

Caracterización de bentonitas, arcillas fibrosas y arcillas caoliníferas 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

Se ha realizado el estudio mineralógico y químico de una selección de arcillas especiales españolas (bentonitas, arcillas fibrosas y caolín). La mineralogía de las muestras indica que están constituidas principalmente por filosilicatos (78 %-99 %) destacando la existencia de esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas en las bentonitas, de caolinita en el caolín y de sepiolita o palygorskita en las arcillas fibrosas. El mineral de la arcilla acompañante en bentonitas, caolín y palygorskita es la illita. Como minerales asociados se han encontrado cuarzo, calcita, dolomita y feldespatos con presencia ocasional de zeolitas y anfíboles. El análisis químico de los elementos mayoritarios es coherente con la mineralogía identificada. Con respecto a los elementos traza analizados (V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ba, Sb, Pb, U), se ha observado que las muestras de bentonitas magnésicas y las sepiolitas presentan los contenidos en elementos traza más bajos de las muestras analizadas (< 257,28 ppm totales). Las bentonitas aluminicas, el caolín y especialmente la palygorskita presentan también contenidos bajos pero superiores a los del resto de arcillas especiales analizadas, superando en algunos elementos traza a las arcillas comunes anteriormente estudiadas. Todos los contenidos en elementos traza encontrados son inferiores a los niveles de referencia establecidos como tóxicos y a los contenidos existentes en los peloides empleados actualmente en balnearios españoles.

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

Characterization of bentonites, fibrous and kaolinite clays with regard to their use in pelotherapy

ABSTRACT

We have characterized the mineralogical and chemical contents of several Spanish special clays (bentonites, fibrous clays and kaolin). Mineralogical analyses revealed that the samples were composed mainly of phyllosilicates (78 %-99 %) with a notable presence of dioctahedral and trioctahedral smectites in the bentonites, kaolinite in the kaolin and sepiolite or palygorskite in the fibrous clays. Illite was the common subordinate mineral in the bentonites, kaolin and palygorskite. Quartz, calcite, dolomite and feldspars were found as associate minerals with the occasional presence of zeolites and amphiboles. The chemical analysis was consistent with the mineralogy. With regard to trace elements (V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ba, Sb, Pb, U), the whole samples of the magnesium bentonites and sepiolites were found to have the lowest trace-element contents (<257,28 ppm), whilst the aluminium bentonites, kaolin and particularly the palygorskite had higher contents than the other clays, with some elements occasionally exceeding the contents of previously studied common clays. Nevertheless, all the trace elements were found in lower quantities than the recommended toxicity levels and those quantities currently used in pelotherapy in Spanish spas.

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

Introducción

En la preparación de peloides para su utilización en Peloterapia, la caracterización del sólido (generalmente arcillas) y de las aguas empleadas es un requisito previo para conocer la concentración de elementos traza potencialmente tóxicos. Dentro de las arcillas existen notables diferencias composicionales y texturales que son el origen de sus propiedades físicas y físico-químicas, destacando por su interés industrial las arcillas especiales.

Las arcillas especiales son arcillas constituidas principalmente por caolinita, esmectitas, sepiolita o palygorskita (Galán et al., 2003). De esta manera, pueden clasificarse en caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas (donde el mineral principal es del grupo de las esmectitas), sepiolitas y palygorskitas. Las principales propiedades de estas arcillas dependen de las características de su principal mineral constituyente. También se incluyen en las arcillas especiales las "tierras de batán" o "fuller's earth", caracterizadas por su capacidad decolorante, estando formadas

comúnmente por arcillas conteniendo esmectitas y palygorskita en diversa proporción.

Las arcillas presentan propiedades físicas y fisicoquímicas que las hacen únicas respecto a otros materiales (Figura 1). Destacan por sus aplicaciones industriales las propiedades reológicas y sorcitivas (adsorción, absorción e intercambio iónico). Estas propiedades, en especial las sorcitivas, son de gran interés en la selección de materiales candidatos para la preparación de peloides. Las propiedades deseables del peloide, entre otras, son una alta capacidad de absorción, alta capacidad de intercambio catiónico y buena adhesividad (Carretero et al., 2006; Veniale et al., 2007). Por tanto, las propiedades físico-químicas del material de partida son esenciales (Gámiz et al., 2009). La mayoría de trabajos relacionados que se han publicado en la literatura emplean bentonitas o arcillas bentoníticas, mientras que es algo más escasa la literatura acerca de estudios con muestras de caolines, palygorskitas y sepiolitas. Diversos autores han indicado que para aplicaciones termales, el uso de bentonitas especialmente con porcentajes altos de esmectita, es óptimo, (Carretero et al., 2007; Legido et

al., 2007; Gámiz et al., 2009). En estos estudios Legido et al. (2007) han realizado estudios de tasa de enfriamiento y calores específicos de bentonitas, sepiolitas y arcillas comunes para su uso en Peloterapia. Por su parte Carretero et al. (2007) han comparado el comportamiento de saponita y montmorillonita en función del método de maduración del peloide (agitación o estática) con agua de mar. Gámiz et al. (2009), también han estudiado la influencia del tipo de agua y tiempo de maduración en las propiedades de peloides de caolinitas y saponitas. Más recientemente Tateo et al. (2010) han enfatizado la importancia de las esmectitas en la preparación de peloides y en el seguimiento de su maduración.

En un trabajo previo se ha realizado la caracterización mineralógica y química de una selección de arcillas comunes españolas, con el fin de evaluar su calidad composicional para la elaboración de peloides (Pozo et al., 2011). Con el mismo objetivo se aborda en el presente estudio la caracterización de arcillas especiales españolas que incluyen bentonitas, caolín y arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita).

