

Estudio mineralógico y químico de arcillas comunes españolas para su empleo en peloterapia

E. Pozo Martín⁽¹⁾, J. A. Martín Rubí⁽¹⁾ y M. Pozo Rodríguez⁽²⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME). C/ La Cabrera, 1. 28760 Tres Cantos, Madrid.
e.pozo@igme.es, ja.martin@igme.es

(2) Dpto. Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid (UAM). 28040 Cantoblanco, Madrid.
manuel.pozo@uam.es

RESUMEN

Con el fin de evaluar su empleo en Peloterapia, se ha estudiado la composición mineralógica (total y fracción arcilla) y química de 5 muestras representativas de arcillas comunes españolas. La mineralogía de las muestras indica que se trata de arcillas con contenidos en filo-silicatos entre 53 y 74%, presentando como minerales subordinados cuarzo, calcita, dolomita, feldespatos, yeso, pirita y hematites. La esmectita es el mineral de la arcilla predominante, con la excepción de una muestra de composición exclusivamente illítica. Los resultados de los análisis químicos de elementos mayores son totalmente coherentes con la composición mineralógica identificada. Las muestras presentan unos contenidos bajos (<130 ppm, con la excepción del Ba) en elementos potencialmente tóxicos, observándose los mayores contenidos de Ba, V, Cr, Co, As, Sb y Ni en la muestra CAR. Se ha observado que las concentraciones de los elementos trazas analizados son inferiores tanto a los niveles de fitotoxicidad establecidos como a los contenidos existentes en los peloides empleados actualmente en balnearios españoles.

Palabras clave: arcillas comunes, elementos traza tóxicos, mineralogía, peloterapia

Mineralogical and chemical study of Spanish common clays with regard to their use in pelotherapy

ABSTRACT

The mineralogical (whole sample and clay fraction) and chemical compositions of 5 representative samples of Spanish common clays have been studied to evaluate their use in pelotherapy. The mineralogy of the samples revealed clays with phyllosilicate contents of between 53% and 74% and minor quantities of quartz, calcite, dolomite, feldspars, gypsum, pyrite and hematite. Smectite was the predominant clay mineral, with the exception of one sample containing only illite. The results of analyses of the major chemical elements were consistent with the mineralogical composition. The samples contained low quantities (<130 ppm, with the exception of Ba) of potentially harmful elements; the CAR sample contained the highest quantities of Ba, V, Cr, Co, As, Sb, and Ni. Nevertheless, the concentrations of trace elements in the samples analysed showed lower levels of phytotoxicity than those permitted and were also lower than those found in peloids currently used in Spanish spas.

Key words: common clays, mineralogy, pelotherapy, toxic trace elements

Introducción

La aplicación de barros o fangos con fines terapéuticos, también denominada Peloterapia, ha generado un gran interés en la Comunidad Científica Internacional, sobre todo en los últimos años. Su utilización conlleva importantes implicaciones económicas al ser una terapia en auge en las instalaciones balnearias, talasos y spas. En España las investigaciones en este campo pluridisciplinar han dado lugar a dos reuniones científicas internacionales (I y II Reunión Iberoamericana de Peloides) que se celebraron en Baiona y Lanjarón en los años 2008 y 2010, respectivamente.

La aplicación de barros terapéuticos (peloides) se considera actualmente como un método preventivo y curativo, que coadyuva en el tratamiento de enfermedades fundamentalmente del aparato locomotor, enfermedades de tipo reumático, de tipo dermatológico, enfermedades crónicas y para el uso en personas de la tercera edad que ven disminuidos los efectos asociados a las enfermedades mencionadas y, por tanto, una disminución de la dosis requerida en la administración de fármacos (Bellometti *et al.* 1997; Galzigna *et al.* 1998; Cozzi *et al.* 2007).

Se consideran peloides a las pastas compuestas por mezclas de diversos materiales finos (principalmente arcillas y/o materiales orgánicos, pero también

barros de azufre) y agua mineral medicinal, de mar o lago salado, que generalmente necesitan de un periodo de contacto entre ambas fases, denominado maduración (Figura 1). Este proceso de maduración tiene una duración variable oscilando entre dos y seis meses (Galzigna, 1996; Galzigna, 1998); aunque, en otros casos, puede incluso llegar hasta los dos años

péutica del peloide (Summa y Tateo, 1998; Cara et al. 2000; Carretero et al. 2006; Legido et al. 2007; Gámiz et al. 2009). En la actualidad todavía no existen unas normas específicas que tengan que cumplir los barros terapéuticos, aunque existen ciertas recomendaciones al respecto (Setti et al. 2004; Veniale et al. 2007).

El proceso de maduración de los peloides depende de diversos factores, entre ellos el agua y las arcillas iniciales, la agitación (continua, discontinua, en estanqueidad), temperatura, tiempo, y las condiciones de la mezcla arcilla-agua (Veniale et al. 2004, 2007; Carretero et al. 2007). Independientemente del proceso de maduración seguido, los peloides deben presentar algunas propiedades comunes que son las deseables para su aplicación en Peloterapia (Carretero y Pozo, 2007; Pozo, 2008, Carretero et al., 2010a). Las principales propiedades son las siguientes: 1-Buena plasticidad y adhesividad, necesaria para que se pueda moldear, fijar y retirar la zona de aplicación. 2-Baja abrasividad, formada por minerales de baja dureza, provocando un efecto placentero cuando se aplican, no lastimando la piel. 3-Alta capacidad de intercambio catiónico, para así poder retirar de la interfase generada (sudoración) los elementos tóxicos y nocivos; y a su vez suministrar otros elementos que sean beneficiosos para el organismo. 4-Baja tasa de enfriamiento, de manera que sean capaces de retener el calor y así prolongar su tiempo de aplicación cutánea, en los tratamientos termoterápicos. 5-Bajo contenido en elementos tóxicos o potencialmente tóxicos que puedan ser transferidos al organismo a través de la piel.

