

Evolución de los análisis de aguas considerando los de San Juan de la Font Santa (Mallorca)

Francisco ARMIJO CASTRO *

RESUMEN

Se considera la evolución de las técnicas analíticas y la expresión de los resultados obtenidos en los análisis de aguas minero-medicinales recurriendo a la comparación de los practicados durante los siglos XIX y XX en las aguas del manantial de «San Juan de la Font Santa» (Mallorca).

RÉSUMÉ

On considère la variation des techniques analytiques et l'expression des analyses des eaux minérales, à travers de la comparaison des analyses réalisés pendant les XIX et XX^{ème} siècles des eaux de la source de «San Juan de la Font Santa» (Mallorca).

SUMMARY

This paper studies the variation of the analytical techniques and the expression of the results of the analysis of minero-medicinal waters by the comparison of the results performed during the XIX and XX centuries of the Spring «San Juan de la Font Santa» (Mallorca).

En las aguas minero-medicinales sus factores mineralizantes son, en gran parte, responsables de las acciones terapéuticas. De aquí el interés de conocer, con la mayor precisión posible, su composición química y, por otra parte, expresar dicha composición de una forma sencilla y uniforme que permita y facilite los estudios comparativos.

Con este fin se ha trabajado mucho y desde tiempos muy remotos, si bien hasta el siglo XVIII no se obtuvieran resultados realmente significativos, quizá por la falta de instrumentos de medida de suficiente precisión. PARACELSO, VAN HELMONT, SYDENHAM, DUCLOS, BOYLE y tantos otros se esforzaron en sus intentos

para alcanzar un conocimiento preciso de la química de las aguas minero-medicinales que permitiera, además, justificar sus acciones terapéuticas. MOON (15), LEICESTER (11), MASON (12), GUTHRIE (9), etc.

En 1783 se llegó a demostrar la composición intrínseca del agua, siendo particularmente destacables las investigaciones y deducciones de Henry CAVENDISH y de Antoine LAVOISIER; por otra parte, el progreso en los conocimientos físico-químicos permitió mejorar las técnicas analíticas, siendo destacables los trabajos de Andreas LIBAVIUS y, posteriormente, los de Torbern BERGMAN, que fue considerado el mejor analista del siglo XVII. El Prof. BERGMAN, de Upsala, aportó avances extraordinarios en las técnicas volumétricas y, en especial, gravimétricas; pero además, como mejor medio para comprobar la certeza de sus análisis de aguas minerales, procedía a la síntesis de las mismas y a la comparación del producto sintetizado con las originales.

El perfeccionamiento de las técnicas analíticas tuvo una repercusión importante en Hidrología médica, y del interés que despertaron sus aplicaciones puede dar idea el hecho, puesto de relieve por el Prof. MESSINI (13), de que de 294 obras publicadas en Italia en el siglo XVIII sobre aguas minero-medicinales, 45 eran expresamente relacionadas con el análisis de las mismas; por tanto, un 15 % de la literatura especializada estaba dedicada al análisis de las aguas y a relacionar la actividad terapéutica con sus factores mineralizantes.

Ya en el siglo XIX, Svante August ARRHENIUS concibió su teoría de la disociación electrolítica, que sin duda ha sido una de las más importantes en el campo de la Química y de gran trascendencia para poder interpretar las acciones de las aguas minero-medicinales en el

* Químico. Prof. Ay. Hidrología Médica.

organismo humano. En este mismo siglo se inició un espectacular desarrollo de las técnicas y de los instrumentos de laboratorio, lo que permitió llegar al análisis de sustancias, que en cantidades pequeñísimas pueden encontrarse en las soluciones acuosas y que hasta que se dispuso de tales medios era imposible detectar. MASON (12).

De estos importantes avances salió enormemente favorecido el análisis de las aguas mineralo-medicinales, que actualmente se puede considerar perfectamente estandarizado en sus técnicas, que, además, son periódicamente revisadas para mantenerlas en una línea de avanzada perfección.

Complemento importantísimo de un análisis es su correcta expresión, en la que se debe recoger de una manera coherente cuantos datos den información precisa de la calidad de las aguas analizadas y, a ser posible, permitan deducir posibles usos y hasta su interés sanitario.

La perfecta comprobación de la teoría de ARRHENIUS de que en la disolución de los electrolitos se produce su disociación y que, por lo tanto, lo que se encuentra en las disoluciones son iones, hace totalmente rechazables los antiguos análisis en los que se daban los materiales mineralizantes al estado de sales, así como el expresar tales contenidos en forma de hipotéticas agrupaciones salinas. Este proceder, como destacan todos los tratados modernos de Hidrología médica [AMELUNG y EVERS (1), ARMIJO (3), BERT, BESANCON y cols. (5), GUALTIEROTTI (8), MESSINI (13), etc.], pudo ser práctico y sin duda significativo, pero también de considerable inexactitud y no poca arbitrariedad. Los elementos mineralizantes se deben expresar como iones y en miligramos por kilogramo de agua, con un máximo de cuatro cifras decimales, que corresponde a la exactitud analítica admisible, y los componentes no eléctricos en compuestos no disociados. Mayor precisión ofrece la expresión que considera el peso atómico de los iones simples y el peso molecular de los complejos y, todavía más, la que refleja la relación que pueda existir entre la unidad de masa química (mol), la unidad de masa física (gramo) y la capacidad de combinación de los átomos o radicales para formar moléculas, esto es: la valencia.