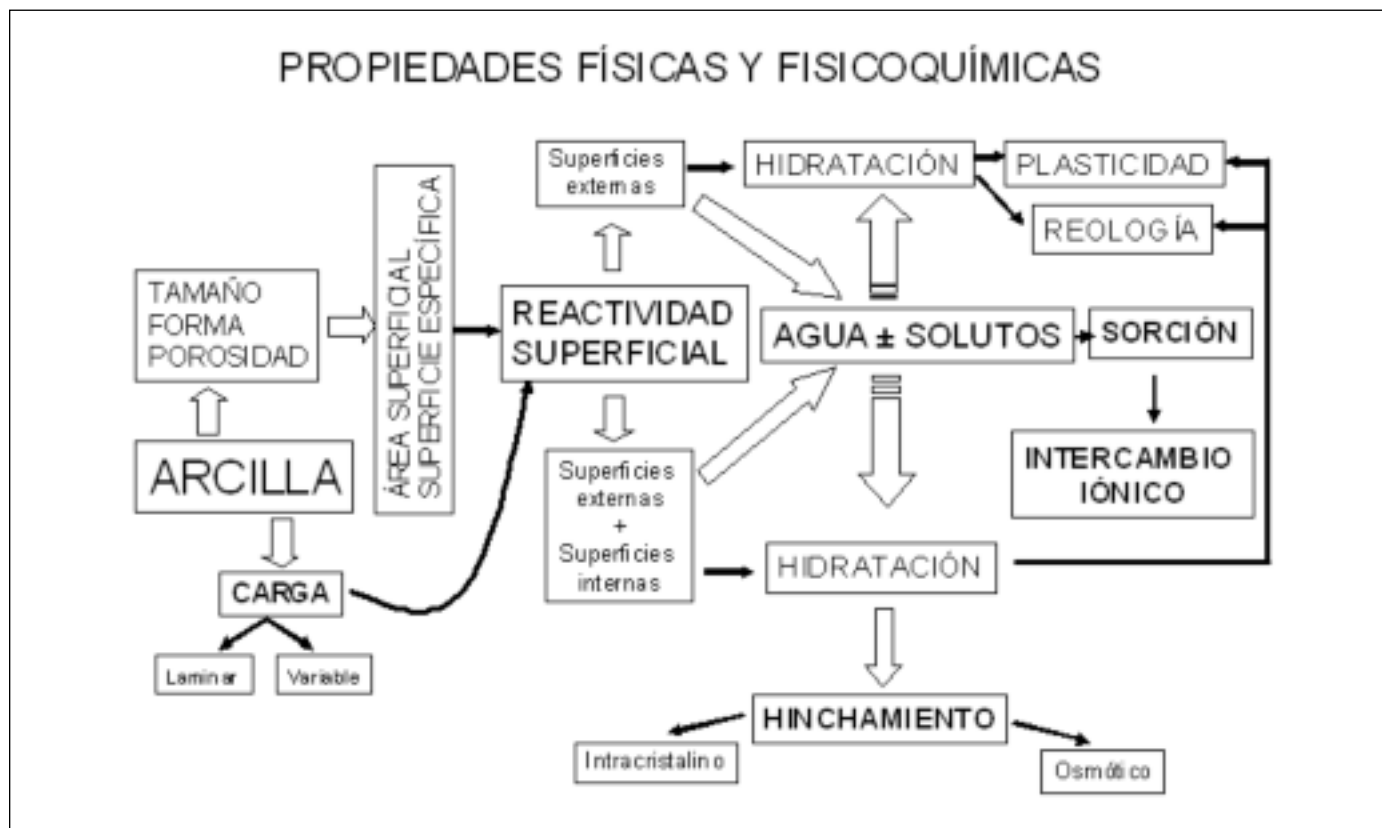


Figura 1. Propiedades físicas y fisicoquímicas de las arcillas
 Figure 1. Physical and physical-chemical properties of the clays

Materiales y metodología analítica

Se han estudiado 10 muestras de arcillas españolas representativas de arcillas especiales (Figura 2). Las



Figura 2. Localización de las muestras estudiadas
Figure 2. Sites from which the samples derived

muestras fueron suministradas por las empresas SÜD-CHEMIE (MAG, YUN, ARC, SES, ESC), TOLSA

(CAB-1, CAB-2, VIC), MYTA (MAD) y ECESA (POV). El tipo de arcilla especial, su color y procedencia se recoge en la tabla 1.

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 µm), se han analizado en todas las muestras los agregados orientados secados al aire, solvados con etilenglicol y tratados térmicamente (550°C). En la fracción arcillosa no orientada se ha medido el valor del espaciado (060) para conocer el carácter di o trioctaédrico de los filosilicatos. El grado de ordenamiento (cristalinidad) de esmectita e illita se ha medido mediante el parámetro FWHM que consiste en el valor de la anchura del pico a la mitad de la altura. Asimismo se ha determinado el tamaño de cristalito (dominio coherente de difracción) aplicando la ecuación de Scherrer.

El difractor utilizado ha sido un PANalytical X-Pert Pro de tubo de cobre de foco fino (1,5405 Å). 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 mayoritarios y

Muestra	Procedencia	Tipo de Arcilla	Color Munsell
POV	Poveda de la Sierra	Caolín	N9 (Blanco)
MAG	Magán	Bentonita	5Y 6/1 (Gris claro)
YUN	Yuncos	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)
ARC	Archidona	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)
SES	Seseña	Bentonita	5Y 6/4 (Verde grisáceo)
ESC	Escullos	Bentonita	5Y 7/2 (amarillento grisáceo)
CAB-2	Cabañas de la Sagra	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)
MAD	Maderuelo	Palygorskita	5YR 5/6 (Marrón)
VIC	Vicálvaro	Sepiolita	5Y 8/1 (Gris amarillento)
CAB-1	Cabañas de la Sagra	Sepiolita	5Y 8/1 (Gris amarillento)

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

trazas se ha realizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Las muestras se prepararon en forma de perlas para el análisis de elementos mayoritarios y en forma de pastillas para el análisis de elementos traza. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro MagiX de PANalytical, con un tubo de Rh y software SuperQ. El Na₂O se ha determinado por absorción atómica y la pérdida por calcinación a 950°C. La tabla 2 muestra los elementos analizados y sus límites de detección. Algunos de estos elementos analizados (Mo, Sb) no aparecen en las tablas de resultados por encontrarse por debajo del límite de detección de la técnica.

Resultados y discusión

Mineralogía y geoquímica de elementos mayores

Los resultados obtenidos en el estudio de la mineralogía total y de la fracción arcillosa se recogen en las

tablas 3 y 4, respectivamente. La fracción arcilla está recalculada al porcentaje de los filosilicatos, y en la tabla además se incluyen el valor d(060), la relación (002)/(001) en la illita (que indica la relación Al/(Mg+Fe)) y el valor FWHM y tamaños de cristalito de illita y esmectita. Los análisis químicos de los elementos mayoritarios y la pérdida por calcinación se muestran en la tabla 5.

Se describen seguidamente las características mineralógicas y químicas de las muestras estudiadas.