Las características descritas justifican la necesidad de realizar la maduración con materiales de grano fino arcilloso (predominio de tamaño de partícula inferior a 2 μm) o limo-arcilloso (<63 μm), ya que el tamaño de grano juega un papel importante en las reacciones de superficie responsables de las propiedades sorcitivas (absorción, adsorción), y de intercambio catiónico que llega a adquirir el peloide tras su maduración. Las arcillas, que están formadas principalmente por filosilicatos, constituyen el principal soporte mineral que origina el peloide tras su maduración, debido al pequeño tamaño y forma de sus partículas y a sus características composicionales

Las características geoquímicas del peloide resultante estarán controladas principalmente por la fase sólida empleada, así la identificación y cuantificación de elementos nocivos en las materias primas arcillosas empleadas es especialmente relevante por sus posibles consecuencias en la salud humana (Carretero et al. 2006; Carretero y Pozo, 2007; Pozo y Carretero, 2008; Pozo et al. 2009; Pozo et al. 2010b).

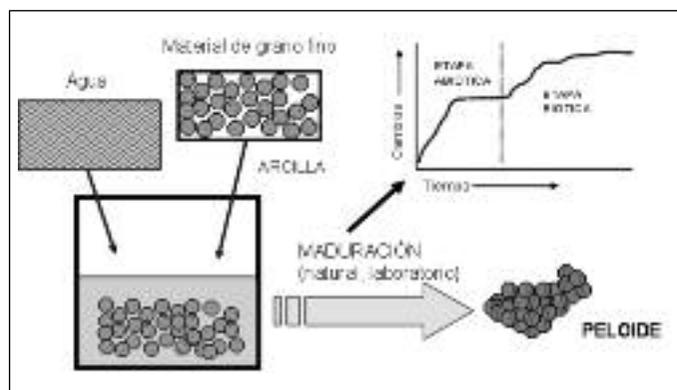


Figura 1. Esquema de elaboración de un peloide
Figure 1. Peloid preparation process

(Veniale, 2004). Durante el proceso de maduración se desarrollan diversas sustancias orgánicas, consecuencia de la actividad biológica de la flora y de los microorganismos presentes. Las características descritas podrían coincidir con las de un sedimento depositado en un medio actual, donde el material arcilloso está en contacto con un agua de mayor o menor mineralización, y en donde se desarrollan compuestos orgánicos como resultado de la actividad biológica, sin embargo en el peloide el carácter diferencial se lo confieren sus propiedades terapéuticas.

Aunque los peloides pueden ser naturales (Ej. fangos del Mar Muerto), lo más frecuente es que su elaboración sea artificial, optimizándose las cualidades necesarias para que ejerzan mejor su función, como pueden ser la composición de la fase líquida y sólida, su adecuada proporción y el procedimiento de maduración. Además es importante una granulometría adecuada para obtener buenas propiedades reológicas y de adsorción, untuosidad y suavidad, y especialmente un comportamiento térmico adecuado. Finalmente el contenido microbiológico y su tipo junto al contenido en elementos traza en el peloide son factores a tener en cuenta. Lo que se pretende es la búsqueda o potenciación de propiedades físicas y físico-químicas, que complementen la acción tera-

Aunque es posible que la mayoría de los elementos mencionados no se encuentren en fases minerales biodisponibles, existe la posibilidad de que pudieran ser liberados durante la aplicación del peloide y, unidos a la posible formación de compuestos orgánicos durante la fase de maduración, formar compuestos órgano-metálicos que penetren más fácilmente en el organismo. Se hace pues necesario un control riguroso de la geodisponibilidad de elementos traza potencialmente tóxicos en los materiales empleados cuando se diseña la preparación de peloides. Como se ha visto previamente, en la elaboración de un peloide el componente principal, donde pueden acumularse los elementos anteriormente mencionados, es en la fase sólida, es decir en los minerales constituyentes de las arcillas o arcillas limosas.

España es rica en arcillas, tanto comunes como especiales, que potencialmente pueden ser empleadas para la elaboración de peloides, lo que las puede aportar un valor añadido de interés económico (Pozo *et al.* 2010a).

Considerando la problemática expuesta, el objetivo principal de este estudio es la caracterización mineralógica y química de arcillas comunes españolas, identificando y cuantificando los elementos traza que se consideran potencialmente peligrosos (tóxicos) con el fin de establecer su geodisponibilidad, la repercusión real en la salud humana dependerá de si los elementos geodisponibles son también biodisponibles, aspecto éste último que quedaría fuera de los objetivos de este trabajo.



Figura 3. Mapa de España con localización de las muestras estudiadas

Figure 3. Map of Spain showing the sites from which the samples derived

Materiales y metodología analítica

Se han estudiado 5 muestras de arcillas españolas representativas de arcillas comunes (Figura 3). Como arcillas comunes se consideran aquellas constituidas por varios minerales de la arcilla y con proporción variable de otras fases minerales, y que por lo tanto no se las puede considerar como arcillas especiales (prácticamente monominerales). Las muestras fueron suministradas por la empresas: MYTA S.A. (ORE) e INNOVARCILLA S.A. (BAI-1, BAI-2, BAI-3 y CAR). En la tabla 1 se recoge las siglas de las muestras, procedencia, tipo de arcilla y color Munsell en seco.

El estudio mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X (DRX), tanto en la muestra total como en la fracción arcilla. Para el estudio de la fracción arcillosa ($<2 \mu\text{m}$), se han analizado los agregados orientados secados al aire y tratados con etilenglicol y térmicamente (550°C) en todas las muestras. Se ha medido también la reflexión (060) que indica la presencia de filosilicatos di o trioctaédricos. Los valores FWHM indican la anchura del pico a la mitad de la altura (agudeza) lo que está relacionado con el ordenamiento (cristalinidad) de la fase mineral. El tamaño de cristalito (dominio coherente de difracción) se ha determinado aplicando la ecuación de Scherrer. El difractómetro utilizado ha sido un PANalytical X-Pert Pro de tubo de cobre de foco fino ($1,5405 \text{ \AA}$). El software utilizado ha sido el X-Pert Highscore de PANalytical y la base de datos ICDD Set 1-47 (International Center for Diffraction Data). La cuantificación se ha realizado mediante el método de los poderes reflectantes, empleándose los valores propuestos por Schultz (1964), Barahona (1974) y Martín Pozas (1978).

