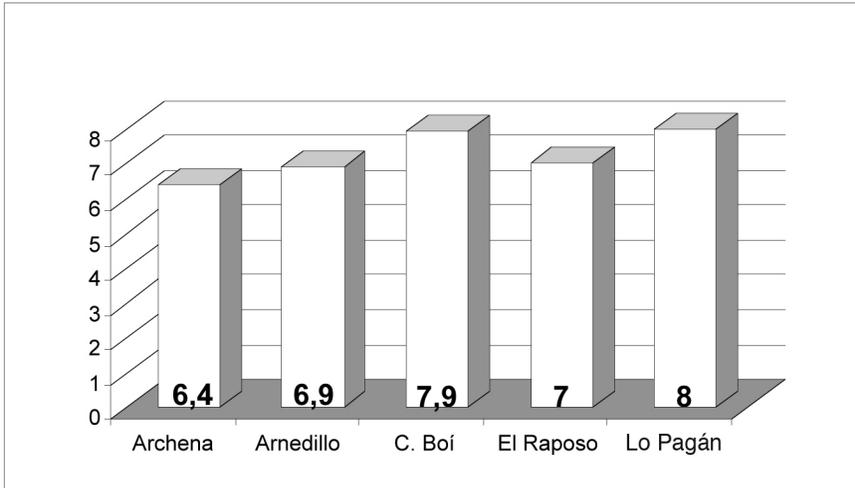
Todas las aguas estudiadas son hipertermales excepto la de El Raposo que tiene 16,5° C y Lo Pagán 20 °C.

Gráfico 2. Conductividad



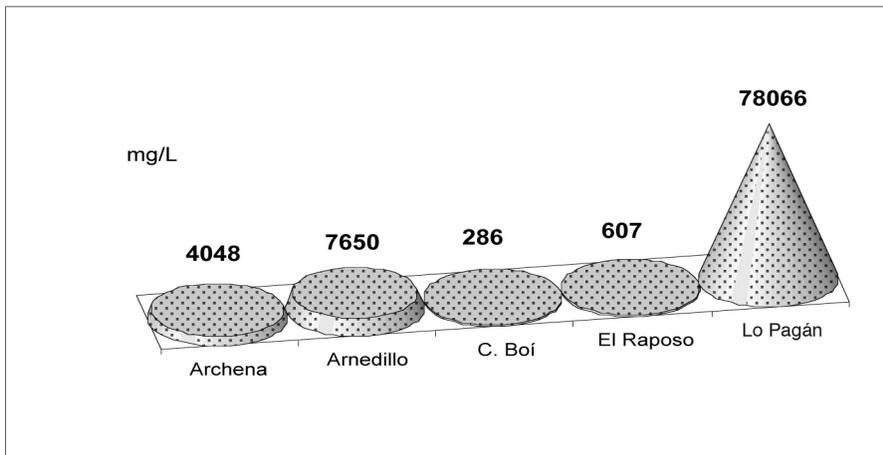
Destaca de forma importante la conductividad de Lo Pagán indicativo de su alta mineralización, seguido de la de Arnedillo y Archena.

Gráfico 3. pH



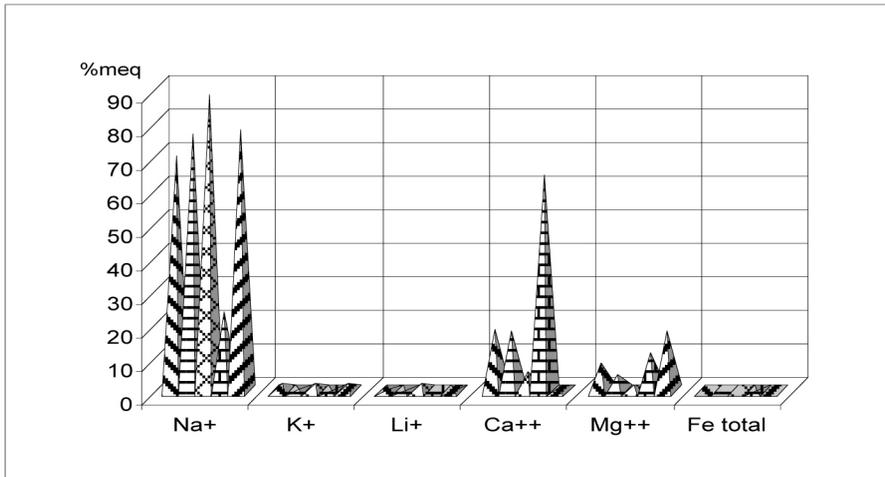
El pH es próximo a la neutralidad, siendo el mas ácido, aunque ligeramente, el del agua de Archena y el más alcalino, también ligeramente el de Lo Pagán.

Gráfico 4. Residuo seco a 110 °C



Como era de esperar a la vista del resultado de la conductividad, y siguiendo su mismo orden destaca claramente el residuo seco de Lo Pagán seguido de Arnedillo y Archena.