Muestra POV. Presenta un contenido en filosilicatos del 78 %. Como minerales subordinados presenta cuarzo (17 %) y feldespato potásico (<5 %) e indicios de plagioclasa. En la fracción arcilla, se observa el predominio de caolinita (81 %) e illita subordinada (19 %). La illita presenta un FWHM de 0,139° 2θ con un tamaño de cristalito de 48 nm. El valor del espaciado d(060) es de 1.488 Å, correspondiente a filosilicatos dioctaédricos. El análisis de elementos mayoritarios indica que el elemento principal es el SiO₂ con un 70,89 % debido a la presencia de filosilicatos, cuarzo

Elemento	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ba	Pb	Sb	U	Mo
L.D. (ppm)	2.73	1.50	2.41	1.01	1.35	0.55	2.68	8.41	1.12	2.37	1.20	0.39

Tabla 2. Elementos analizados mayoritarios y trazas y sus límites de detección
 Table 2. Major and trace elements found, together with their detection limits

Muestras	Filosilicatos	Q	Ca	Do	Plag	Fk	Otros
POV	78	17			1	4	
MAG	96	1			2	1	
YUN	96	3			1	1	
ARC	86	2			12		
SES	93	2	1	1	1	2	
ESC	80	3	6	1	8		2% (Anfibol, Zeolita)
CAB-2	77	4	11	3	5		
MAD	81	10	2		7		1% Hematites
VIC	99	1					
CAB-1	98	2					

Leyenda: Q = Cuarzo; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Plag = Plagioclasas; Fk = Feldespato Potásico
 (Legend: Q = Quartz; Ca = Calcite; Do = Dolomite; Plag = Plagioclases; Fk = K feldspar)

Tabla 3. Mineralogía total de las muestras (%)
 Table 3. Mineralogy of the whole samples (%)

Muestras	% Filo	Em	Ill	K	Sp	Pk	d(060) (Å)	Al/(Mg+Fe)	FWHM Em	FWHM Ill	Tamaño de cristalito (Em)	Tamaño de cristalito (Ill)
POV	78		15	63			1,488	0,36	-	0,139	48	-
MAG	96	82	12	2			1,527	0,40	1,346	0,282	24	5
YUN	96	90	6				1,526	0,59	1,286	0,371	24	7
ARC	86	86					1,501	-	1,125	-	-	8
SES	93	70	23				1,530 1,497	0,22	1,993	0,548	16	4
ESC	80	80					1,491	-	1,002	-	-	4
CAB-2	77	70	7		Id		1,521	0,12	1,259	0,801	19	7
MAD	81	1	11	1		68		0,46	2,389	0,359	25	3
VIC	99				99			-	-	-	-	-
CAB-1	98				98			-	-	-	-	-

Leyenda: Filo=Filosilicatos; Em = Esmectita; K= caolinita; Ill = Illita; Sp= Sepiolita; Pk= Palygorskita
(Legend: Filo=Phyllosilicates; Em = Smectite; K= Kaolinite; Ill = Illite; Sp= Sepiolite; Pk= Palygorskite)

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

y feldespatos. El contenido en Al₂O₃ (19,14 %) es debido principalmente a la caolinita y más subordinadamente a la presencia de illita y feldespatos.

Muestra MAD. Presenta un contenido en filosilicatos del 81 %. Como minerales subordinados incluye cuarzo (10 %), plagioclasa (7 %) y calcita (<5 %) También hay indicios de hematites. La fracción arcilla

está compuesta por palygorskita (84 %), illita (14 %), caolinita (<5 %), esmectita (<5 %), y posibles interstratificados irregulares illita-esmectita. El FWHM para la illita es de 0,359° 2θ con un tamaño de cristalito de 25 nm. El valor del espaciado d(060) es de 1,495 Å, indicando filosilicatos dioctaédricos. El análisis de elementos mayoritarios indica que el elemento más

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
POV	70,89	19,14	0,81	<0,10	0,13	<0,02	2,31	<0,10	<0,05	0,08	6,56
MAG	50,95	7,56	2,73	0,77	0,39	0,03	1,35	18,83	<0,05	0,34	17,02
YUN	51,08	5,54	1,88	0,97	0,31	0,06	1,09	22,53	<0,05	0,18	16,33
ARC	55,70	16,28	3,94	2,11	0,30	0,03	1,60	4,63	<0,05	1,34	14,02
SES	50,93	14,62	5,52	1,59	0,55	0,04	2,87	7,65	0,11	0,26	15,85
ESC	56,42	15,57	4,42	4,43	0,47	0,04	1,04	3,51	0,05	1,52	12,52
CAB-2	46,47	2,52	0,99	10,23	0,14	0,02	0,41	20,31	<0,05	0,97	17,90
MAD	53,22	16,82	7,19	1,54	0,62	0,076	2,42	4,81	<0,050	0,31	12,96
VIC	57,00	0,44	0,20	<0,100	0,05	<0,020	0,19	24,31	<0,050	0,07	17,73
CAB-1	58,13	3,12	0,96	0,73	0,19	<0,020	0,76	21,56	<0,050	0,33	14,20

Tabla 5. Análisis químicos de los elementos mayoritarios
 Table 5. Chemical analysis of the major elements

abundante es el SiO₂ con un 53,22 %, le sigue en abundancia el Al₂O₃ con un 16,82 %, y más subordinados Fe₂O₃ (7,19 %) y MgO (4,81 %). Esta composición es coherente con el predominio en palygorskita y la presencia de illita y plagioclasa. En el contenido en hierro contribuye también la presencia de hematites detectada por DRX.

Muestra MAG. Presenta un contenido en filosilicatos de un 96 %. Como minerales accesorios presenta plagioclasa (<5 %) e indicios de cuarzo y feldespato potásico. En la fracción arcilla predomina la esmectita (86 %), con illita (13 %) y caolinita (2 %) subordinados. Para la esmectita el FWHM es de 1,346° 2θ y el tamaño de cristalito es de 5 nm, mientras que para la illita el FWHM es de 0,282° 2θ y su tamaño de cristalito es de 24 nm. El espaciado d(060) es de 1,527 Å, que indica predominio del carácter trioctaédrico en los filosilicatos. En el análisis de elementos mayoritarios, predomina el SiO₂ con un contenido de 50,95 %, destaca también los contenidos de MgO (18,83 %) y Al₂O₃ (7,56 %). El predominio de filosilicatos trioctaédricos justifica esta composición.

Muestra YUN. La muestra total presenta un 96 % de filosilicatos. En bajo contenido se han identificado cuarzo (<5 %), e indicios de feldespato potásico y plagioclasa. La fracción arcilla presenta un 94 % de esmectita y un 6 % de illita. El FWHM de la esmectita es de 1,286° 2θ y el tamaño de cristalito es de 7 nm, mientras que en la illita el FWHM medido es de 0,371° 2θ y 24 nm el tamaño de cristalito. El espaciado d(060) es de 1,526 Å, indicando que los filosilicatos son trioctaédricos. El contenido en SiO₂ alcanza el 51,08 %, destacando también los porcentajes de MgO (22,53 %) y Al₂O₃ (5,54 %). El predominio de filosilicatos trioctaédricos corrobora la composición química obtenida.