El análisis químico de elementos mayores (mediante preparación de perlas) y trazas (mediante preparación de pastillas) se ha realizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX). El equipo utilizado ha sido un espectrómetro MagiX de PANalytical, con un tubo de Rh y software SuperQ. El Na_2O se ha determinado por absorción atómica y la pérdida por calcinación calentando a 950°C . La tabla 2 muestra los elementos analizados y sus límites de detección.

Resultados y discusión

Mineralogía y geoquímica de elementos mayores

La tabla 3 muestra la mineralogía y cuantificación de las arcillas comunes analizadas en porcentaje de mineral presente. En la tabla 4 la fracción arcilla está recalculada al porcentaje de los filosilicatos incluyen-

Muestra	Procedencia	Tipo de Arcilla	Color Munsell
ORE	Orera	Común	5YR 6/1 (Gris)
BAI-1	Bailén	Común	5Y 6/1 (Gris claro)
BAI-2	Bailén	Común	5Y 8/1 (Gris amarillento)
BAI-3	Bailén	Común	10YR 5/4 (Marrón amarillento)
CAR	Carboneros	Común	10R 5/4 (Marrón rojizo)

Tabla 1. Características de las muestras y procedencia
 Table 1. Characteristics of the samples and their sources

Elemento	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ba	Pb	Th	U	Mo
L.D. (ppm)	2,73	1,50	2,41	1,01	1,35	0,55	2,68	8,41	1,12	1,50	1,20	0,39

Tabla 2. Elementos analizados en las muestras por diferentes técnicas y sus límites de detección
 Table 2. Elements found in the samples by various techniques, together with their detection limits

Muestras	Filosilicatos	Q	Ca	Do	Plag	Fk	Otros
ORE	74	5	3	17	1		
BAI-1	54	21	12	4	4	2	Yeso 1, Pirita 2
BAI-2	58	9	26	5	2		
BAI-3	53	20	17	4	4	2	
CAR	71	10	1	7	2	3	Hematites 6

Leyenda: Q = Cuarzo; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Plag = Plagioclasa; Fk = Feldespato Potásico

Tabla 3. Mineralogía de la muestra total (en %)
 Table 3. Mineralogy of the whole sample (%)

do: el valor del espaciado d(060), el valor FWHM y tamaño de cristalito (Scherrer) de illita y esmectita, y la relación (Al/Mg+Fe) de la illita. Por su parte, la tabla 5 muestra los resultados de los análisis químicos obtenidos por fluorescencia de rayos X de las muestras estudiadas. Las muestras CAR y ORE representan los dos extremos composicionales por el contenido en esmectitas.

Muestra ORE. El análisis de la muestra total indica un contenido en filosilicatos de un 74%. Como mine-

rales accesorios, presenta un 17% de dolomita, 3% de calcita, 5% de cuarzo e indicios de plagioclasa (Figura 4). La fracción arcilla presenta un 79% de esmectita, 17% de illita y 4% de caolinita. En el caso de la esmectita, se ha encontrado un valor de FWHM de 2,051° 2θ con un tamaño de cristalito de 4 nm, mientras que para la illita el FWHM tiene un valor de 0,344° 2θ y un tamaño de cristalito de 26 nm. El valor d(060) de los filosilicatos en el diagrama de polvo total es de 1,503 Å, indicando presencia de filosilicatos dioctaédricos.

Muestras	% Filo	Em	Ill	K	d(060) (Å)	Al/(Mg+Fe)	FWHM Em	FWHM Ill	Tamaño de cristalito (Em)	Tamaño de cristalito (Ill)
ORE	74	58	13	3	1,5028	0,493	2,051°	0,344°	4 nm	26 nm
BAI-1	54	28	22	4	1,5003	0,438	2,335°	0,248°	6 nm	36 nm
BAI-2	58	42	13	3	1,4978	0,566	1,722°	1,342°	6 nm	14 nm
BAI-3	53	27	25	1	1,5040	0,416	1,441°	0,658°	6 nm	10 nm
CAR	71	0	69	2	1,5027	0,451	0	0,442°	0	20 nm

Leyenda: Filo-Filosilicatos; Em - Esmectita; K- caolinita; Ill - illita

Tabla 4. Mineralogía de la fracción arcilla
Table 4. Mineralogy of the clay fraction

MUESTRA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%TiO ₂	%MnO	%K ₂ O	%MgO	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%PPC
ORE	41,43	9,57	3,34	8,03	0,45	0,07	2,51	14,21	0,28	0,18	19,93
BAI-1	54,95	12,20	4,49	9,62	0,70	0,02	2,83	1,81	0,06	0,58	12,74
BAI-2	41,40	9,30	3,81	19,33	0,46	0,03	1,72	2,29	0,09	0,31	21,26
BAI-3	55,03	8,94	3,74	13,15	0,56	0,02	2,39	1,61	0,07	0,51	13,98
CAR	53,66	18,22	7,71	2,49	0,84	0,10	5,68	3,09	0,11	0,26	7,84

Tabla 5. Análisis químico de elementos mayoritarios obtenidos por FRX
Table 5. Chemical analysis of major elements obtained by XRF

El análisis de elementos mayoritarios para la muestra ORE indica que el elemento en mayor contenido es el SiO₂ con un 41,43%, también destaca un 14,21% de MgO y un 9,57% de Al₂O₃. El predominio de filosilicatos y la presencia de dolomita justifican estos análisis.