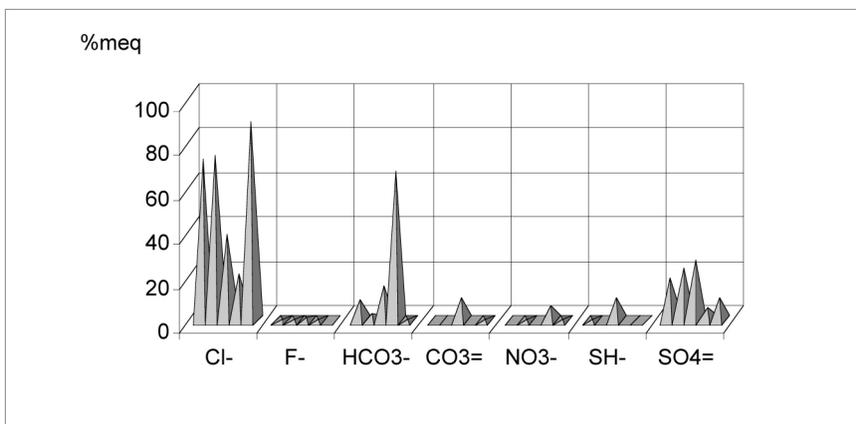
Gráfico 5. Cationes



El orden de cada grupo de aniones es Archena, Arnedillo, Caldas de Bohí, El Raposo y Lo Pagán

Entre los cationes presentes en las aguas, expresadas en % meq, destacan el **sodio** (Na^+), con el siguiente orden: Caldas de Bohí, Lo Pagán, Arnedillo, Archena y El Raposo; el **calcio** (Ca^{++}), con El Raposo, Archena, Arnedillo, Caldas de Bohí y Lo Pagán; el magnesio con Lo Pagán, El Raposo, Archena, Arnedillo y Caldas de Bohí. Todas contienen indicios de potasio y de litio excepto las de El Raposo y sólo en el agua de El Raposo se detectó indicios de Fe total.

Gráfico 6. Aniones



El orden de cada grupo de aniones es Archena, Arnedillo, Caldas de Bohí, El Raposo y Lo Pagán.

Todas estas aguas tienen **cloruros** (Cl^-) con el siguiente orden Lo Pagán, Arnedillo, Archena, Caldas de Bohí y El Raposo; **bicarbonatos** (HCO_3^-) con El Raposo, Caldas de Bohí, Archena, Arnedillo y Lo Pagán y **sulfatos** ($\text{SO}_4^{=}$), Caldas de Bohí, Arnedillo, Archena, Lo Pagán y El Raposo. Todas las aguas analizadas contienen indicios de fluoruros excepto Lopagán. Carbonatos las de Lo Pagán e indicios las de Caldas de Bohí. Nitratos las de El Raposo, e indicios Arnedillo y Lo Pagán y **sulfhidratos** (SH^-), las de Caldas de Bohí e indicios las de Archena no estando presente en las demás aguas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Armijo F, Hurtado I, Maraver F. Spanishs minerals waters. In: Maraver F, editor. Vademecum of spanihs minerals waters. Madrid: ISCIII; 2003. 41-261.
- 2 Franson MA, editor. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2002.
- 3 Horwitz W, editor. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington, 1970, pp 567
- 4 Ptaff F. Method 300.7: Disolved Sodium, Amonium, Potassium, Magnesium, and Calcium in Wet Deposition by Chemical Supressed Ion Chromatography. Cincinnati: US EPA, 1986
- 5 Armijo F. Expresión de los resultados del análisis de las aguas mineromedi-cinales. En: Armijo M, San Martín J. Curas balnearias y climáticas. Madrid: Ed. Complutense, 1994: 131-139.
- 6 Folch G, Santamaria M. Los análisis de aguas en la España de la Ilustración. Breve estudio analítico-histórico-crítico de la bibliografía española. Madrid: Ed. Complutense, 1983.
- 7 López JM. Estudios sobre el Balneario de Archena. An R Acad Nac Farm. 1986;12: 18-21.
- 8 García P, Torija ME, Orzaez MT, Plaza F. Análisis Físico-químico de las aguas minero-medicinales de Archena (Murcia). An R Acad Nac Farm. 1986;12: 33-36.
- 9 López JM. Consideraciones generales sobre el sobre el Balneario de Arnedillo. An R Acad Nac Farm. 1988;14: 19-21.
- 10 García P, Torija ME, Orzaez MT. Análisis Físico-químico de las aguas mine-romedicinales del Balneario de Arnedillo Logroño. An R Acad Nac Farm. 1988;14: 29-32.
- 11 Roca F. Historia del Santuario y Balneario de Caldas de Bohí. Seo de Urgel: Est. Tipográfico José Burés, 1912: 84-97.
- 12 López JM. Consideraciones generales sobre el sobre el Balneario de Caldas de Bohí. An R Acad Nac Farm. 1989;15: 18-21.

- 13 García P, Tenorio D, Rodríguez M. Análisis Físico-químico. An R Acad Nac Farm. 1989;15: 31-47.
- 14 Valero A. Estación Termal Caldes de Boí. Madrid: Gráficas Arias Montano SA, 1990: 37-57.
- 15 Ramos P, Navarro JM. Balneario de El Raposo. Bol Soc Esp Hidrol. Med. 1987;2 (1): 39-41.
- 16 Albasanz JL. La crenoterapia en el reumatismo [tesis]. Madrid: Universidad Complutense, 1951: 50-54.
- 17 Arévalo A, Aravio-Torre J. La salinidad de las aguas litorales.-El Mar Menor (Murcia).-Apéndice.-Tablas hidrográficas para salinidades de 47,32 a 53,10 por 1000. Madrid. Bol Inst Esp Ocean. 1969;139 May: 1-37.