Muestra ARC. El contenido en filosilicatos en la muestra total alcanza el 86 %. Como minerales subordinados se han identificado plagioclasa (12 %) y cuarzo (<5 %). La fracción arcillosa es totalmente esmectítica. El valor de FWHM para la esmectita es de 1,125° 2θ y el tamaño de cristalito obtenido es de 8 nm. El espaciado d(060) es de 1,499 Å, que indica el carácter dioctaédrico de la esmectita. El contenido en SiO₂ es predominante con un 55,70 % con un contenido en Al₂O₃ del 16,28 %, en menor proporción se presentan Fe₂O₃ (3,94 %), MgO (4,63 %), CaO (2,11 %) y K₂O (1,60 %). Esta composición se justifica con el predominio en filosilicatos dioctaédricos y feldespatos.

Muestra SES. Presenta un contenido de filosilicatos de un 93 %. Como minerales accesorios se presentan cuarzo (<5 %), feldespato potásico (<5 %) e indicios de calcita, dolomita y plagioclasa. En la fracción arcilla, se observa la presencia de esmectita (75

%) e illita (25 %), e indicios de palygorskita y sepiolita. Los valores de FWHM para esmectita e illita son 1,993° 2θ y 0,548° 2θ, respectivamente. El tamaño de cristalito obtenido para la esmectita es de 4 nm y el de illita de 16 nm. El espaciado d(060) está situado a 1,53 Å y 1,497 Å, lo que indica mezcla de filosilicatos dioctaédricos y trioctaédricos en la muestra. El análisis químico de elementos mayoritarios indica predominio de SiO₂ (50,93 %), destacando además los contenidos en Al₂O₃ (14,62 %), Fe₂O₃ (5,52 %) y MgO (7,655 %). La composición es coherente con el carácter di-trioctaédrico de los filosilicatos predominantes en la muestra.

Muestra ESC. La muestra ESC presenta un contenido en filosilicatos del 80 %. Como minerales subordinados se presentan plagioclasa (8 %), calcita (6 %), cuarzo (<5 %) e indicios de dolomita, anfíbol y zeolita. En la fracción arcilla, el único filosilicato identificado es la esmectita, con un valor de FWHM de 1,002° 2θ y un tamaño de cristalito de 4 nm. El espaciado d(060) es de 1,497 Å indicando el carácter dioctaédrico de los filosilicatos. El análisis de elementos mayoritarios presenta un porcentaje de SiO₂ del 56,42 % seguido en abundancia por el Al₂O₃ (15,57 %), mas subordinados se presentan Fe₂O₃ (4,42 %), CaO (4,43 %) y MgO (3,51 %). La composición se justifica por el predominio de filosilicatos dioctaédricos y en parte por la presencia de plagioclasa, anfíbol y calcita.

Muestra CAB-2. El contenido en filosilicatos de la muestra total es de un 77 %. Como minerales subordinados se han identificado calcita (11 %), plagioclasa (5 %), cuarzo (<5 %) y dolomita (<5 %). La fracción arcilla esta constituida predominantemente por esmectita (90 %) con illita subordinada (10 %) e indicios de sepiolita. Los valores de FWHM para esmectita e illita son 1,259° 2θ y 0,801° 2θ, respectivamente. Los tamaños de cristalito son para esmectita e illita de 7 y 19 nm, respectivamente. El espaciado d(060) es de 1,522 Å, que indica el carácter trioctaédrico de los filosilicatos. El análisis de elementos mayoritarios muestra un contenido principal en SiO₂ (46,47 %) con abundante MgO (20,31 %) y escaso Al₂O₃ (2,52 %). El predominio de filosilicatos trioctaédricos justifica esta composición. El contenido en CaO (10,23 %) procedente principalmente de calcita y plagioclasa.

Muestra VIC. El contenido en filosilicatos es muy elevado alcanzando un 99 % y en indicios cuarzo. Por lo que respecta a la fracción arcilla, está únicamente constituida por sepiolita. El análisis de elementos mayoritarios indica que el porcentaje de SiO₂ es del 57 % que junto al porcentaje determinado de MgO (24,31 %) corrobora el predominio de sepiolita en la muestra.

Muestra CAB-1. La muestra CAB-1 presenta un

contenido en filosilicatos de un 98 %, con cuarzo como mineral subordinado (<5 %). La fracción arcillosa está constituida en su totalidad por sepiolita, con indicios de illita. En el análisis de elementos mayoritarios predomina el contenido de SiO₂ (58,3 %) y el MgO (21,56 %), composición química coherente con la composición sepiolítica de la muestra.

De forma gráfica los resultados obtenidos en el estudio mineralógico de las muestras se recogen en la figura 3. La muestra POV presenta un contenido en caolinita superior al 60 % con presencia de illita y cuarzo como minerales subordinados. Las bentonitas presentan contenidos en esmectita iguales o superiores al 70 %, siendo magnésica en MAG, YUN y CAB-2 pero aluminica en ARC y ESC. El contenido en sepiolita de VIC y CAB-1 es prácticamente el total de la muestra (98-99 %) mientras que en MAD el contenido mayoritario es en palygorskita (68 %) con cuarzo, calcita y pla-

gioclasa como minerales subordinados. En la figura 4 se muestra una selección de diagramas de rayos X representativos de las distintas arcillas especiales.

Los valores de FWHM de la esmectitas están por debajo de 2° 2θ, observándose mejor ordenamiento en las bentonitas aluminicas (<1,15° 2θ) que en las magnésicas (>1,25° 2θ). En el caso de la illita los valores FWHM indican que el mayor ordenamiento se encuentra en la muestra POV (0,139° 2θ) mientras que CAB-2 es la muestra con menor ordenamiento de las que contienen illita (0,801° 2θ). La relación Al/Fe+Mg en la illita oscila entre 0,12 y 0,59, lo que indica una amplia variación composicional que incluye términos biotíticos, fengíticos y moscovíticos (Esquevin, 1969).