Muestra BAI-1. El análisis de la muestra total indica que el contenido en filosilicatos es de 54%. Como minerales subordinados se encuentran el cuarzo (22%) y calcita (12%). En porcentajes próximos al 5% se ha identificado plagioclasa y dolomita, y en indicios feldespato potásico, yeso y pirita. La fracción arcilla presenta un 52% de esmectita, 41% de illita y 7% de caolinita. Para la esmectita el valor FWHM es de 2,335° 2θ con un tamaño de cristalito de 6 nm y el valor FWHM de la illita es de 0,248° 2θ con un tamaño de cristalito de 36 nm. El valor d(060) encontrado en el diagrama de polvo es de 1,500 Å indicando el carácter dioctaédrico de los filosilicatos. En el análisis de elementos mayoritarios se pone de manifiesto que el SiO₂ es el más abundante en la muestra con un 54,95% debido a la presencia de filosilicatos y cuarzo. El contenido en Al₂O₃ es de 12,20% y de Fe₂O₃ un

4,49%, éste último debido en parte a la presencia de pirita en la muestra. El contenido en CaO es del 9,62% justificable por la existencia de calcita y yeso en el material arcilloso.

Muestra BAI-2. La muestra BAI-2 tiene un 58% de filosilicatos. Como minerales subordinados presenta calcita (26%), cuarzo (9%), dolomita (5%) y plagioclasa (2%). La fracción arcilla muestra un 73% de esmectita, 22% de illita y 5% de caolinita. El valor FWHM de la esmectita en la muestra es de 1,722° 2θ con un tamaño de cristalito de 6 nm, mientras que la illita presenta un FWHM de 1,342° 2θ y 14 nm de tamaño de cristalito. El valor de d(060) de los filosilicatos es de 1.497 Å, que indica carácter dioctaédrico. El análisis químico indica que el elemento mayoritario presente en la muestra es el Si (41,40% de SiO₂) debido a la presencia de filosilicatos y cuarzo. El contenido de CaO es de un 19,33% debido a la presencia de calcita. Destaca el 21,26% de pérdida por calcinación (el más alto de las arcillas comunes estudiadas) que se debe a la presencia de materia orgánica (TOC = 0,90%) y a ser la muestra con mayor contenido en carbonatos.

Muestra BAI-3. El contenido en filosilicatos en BAI-

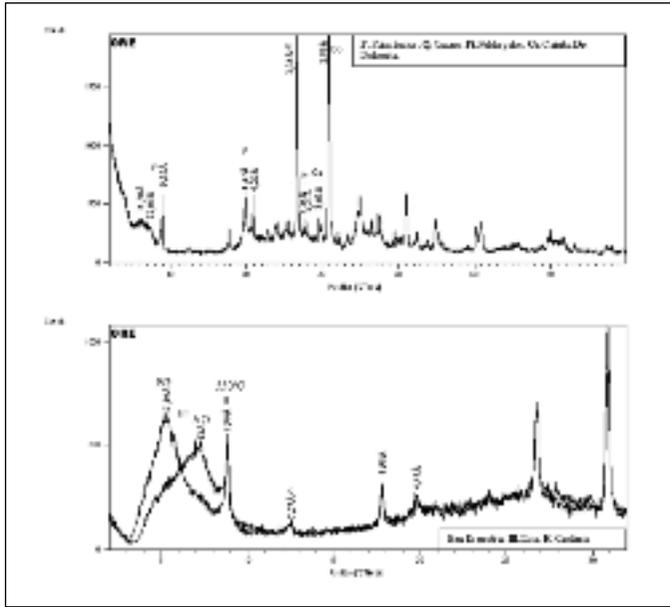


Figura 4. Diagramas de rayos X de la muestra total y fracción arcilla de ORE (Leyenda. EG: Agregado orientado con tratamiento por etilenglicol; AO: Agregado Orientado al aire; 550°C: Agregado orientado con tratamiento térmico a 550°C)

Figure 4. XRD patterns of the whole sample and clay fraction of the ORE sample. (Legend: EG: oriented aggregate treated with ethylene glycol; AO; air-dried oriented aggregate; 550°C: oriented aggregate treated at 550°C)

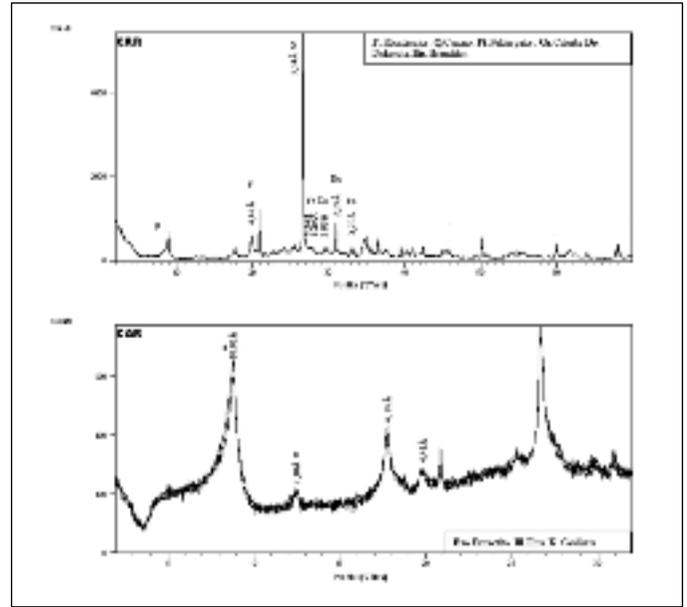


Figura 5. Diagramas de rayos X de la muestra total y de la fracción arcilla de CAR

Figure 5. XRD patterns of the whole sample and clay fraction of the CAR sample

3 es del 53%. Entre los minerales acompañantes se han identificado cuarzo (20%), calcita (17%), dolomita (4%), plagioclasa (4%) y feldespato potásico (2%). La fracción arcilla está constituida por 51% de esmectita, 47% de illita y 2% de caolinita. El valor FWHM de la esmectita presente es de $1,441^\circ 2\theta$ con un tamaño de cristalito de 6 nm mientras que la illita presenta un FWHM de $0,658^\circ 2\theta$ con un tamaño de cristalito de 10 nm. El valor de la reflexión $d(060)$ a $1,504 \text{ \AA}$ indica que los filosilicatos son dioctaédricos. El análisis indica que el SiO_2 es el elemento más abundante con un 55,03%, el contenido más alto en SiO_2 de todas las arcillas comunes. Esto se debe a la presencia de cuarzo y feldespatos además de los filosilicatos (esmectita e illita). El contenido de CaO es del 13,15% debido principalmente a la presencia de calcita y plagioclasa.

Muestra CAR. La muestra total presenta un 71% de filosilicatos. Subordinados se han reconocido cuarzo (10%), dolomita (7%), feldespato potásico (3%), plagioclasa (2%), calcita (1%) y hematites (6%), mineral este último responsable del color rojizo de la muestra (Figura 5). La fracción arcilla esta formada por illita (97%) y caolinita (3%). La illita presenta un FWHM de $0,442^\circ 2\theta$ y un tamaño de cristalito de 20 nm. El pico $d(060)$ correspondiente a los filosilicatos en el diagrama

de polvo total tiene un valor de $1,503 \text{ \AA}$ indicando carácter dioctaédrico. El análisis químico de elementos mayoritarios de la muestra CAR, indica que el contenido mayoritario es el de SiO_2 (53,66%) debido a la presencia de filosilicatos, cuarzo y feldespatos. El contenido de Al_2O_3 (18,22%) se justifica por los feldespatos y los filosilicatos. Esta muestra presenta el mayor contenido en K_2O de las muestras estudiadas (5,68%) debido al elevado contenido en illita y a la existencia de feldespato potásico. Destaca también el contenido de Fe_2O_3 (7,71%) debido a la presencia de hematites.

De forma gráfica los resultados obtenidos en el estudio mineralógico de las muestras se recogen en la figura 6. El mayor contenido en filosilicatos de todas las muestras ensayadas se alcanza en ORE y CAR (>70%) mientras que BAI-1 presenta el menor contenido (53%). La presencia de minerales accesorios en estas muestras es inferior al 30%. Destaca el contenido en cuarzo de la muestra BAI-1 y BAI-3, por encima del resto de las arcillas comunes. La presencia de calcita en las muestras se aprecia sobre todo en la muestra BAI-2, así como de dolomita en la muestra ORE. En cuanto a los feldespatos, ninguna arcilla común presenta contenidos superiores al 10%. Comparativamente, puede observarse que la muestra que mayor contenido esmectítico presenta es ORE, seguida de BAI-2, siendo, lógicamente, las muestras

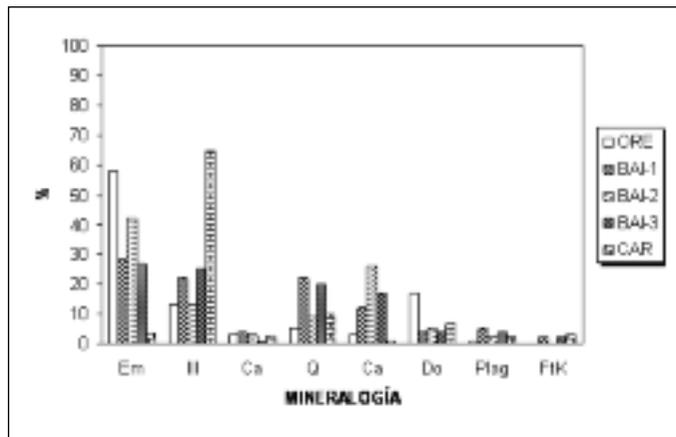


Figura 6. Mineralogía de las arcillas analizadas. (Leyenda: Em = Esmectita; Ill = Illita; Ca = Calcita; Q = Cuarzo; Do = Dolomita; Plag = Plagioclasa; FtK = Feldespato Potásico)
 Figure 6. Mineralogy of the clay samples.
 Legend: Em = Smectite; Ill = Illite; Ca = Calcite; Q = Quartz; Do = Dolomite; Plag = Plagioclase; FtK = Potassium Feldspar

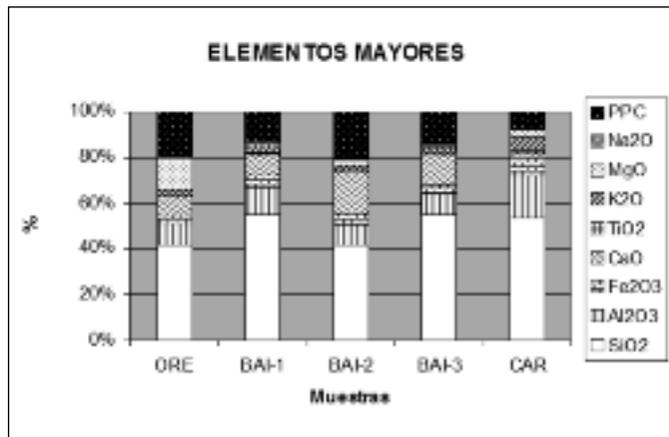


Figura 7. Elementos mayoritarios de las muestras
 Figure 7. Major elements in the samples

que presentan un menor contenido en illita. La arcilla CAR, por su parte, es la más rica en illita alcanzando el 65% de la muestra total.

Los valores de FWHM de la esmectita para las muestras ORE y BAI-1 se sitúan por encima de $2^{\circ} 2\theta$ mientras que las de BAI-2, BAI-3 se encuentran entre $1,3$ y $1,8^{\circ} 2\theta$, indicando mayor agudeza de los picos de estas últimas lo que indica un mejor ordenamiento. De la misma manera, los valores FWHM de la illita son superiores en las muestras BAI-2 y BAI-3 ($<0,6^{\circ} 2\theta$) que en el resto. Todas las muestras presentan valores muy similares de relación Al/Fe+Mg, oscilando entre 0,41 y 0,56, lo que indica composición moscovítica (Esquevin, 1969).