La Figura 5 recoge el análisis químico de los elementos mayores para las muestras ensayadas. Todas las muestras presentan contenidos en SiO₂ superiores al 45 %, destacando el elevado contenido en la muestra POV (70,89 %) debido a la presencia de cuarzo. El mayor contenido en Al₂O₃ se presenta en las muestras de caolín, palygorskita y bentonitas aluminicas que superan el 15 %. Con respecto al MgO las

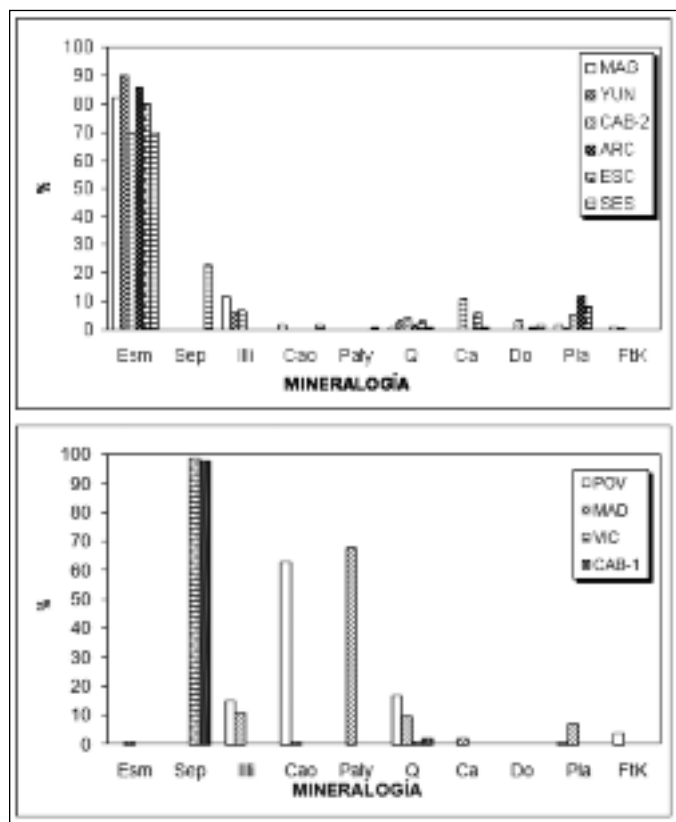


Figura 3. Distribución de la mineralogía total y de arcillas. (Leyenda: Esm = Esmectita; Illi = Illita; Sep = Sepiolita; Cao = Caolinita; Paly = Palygorskita; Ca = Calcita; Q = Cuarzo; Do = Dolomita; Pla = Plagioclasa; FtK = Feldespato Potásico)
 Figure 3. Distribution of the bulk and clay mineralogy of the samples.
 Legend: Esm = Smectite; Illi = Illite; Sep = Sepiolite; Cao = Kaolinite; Paly = Palygorskite; Ca = Calcite; Q = Quartz; Do = Dolomite; Plag = Plagioclase; FtK = Potassium Feldspar

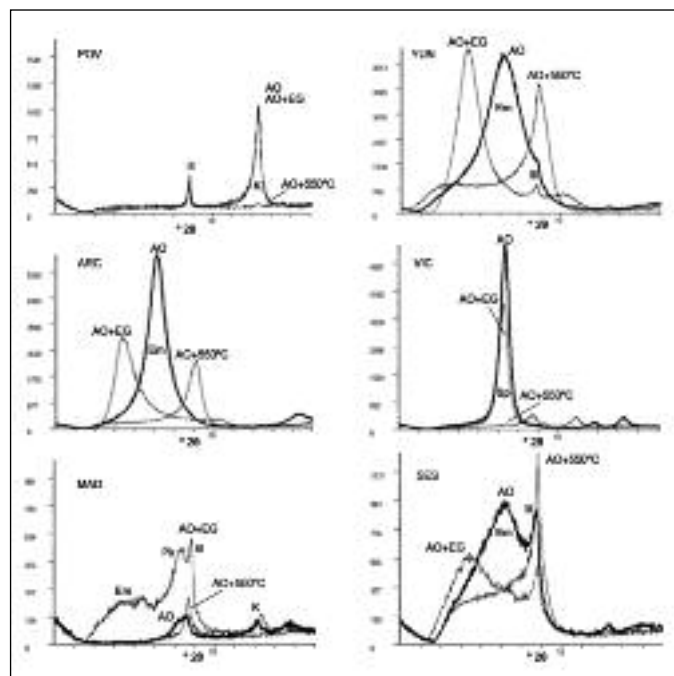


Figura 4. Diagramas de rayos X representativos. Leyenda: AO = Agregado orientado al aire; AO+EG = Agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+550°C = Agregado orientado con tratamiento térmico; Em = Esmectita; K = Kaolinita; Illi = Illita; Sp = Sepiolita; Pk = Palygorskita)
 Figure 4. Representative X-ray patterns.
 Legend: AO = Air-dried oriented aggregate; AO+EG = Oriented aggregate solvated with ethylene glycol; AO+550°C = oriented aggregate treated at 550°C; Em = Smectite; K = Kaolinite; Illi = Illite; Sp = Sepiolite; Pk = Palygorskite)