De forma similar la figura 7 recoge de forma sintética los resultados del análisis químico de elementos mayores para las arcillas comunes analizadas. Si se examinan los resultados en su conjunto, se observa que los contenidos en SiO_2 se encuentran entre 41% y 55%. BAI-1 y CAR presentan contenidos de Al_2O_3 del 12,20% y 18,22% respectivamente mientras que el resto de arcillas comunes presentan valores inferiores al 10%. Estas diferencias en el caso de CAR y BAI-1 se deben al mayor contenido en filosilicatos y la presencia de feldespatos. Destaca el contenido de MgO en ORE con un 14,2% mientras que en el resto de arcillas comunes los valores son inferiores al 5%, debido principalmente al porcentaje de filosilicatos y dolomita. Los mayores valores de CaO superan el 12% en BAI-2 y BAI-3 debido al contenido de calcita, en otras muestras como en CAR la fuente de calcio es

la plagioclasa. Los mayores contenidos de Fe_2O_3 y K_2O en CAR se relacionan con la presencia de hematites, feldespato potásico y el elevado contenido en minerales micáceos.

Geoquímica de elementos traza

La tabla 6 muestra el contenido en elementos traza de las arcillas comunes estudiadas. Los elementos señalados en negrita son considerados elementos traza nocivos mientras que el resto son potencialmente tóxicos si llegan a una concentración determinada (Repetto et al., 2000).

En la muestra ORE el elemento traza de mayor concentración es el Ba con 330,8 ppm. Los elementos As y Sb se presentan en una concentración inferior a 3 ppm, mientras que el Pb alcanza 7,6 ppm. El U presente es de 3,2 ppm. Analizando los elementos potencialmente tóxicos, el que se presenta en mayor concentración es el V con 53,6 ppm. Los elementos Cr y Zn se encuentran cercanos a 41 ppm; Co, Ni y Cu se presentan en concentraciones menores a 16 ppm y la presencia de Mo es de tan solo 1 ppm.

También en la muestra BAI-1 el Ba es el elemento traza de mayor concentración (329,4 ppm). El Pb tiene un contenido de 15,4 ppm y el As alcanza 8 ppm. El resto de elementos traza nocivos se presentan en contenidos inferiores a 4 ppm. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, el V es el elemento presente con mayor concentración (80,1 ppm). El Cr presente es de 76,7 ppm y el Zn de 63,7 ppm. El resto de elementos potencialmente tóxicos aparecen en concentraciones inferiores a 35 ppm.

MUESTRA	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U
ORE	53,60	41,50	12,60	15,10	13,20	41,90	2,68	1,00	330,80	2,37	7,60	3,20
BAI-1	80,10	76,70	8,50	33,80	17,80	63,70	8,00	1,30	329,40	3,30	15,40	3,30
BAI-2	85,30	69,10	9,10	35,50	23,70	62,0	2,68	2,00	230,50	2,37	11,30	4,00
BAI-3	60,30	72,60	6,30	30,10	14,80	57,50	5,50	1,60	342,10	2,37	10,00	1,80
CAR	130,10	91,10	14,90	40,50	16,40	54,20	21,50	1,40	525,80	3,40	14,90	2,50

(En negrilla los elementos nocivos y las concentraciones máximas de cada elemento encontradas) (In bold, nocive elements and element maximum concentrations found)

Tabla 6. Análisis químico de elementos trazas (ppm)
 Table 6. Chemical analysis of trace elements

Como en las muestras previas, en BAI-2 el elemento traza de mayor concentración es el Ba con 230,5 ppm. El resto de elementos nocivos aparecen en concentraciones inferiores a 15 ppm. Los elementos traza potencialmente tóxicos presentan una concentración inferior a 90 ppm, donde destacan el contenido en V, Zn y Cr, con 85,3 ppm, 62 ppm y 69,1 ppm, respectivamente. Ni, Co y Cu se encuentran por debajo de los 40 ppm.

Los elementos traza nocivos presentes en la muestra BAI-3 se encuentran por debajo de 12 ppm exceptuando al Ba que aparece en una concentración de 342,1 ppm. En relación a los elementos traza potencialmente tóxicos, el Cr es el elemento de mayor concentración con 72,6 ppm. El V y Zn presentes tienen una concentración de 60,3 y 57,5 ppm, respectivamente. El resto de elementos potencialmente tóxicos aparecen en concentraciones inferiores a 30 ppm.

La muestra CAR tiene como elemento traza nocivo mayoritario al Ba con un contenido de 525,8 ppm. El As presente es de 21,5 ppm y el resto de elementos nocivos aparecen en concentraciones inferiores a 15 ppm. Dentro de los elementos traza potencialmente tóxicos el V presenta el mayor contenido con 130,1 ppm. El contenido de Cr es de 91,1 ppm y el Zn tiene una concentración de 54,2 ppm. El contenido en Ni es de 40,1 ppm y el del resto de elementos se encuentra por debajo de 20 ppm.

Los resultados obtenidos para elementos traza de las arcillas comunes se recogen en la figura 8. Entre los elementos traza nocivos el Ba es el elemento traza con mayor concentración en todas las muestras ensayadas, siendo CAR la que presenta el mayor contenido (525,80 ppm). También es esta muestra la que presenta los mayores contenidos en As (28,10 ppm) y Sb (3,40 ppm). La muestra BAI-1 es la que presenta mayor contenido en Pb (15,40 ppm), mientras que

ORE presenta el mínimo (7,60 ppm). Con respecto al U la muestra BAI-2 presenta la mayor concentración de todas las muestras analizadas (4 ppm) mientras que el resto presentan contenidos inferiores a 3,5 ppm. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, el V es el elemento que alcanza la mayor concentración (130,10 ppm) en la muestra CAR. También CAR presenta las mayores concentraciones en Cr, Ni y Co. El Mo se presenta en todas las muestras en contenidos inferiores a 2 ppm. BAI-2 presenta el mayor contenido en Cu (23,7 ppm) y BAI-1 alcanza el máximo en Zn (63,7 ppm).

El concepto de disponibilidad de metales de materiales naturales, referido como geodisponibilidad (Smith *et al.*, 1999), se define como la porción de elementos químicos o contenido total en un compuesto de un material terrestre que puede ser liberado a la biosfera de manera superficial o cuasi-superficial a través de procesos mecánicos, químicos o biológicos. La geodisponibilidad de un elemento químico o de un compuesto está referida a la susceptibilidad y disponibilidad de sus fases minerales presentes a las reacciones de alteración y erosión. La tabla 7 muestra la concentración máxima aceptable y el nivel de toxicidad en ppm de elementos traza en suelos (BOE. 262 (1990), Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003)). De acuerdo con esta tabla, concentraciones que se encuentren dentro del rango de concentración máxima aceptable, no implican niveles de toxicidad que no sean tolerados por el ser humano. No obstante, si se supera el valor umbral de toxicidad, dichos elementos pueden ser peligrosos para el ser humano en función de su biodisponibilidad. Mediante estos niveles puede identificarse si un material es o no potencialmente peligroso en su ingestión o incluso en su empleo tópico, como es el caso de los peloides.

Todos los materiales ensayados presentan valores

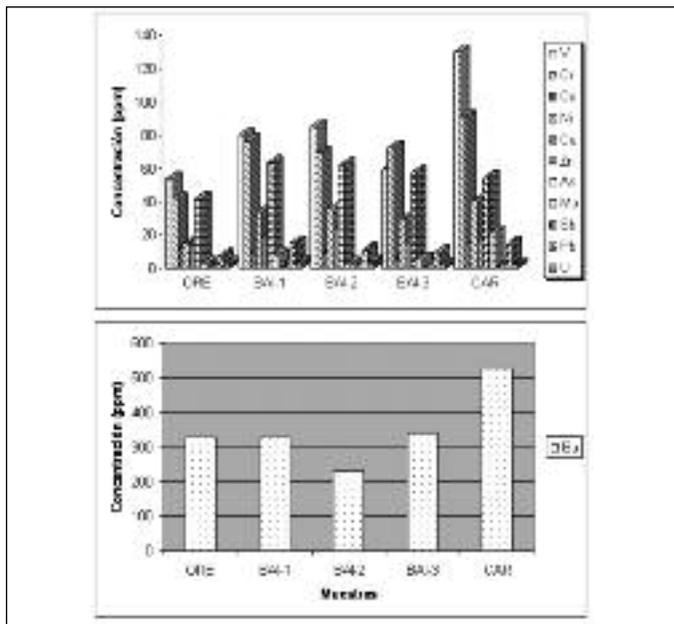


Figura 8. Elementos traza de las muestras
 Figure 8. Trace elements in the samples

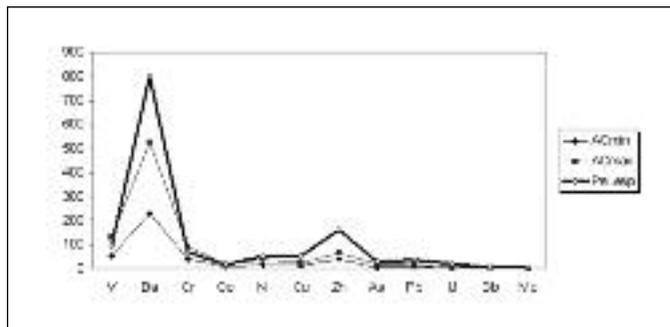


Figura 9. Comparación de los elementos traza de las muestras (ppm) con los contenidos de los peloides
 Figure 9. Comparison of the trace elements in the common-clay samples with those in the peloids (ppm)

inferiores a los niveles de toxicidad enmarcados en la tabla 7, donde destaca como arcilla con mayor contenido elementos traza la muestra CAR. Por tanto puede decirse que los materiales son aptos para la peloterapia

Considerando los contenidos máximos en elemen-

tos traza determinados en los peloides que se están utilizando en la actualidad en España (Pozo et al., 2009, 2010), se ha realizado una comparación de concentraciones máximas y mínimas presentes en las arcillas comunes estudiadas (Figura 9). Es destacable el hecho de que excepto V y Cr que son ligeramente mayores, ningún otro elemento traza de los analizados supera las concentraciones de los elementos traza de los peloides españoles, lo que indica que estas arcillas serían, desde el punto de vista químico, aptas para su maduración con aguas minerales o marinas, y por lo tanto, de posible aplicación en Peloterapia. La inocuidad de los peloides españoles utilizados como referencia ha sido puesta de mani-

Elemento	Concentración Máxima Aceptable (ppm)	Toxicidad (ppm)
As	15-50	50
Co	(20-50)*	
Cr	50-150	500
Cu	(50-210)*	100-200**
Ni	(30-112)*	50-200**
Pb	(50-500)*	100-1000**
Zn	(150-450)*	300-600**

*En función del pH del suelo, ** En función del país considerado
 [* Depending on soil pH,** Depending on considered country]

Tabla 7. Valores de fitotoxicidad de elementos traza [Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003)]
 Table 7. Phytotoxicity values of trace elements [Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003)]

fiesto recientemente por Carretero et al. (2010b), en ensayos con sudor sintético.

Conclusiones

- Las arcillas comunes presentan diversos contenidos en filosilicatos dioctaédricos que varían desde el 53% hasta el 74%. Dentro de estos contenidos los filosilicatos más habituales son la esmectita y la illita, aunque todos presentan pequeños contenidos en caolinita (1-4%). La esmectita es el filosilicato principal (27-58%), exceptuando CAR donde lo es la illita (65%). Entre los minerales asociados se han identificado cuarzo, calcita, dolomita, plagioclasa, feldespato potásico, yeso, pirita y hematites. Las características mineralógicas se relacionan con el carácter detrítico de las mismas siendo predominantes los minerales heredados.
- La arcilla común que presenta los contenidos más altos en los elementos traza analizados es CAR, con contenidos en V, Cr, Co, Ni, As, Ba y Sb superiores al resto de las muestras. Sólo el contenido de Cu, Mo y U es superior en BAI-2, y el Zn y Pb en BAI-1. Entre los elementos traza destaca el Ba con valores que oscilan entre 235 y 526 ppm. De las arcillas comunes analizadas, la muestra ORE es la que presenta en su composición el más bajo contenido de los elementos traza analizados.
- Si se comparan globalmente la geodisponibilidad potencial de los elementos traza analizados con los de los peloides que se están utilizando en la actualidad en España, se puede concluir que las arcillas estudiadas presentan un bajo contenido en elementos traza nocivos o potencialmente tóxicos, siendo inicialmente aptas para la preparación de peloides.