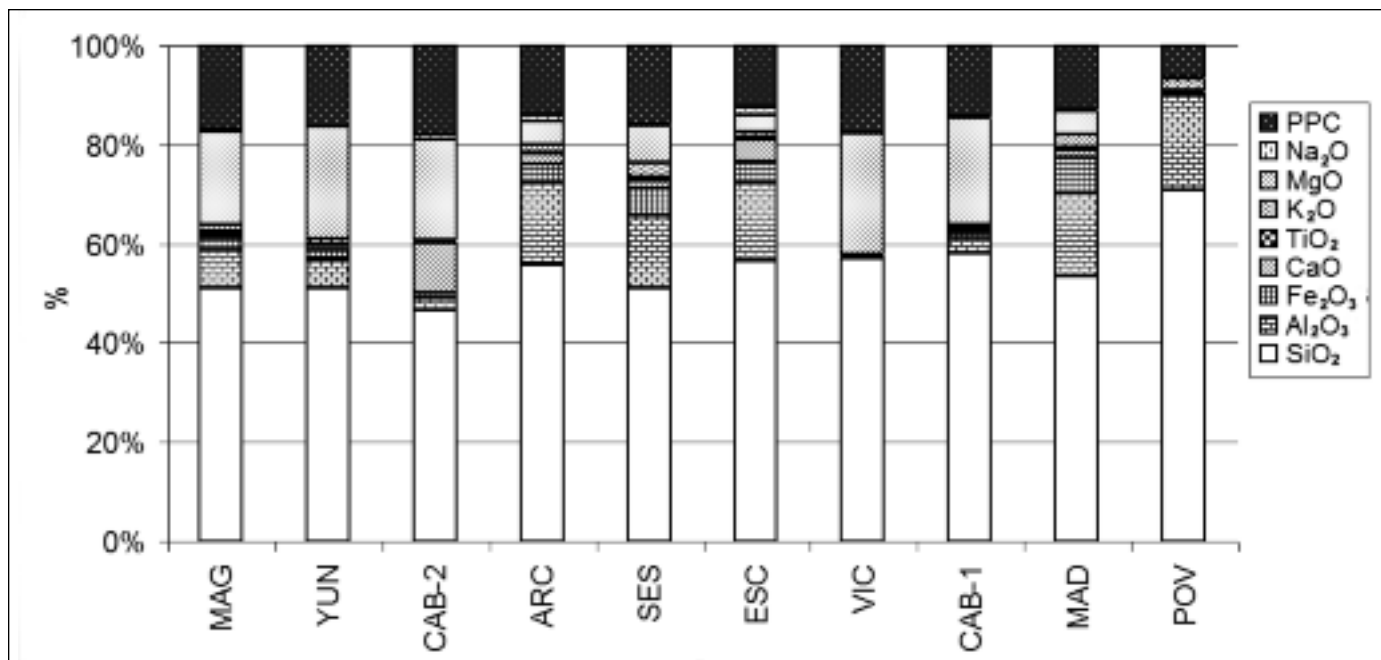


Figura 5. Distribución de elementos mayores
 Figure 5. Distribution of major elements

bentonitas magnésicas y sepiolitas son las que presentan los porcentajes más altos (>18 %). Los contenidos de Fe₂O₃, K₂O y CaO son en general bajos, especialmente en las sepiolitas. El mayor contenido en Fe₂O₃ se registra en la palygorskita (7,19 %), el de CaO en la bentonita CAB-2 (10,23 %) y el de K₂O en la muestra SES (2,87 %)

Geoquímica de elementos traza

El contenido en elementos traza de las muestras estudiadas se recoge en la tabla 6. Los elementos señalados en **negrita** son considerados elementos traza nocivos a concentraciones relativamente bajas mientras que el resto son potencialmente tóxicos si se llega a concentraciones relativamente elevadas (Pozo y Carretero, 2008).

La muestra de caolín (POV) presenta unos contenidos en elementos traza nocivos relativamente bajos. El mayor contenido se obtiene para el Ba con 76,7 ppm. El resto de elementos traza nocivos se encuentran en concentraciones muy bajas (<5 ppm) en Sb, Pb y U, alcanzando As y U contenidos de 22,20 y 15,70 ppm, respectivamente. Los elementos traza potencialmente tóxicos presentan todos los contenidos entre 1 y 13,60 ppm, observándose los valores más altos en Cr y V.

En las bentonitas magnésica (MAG, YUN, CAB-2)

el elemento traza nocivo que aparece en mayor proporción es el Ba (91-141,80 ppm) alcanzando la mayor concentración en CAB-2. La abundancia en As oscila entre 6,30 y 16,50 ppm, siendo MAG la muestra que presenta el mayor contenido. El Pb alcanza 11,40 ppm en la muestra YUN, mientras que el U alcanza hasta 6,80 ppm en MAG. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, los mayores contenidos en V, Cr, Cu y Zn se presentan en MAG y de Co en YUN. Con la excepción de V (34,40 ppm) y Zn (50,80 ppm), el resto de los elementos presenta contenidos inferiores a 15 ppm.

Las esmectitas aluminicas (ARC, ESC) también presentan al Ba como elemento traza más abundante (93,90-165,60 ppm). El As y Pb alcanzan 28,10 y 27,60 ppm en la muestras ESC y ARC, respectivamente. Por su parte el U se presenta en contenido muy bajo (<2 ppm). Entre los elementos traza potencialmente tóxicos en ESC se presentan los mayores contenidos en V, Cr y Co, y en ARC los de Ni, Cu y Zn. Salvo el V (90,70 ppm) y el Zn (63 ppm), el contenido en el resto de los elementos no supera las 15 ppm.

En la muestra SES (esmectítica-illítica), destaca dentro de los elementos traza nocivos el contenido de Ba con 230 ppm, mientras que el resto no supera los 15 ppm. De los elementos traza potencialmente tóxicos destacan el Zn (80,9 ppm), el Cr (22,90 ppm) y el V (68,4 ppm), manteniéndose el resto en contenidos inferiores a 12 ppm.

MUESTRA	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U	Total
POV	13,60	9,60	2,41	1,30	3,30	7,00	22,20	1,00	76,70	<LD	2,10	15,70	157,28
MAG	34,40	14,80	4,80	1,01	10,10	50,80	16,50	1,00	106,90	<LD	7,80	6,80	257,28
YUN	32,30	10,50	7,20	1,01	6,10	31,90	12,50	1,00	94,00	<LD	11,40	2,40	212,68
ARC	21,60	4,10	4,10	11,40	12,40	63,00	8,30	1,00	93,90	<LD	27,60	1,30	251,07
SES	68,40	22,90	9,30	5,80	11,40	80,90	8,20	1,00	230,00	<LD	15,00	5,40	460,67
ESC	90,70	6,80	10,50	5,40	9,10	49,50	28,10	1,00	165,60	<LD	17,10	1,80	387,97
CAB-2	24,00	8,20	4,40	1,01	8,30	18,30	6,30	1,00	141,80	<LD	5,60	1,40	222,68
VIC	20,60	1,50	2,41	1,01	1,35	4,60	2,68	1,00	12,30	<LD	1,12	1,20	52,14
CAB-1	28,90	7,20	4,50	1,01	4,30	17,80	3,20	1,00	65,60	<LD	2,60	1,20	139,68
MAD	100,80	83,20	15,50	36,00	27,80	58,80	10,90	1,00	535,30	<LD	23,80	1,30	896,77

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

Las muestras sepiolíticas (VIC, CAB-1) presentan contenidos en Ba de hasta 65,60 ppm (CAB-1), mientras que As, Sb, Pb y U no llegan a 5 ppm. Entre los elementos traza potencialmente tóxicos los mayores contenidos se encuentran en la muestra CAB-1 donde, con la excepción de V (28,90 ppm) y Zn (17,80 ppm), los contenidos son inferiores a 8 ppm.

La muestra de palygorskita (MAD) presenta un contenido en Ba de 545,30 ppm, siendo éste el de mayor contenido de todos los elementos traza noci-

vos. El As tiene una concentración de 10,90 ppm y el Pb presenta un contenido de 23,80 ppm, el resto se presenta en valores inferiores a 2 ppm. Entre los elementos traza potencialmente tóxicos destacan el V con una concentración de 100,80 ppm, el Cr con 83,20 ppm y el Zn con 58,80 ppm, el resto presenta concentraciones entre 15,50 y 27,80 ppm.

Los resultados obtenidos para elementos traza de las arcillas especiales analizadas se recogen en la figura 6. Se observa los bajos contenidos en la mues-

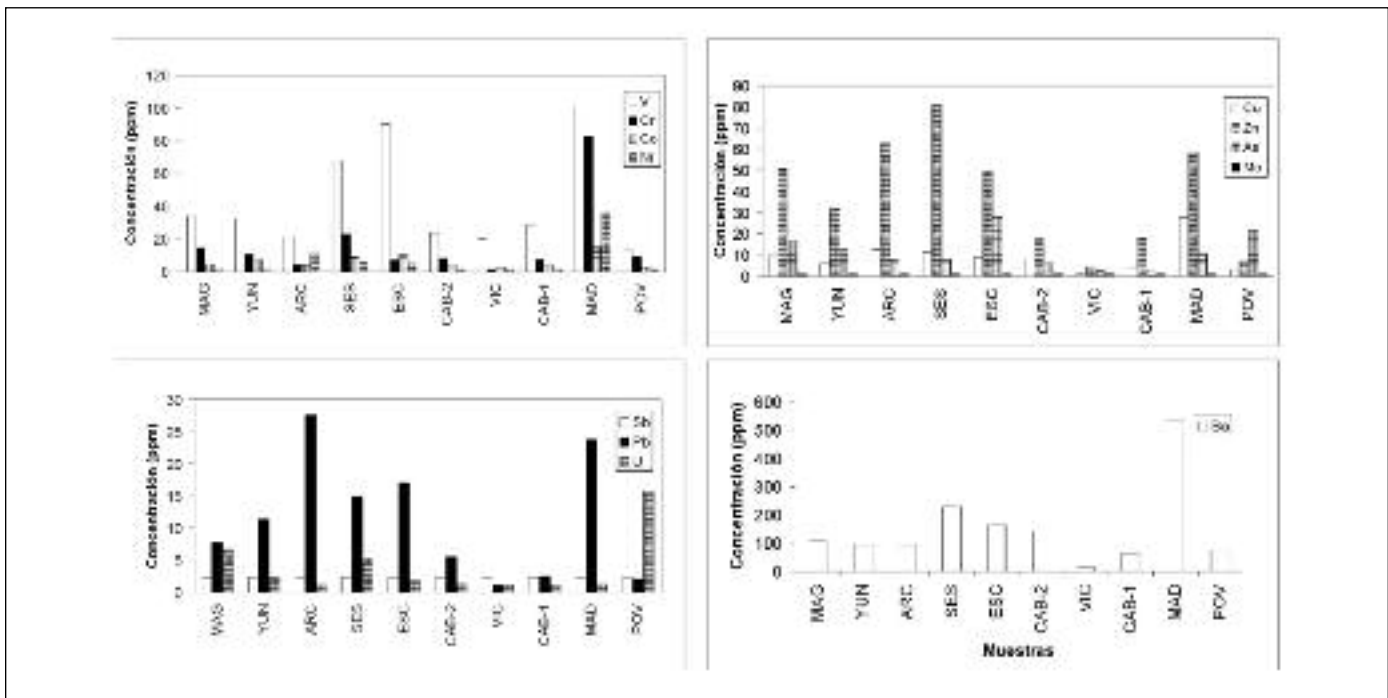


Figura 6. Distribución de elementos traza
 Figure 6. Distribution of trace elements

tra de caolín POV, solo destacando el contenido en As y U (22,2 ppm y 15,7 ppm, respectivamente). Se observan diferencias geoquímicas entre las muestras constituidas por esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas. Así la mayor acumulación de los elementos traza analizados se observa en las muestras ESC y ARC (V, Co, Ni, Cu, As y Pb), la excepción son Cr, Zn y Ba (SES) y U (MAG). En el caso de las arcillas fibrosas, se observa que MAD es la que presenta mayores concentraciones, tanto en los elementos traza nocivos como potencialmente tóxicos, mientras que VIC es la que presenta menores contenidos.

Geodisponibilidad potencial de las arcillas especiales

En los resultados obtenidos en este trabajo sólo se puede establecer una geodisponibilidad potencial, ya que la cantidad liberada de un elemento presente en la muestra dependerá de las características fisico-químicas del medio y del tipo de fase mineral en que se encuentra.

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 necesariamente niveles de toxicidad para el ser humano. No obstante, si se supera el valor umbral de toxicidad, dichos elementos pueden ser peligrosos 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 tóxico, como es el caso de los peloides.

Todos los materiales ensayados presentan valores inferiores a los niveles de toxicidad enmarcados en la tabla 7.

Comparando las arcillas especiales estudiadas con una arcilla común (CAR) procedente de un trabajo anterior (Pozo *et al.*, 2011), se observa que en el caso de las sepiolitas y bentonitas magnésicas los contenidos en elementos traza de éstas son inferiores a los encontrados en la arcilla común, a excepción del contenido en U en la muestra MAG (6,8 ppm) que es ligeramente superior (2,5 ppm) (Figura 7A). Sin embargo, las muestras de bentonitas aluminicas, el caolín y la palygorskita presentan algunos contenidos en elementos traza superiores a los de la muestra de arcilla común. De esta manera, MAD presenta contenidos superiores en Zn, Pb, Cu, y Co; ARC en Pb y Zn; ESC en As y U; y ESC en As.

Por consiguiente y de manera general, las muestras de bentonitas trioctaédricas y las sepiolitas presentan contenidos, de los elementos traza estudiados, inferiores a la arcilla común de referencia, lo que implica una menor geodisponibilidad potencial en estas arcillas especiales. En cuanto a las arcillas bentoníticas aluminicas, palygorskita y caolín se ha observado, de manera general, menor geodisponibilidad en algunos elementos traza (V, Cr, Ni y Sb) y geodisponibilidades potenciales mayores en el resto de elementos traza analizados, siendo este hecho especialmente acusado en la muestra de palygorskita (MAD) (figura 7B).