Referencias

Barahona, E. 1974. *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 398 págs.

Bellometti, S., Cecchetti, M., Galzigna, L. 1997. Mud-pack therapy on osteoarthritis. Changes in serum levels of chondrocyte markers. *Clin. Chim. Acta*, 268, 101-106.

Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M. 2000. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Applied Clay Science*, 16, 117-124.

Carretero, M.I., Gomes, C., Tateo, F. 2006. Clays and human health. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 717-741.

Carretero, M.I. y Pozo, M. 2007. *Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente*. Thomson, Madrid. 406 páginas.

Carretero, M.I., Pozo, M., Pozo, E., Parrales, I.G., Armijo, F., Maraver, F. 2010a. Caracterización física y físico-química de peloides españoles. Estudio de su variabilidad. *Macla*, 13, 61-62.

Carretero, M.I., Pozo, M., Martín-Rubí, J.A., Pozo, E., Maraver, F. 2010b. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in spanish spas. *Applied Clay Science*, 48, 506-515.

Carretero, M.I., Pozo M., Sánchez, C. J., García, F.J., Medina, J.A., Bernabé, J.M. 2007. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 36, 161-173.

Cozzi, F., Podswiadek, M., Cardinale, G., Oliviero, F., Dani, F., Sfriso, P., Punzi, L. 2007. *Mud-bath treatment in spondylitis associated with antiinflammatory bowel disease – a pilot randomised trial*. *Jt. Bone Spine* 74, pp 436-439.

Esquevin, J. 1969. *Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité*. *Bull. Centre. Rech. Pau. S.N.P.A.*, 3: 147-154.

Galán, E. 2003. Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: Emilio Galán Huertos (editor). *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, 267-286.

Galzigna, L., Ceschi-Berrini, C., Moschin, E., Tolomio, C. 1998. *Thermal mud-pack as an anti-inflammatory treatment*. *Biomed & Pharmacother*, 52, pp 408-409. Elsevier

Galzigna, L., Moretto, C., Lalli, A. 1996. *Physical and biochemical changes of thermal mud after maturation*. *Biomed & Pharmacother*, 50, pp 306-308. Elsevier

Gámiz, E., Martín-García, J.M., Fernández-González, M.V., Delgado, G., Delgado, R. 2009. *Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids*. *Applied Clay Science* 46, pp 117-123.

Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton. 365 p.

Legido, J.L., Medina, C., Mourelle, M.L., Carretero, M.I., Pozo, M. 2007. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, 36, 148-160.

Martín Pozas, J.M. 1978. *Análisis cuantitativo de fases cristalinas por D.R.*. III Seminario sobre: *Difracción por muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer*. Instituto de Ciencias de la Educación. Universidad de Valladolid. 10/13 de Abril de 1978. Ed. José A. de Saja.

Pozo, M. 2008. Propiedades físicas y físico-químicas de las arcillas de interés en centros termales. En: J.L. Legido y M.L. Mourelle (eds.), *Investigaciones en el ámbito iberoamericano sobre peloides termales*. Universidade de Vigo, Servizo de Publicacións. Congresos 58. 308 pp. ISBN. 978-84-8158-385-4. pp. 61-94

Pozo, M., Carretero, M.I. 2008. Recursos minerales y salud. *Revista Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*. Monográfico recursos geológicos. Vol. 16 (3), 262-275.

Pozo, M., Carretero, M.I., Maraver, F., Pozo, E., Medina, J.A. 2009. *Study of potential availability of trace elements from compositionally different therapeutic muds used in spas*. *Book of Abstracts. International Symposium on*

- Mineralogy, Environment and Health*. Champs-sur-Marne, pp.32-33.
- Pozo, M., Pozo, E., Martín Rubí, J.A. 2010a. Caracterización de arcillas españolas para su empleo en la elaboración de peloides termales. En: *Libro de Actas del Iº Congreso Nacional de Minerales Industriales*. 169-174. (Fueyo editores).
- Pozo, M., Carretero, M.I., Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Maraver, F. 2010b. Caracterización mineralógica y química de peloides españoles y argentinos. Evaluación de elementos traza potencialmente tóxicos. *Libro de resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides*, págs. 37-38.
- Repetto, R., Repetto, G. 2000. Metales. En: E. Mencías Rodríguez y L.M. Mayero Franco (editores). *Manual de Toxicología Básica*. 619-647.
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale. *Geological Survey Professional Paper* 391-C. 31 p.
- Setti, M., López-Galindo, A., Fenoll-Hach Alí, P., Viseras, C., Veniale, F. 2004. Healing Clays: need of certification for suitable uses. *8th Congress of Applied Mineralogy*, Aguas de Lindoia (Sao Paulo, Brazil), p.54. Abstract.
- Smith, K. S., Huyck, H.L.O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. En: Plumlee, G.S., y Logsdon, M.J. (editores). *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Society of Economic Geologists*, Reviews in Economic Geology, v.6A, 29-70.
- Soria, M.L., Repetto, G., Repetto, M. 1995. *Revisión general de la toxicología de los metales*. En: M. Repetto (editor). *Toxicología Avanzada*. Díaz de los Santos, Madrid.
- Summa, V., Tateo, F. 1998. The use of pelitic raw materials in thermal centres: mineralogy, geochemistry, grain size and leaching test: examples from the Lucania area (southern Italy). *Applied Clay Science*, 12, 403-417.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcagiu G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., Tessier, D. 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maturation" by different mineral waters. *Applied Clay Science*, 25, 135-148.
- Veniale, F., Bettero, Jobstraibizer, A., Setti, M. 2007. Thermal muds: Perspectives of innovations. *Applied Clay Science*. 36, 141-147.

Recibido: noviembre 2010

Revisado: diciembre 2010

Aceptado: mayo 2011

Publicado: julio 2011