Considerando los contenidos máximos en elementos traza determinados en los peloides que se están utilizando en la actualidad en España (Pozo *et al.*, 2009, 2010; Carretero *et al.*, 2010), se ha realizado una comparación de concentraciones máximas y míni-

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 the considered country)

Tabla 7. Valores de fitotoxicidad de elementos traza y de contenidos en suelos (Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003))
Table 7. Phytotoxicity values of the trace elements and the soils (Kabata-Pendias and Pendias (1992), Galán (2003))

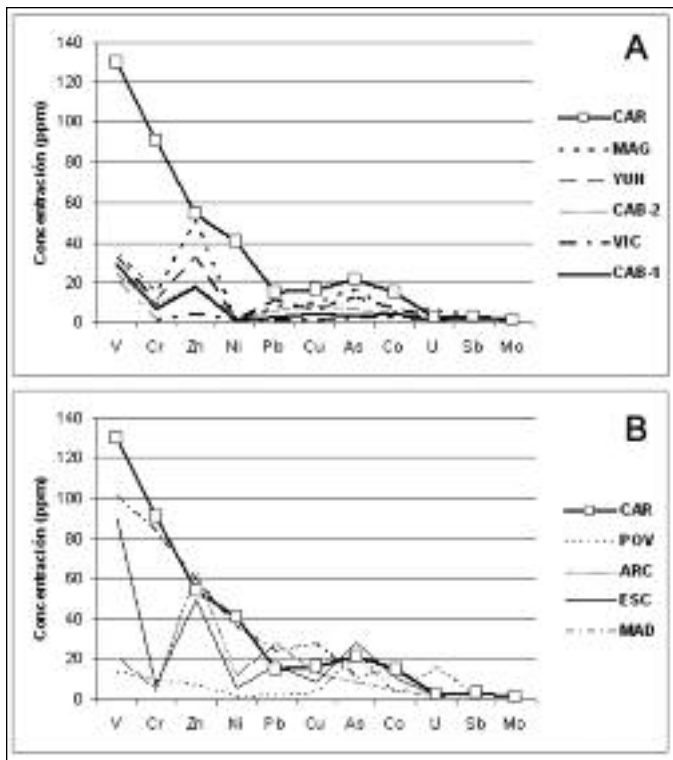


Figura 7A y 7B. Comparación de elementos traza entre arcillas españolas especiales y comunes
 Figure 7 A and B. Comparison of trace elements found in Spanish special and common clays

mas presentes en las arcillas especiales estudiadas (Figura 8). La inocuidad de estos peloides españoles cuando entran en contacto con el sudor ha sido puesto de manifiesto recientemente por Carretero et al. (2010), en ensayos con sudor sintético. Destaca el hecho de que ningún elemento traza de los analizados supera las concentraciones de los elementos traza de los peloides españoles. Solo la muestra ESC presenta contenidos en algunos elementos (Pb, U, Sb y Mo) prácticamente similares a los de referencia. Por tanto desde un punto de vista químico, todas las arcillas especiales ensayadas son aptas para su maduración con aguas minerales o marinas, y por tanto aptas para su aplicación en Peloterapia.

Conclusiones

- Las arcillas especiales estudiadas presentan diversos contenidos en filosilicatos que varían desde el 78 % hasta el 99 %. En las bentonitas, la esmectita es el filosilicato principal (70-90 %). En el caolín (POV), palygorskita (MAD) y sepiolitas (CAB-1 y

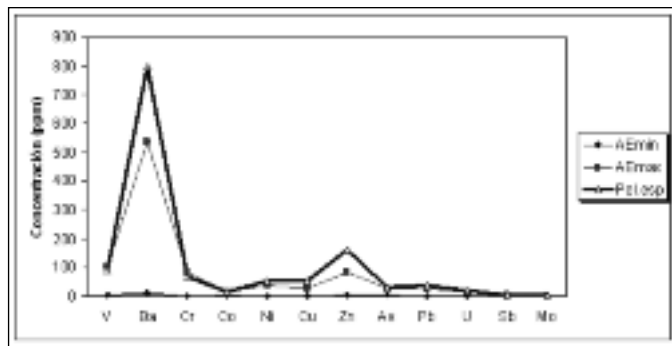


Figura 8. Comparación de las arcillas especiales con peloides españoles

Figure 8. Comparison of Spanish special clays and peloids

(VIC) el filosilicato principal es la caolinita, palygorskita y sepiolita, respectivamente. Entre los minerales asociados se han identificado cuarzo, calcita, dolomita, plagioclasa, feldespato potásico, zeolita y anfíbol.

- Todas las arcillas especiales presentan, en general, contenidos muy bajos en elementos traza (máximo 896,77 ppm en total). Los contenidos más altos observados en As, Ba, Pb y U han sido: 28,10 ppm (ESC), 535,30 ppm (MAD), 27,60 ppm (ARC) y 15,70 ppm (POV). Entre los elementos traza potencialmente tóxicos los más abundantes son V (100,80 ppm) y Cr (83,20 ppm) en MAD, y Zn (80,90 ppm) en SES. El resto de elementos traza (Co, Ni, Cu, Mo) se concentra especialmente en la muestra MAD con valores inferiores a 40 ppm. Las muestras de sepiolita VIC y CAB-1 son las muestras que presentan en su composición el contenido más bajo en elementos traza analizados, lo que se relaciona con su origen, resultado de un proceso de neoformación.
- 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; en las bentonitas magnésicas y sepiolitas los contenidos se sitúan incluso por debajo de los encontrados en las arcillas comunes españolas, considerándose 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.
- 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., Pozo, M., Martín-Rubí, J.A., Pozo, E., Maraver, F. 2010. 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., 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.
- 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. Arcillas especiales I: Caolines y arcillas caoliníferas. En: Emilio Galán Huertos (editor). *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, 105-135.
- Galán, E. 2003. Arcillas especiales II: bentonitas, palygorskita y sepiolita. En: Emilio Galán Huertos (editor). *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, 137-176.
- Galán, E. 2003. Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: Emilio Galán Huertos (editor). *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, 267-286.
- 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., Carretero, M.I. 2008. *Recursos minerales y salud. Revista Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*. Monográfico recursos geológicos. 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., Carretero, M.I., Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Maraver, F. 2010. 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.
- Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Pozo, M. 2011. Estudio mineralógico y químico de arcillas comunes para su empleo en peloterapia. *Boletín Geológico y Minero*, 122 (3), 389-400.
- 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.
- 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.
- Tateo, F., Agnini, C., Carraro, A., Giannossi, M.L., Margiotta, S., Medici, L., Finizio, F.E., Summa, V. 2010. Short-term and long-term maturation of different clays for pelotherapy in an alkaline-sulphate mineral water (Rapolla, Italy). *Applied Clay Science*, 50 (4), 503-511.
- Veniale, F., Bettero, A., Jobstraibizer, P.G., Setti, M., 2007. Thermal Mud: Perspectives of innovations. *Applied Clay Science*, 36, 141-147

Recibido: marzo 2011

Revisado: mayo 2011

Aceptado: mayo 2011

Publicado: julio 2011