Así, pues, en los análisis modernos se debe dar la mineralización en miligramos/Kg de peso; miliequivalentes Kg de peso, y la relación porcentual en miliequivalentes, según establece la International Standard Measurement. En todos los casos es aconsejable dar, igualmente, otros

datos importantes, tales como: temperatura, densidad, peso específico, pH, radiactividad, residuo, seco, etc.

Ajustándonos a esta normativa general y utilizando datos que nos han sido suministrados por la Dra. Magdalena PALMER VEGER y la Propiedad del Establecimiento balneario de San Juan de la Font Santa (Mallorca), hemos podido reunir una serie de análisis de ese manantial, el primero de 1805 y otros, posteriores, de 1844, 1878, 1893, 1944, 1973 y 1984, que evidencian la evolución sufrida por la expresión de los resultados analíticos, así como la indudable corrección de la mayoría, aunque en muchos casos se hubieran seguido métodos muy rudimentarios.

El análisis más antiguo de cuantos hemos podido disponer es de 1805 y fue realizado por el Doctor en Medicina Andrés NIETO SAMANIEGO (16), que transcribimos seguidamente:

Muriate* de magnesia ...	229	granos/50 onzas
Muriate* calizo	235	" "
Muriate* de sosa	161	" "
Carbonato de sosa	210	" "
Carbonato calizo (Greda).	6	" "
Sulfato calizo (Selenita)...	30	" "
Tierra silícea	36	" "
Gas carbónico libre	65	pulgadas cúbicas/50 onzas
Gas Hidrógeno sulfurado.		

* Cloruro.

NIETO SAMANIEGO afirma conocer las reglas dadas por BERGMAN, FOURCROY, CHAPTAL y LA GRANJE, lo que justifica que utilice las fórmulas que ya habían sido propuestas, en 1787, por BERTHOLLET y FOURCROY para la nomenclatura química.

En 1844 el médico J. Ignacio ESTELRICH (7), aunque según su propia confesión no era analista, en su Memoria sobre las aguas termales de San Juan de Campos da un análisis de estas aguas, en el que reconoce haber seguido las técnicas de THENARD (colaborador de GAY-LUSSAC), en el que los datos, expresados en sales, son los siguientes:

Cloruro de cal	169	granos/3 libras
Cloruro de magnesio	164	" "
Cloruro de sosa	117	" "
Sulfato de cal	142	" "
Sulfato de sosa	21	" "
Carbonato de cal	9	" "
Sílice	24	" "
Acido hidro-sulfúrico...		Cantidad indeterminada
Acido carbónico		" "

En 1878 el Dr. MILLARUELO (14), que fue Médico-Director en propiedad de este Balneario, publicó una monografía titulada «Apuntes hidro-lógicos de San Juan de Campos», en la que se

recoge el análisis del Dr. ESTELRICH de las aguas que, supone, deberían ser de la «antigua Balsa de las Estacas», toda vez que en 1844 no se había aislado el agua del hoy considerado «pozo termal».

En 1878 refiere el Dr. MILLARUELO (14) que una Comisión de la Academia de Medicina de Palma dio a conocer la composición cuantitativa del agua del «pozo termal», destacando que su temperatura era de 40° C, la densidad de 1,178 y que en 1.000 gramos de agua se encontraban:

De cloruro sódico	25,23	gramos
Id. de magnesio	2,14	»
Sulfato de magnesia	3,67	»
Id. de cal	2,10	»
Carbonato de cal	0,06	»
Acido silícico	0,36	»
Materia orgánica	0,11	»
Oxido férrico	0,03	»
Pérdida	0,40	»
Indicios de bromo		
TOTAL	34,10	»

No existen ácido carbónico libre, sulfhídrico ni sulfuroso.

Según el Dr. MILLARUELO (14), ambos análisis pueden ser correctos, debiéndose tan acusadas diferencias a modificaciones producidas por los agentes exteriores en el extenso lago de la Balsa de las Estacas, pero que en ningún caso pudo existir gas sulfhídrico en el agua termal propiamente dicha. Según el análisis de ESTELRICH (7), las aguas son clorurado cálcicas magnésicas, y según el de la Comisión de la Academia de Medicina, cloruradas sódicas fuertes. El cloruro de sodio en el primero figura en cantidad e 3,821 g/Kg y en el segundo de 25,23 g/Kg; la suma total de factores mineralizantes es en el primer caso de 19,093 g/Kg y en el segundo de 34,10 g/Kg. Tan considerables diferencias sólo son explicables admitiendo que se trata de análisis de aguas diferentes: de la Balsa de las Estacas y del pozo termal.

Esta diferenciación es muy importante, toda vez que, como textualmente manifiesta el Doctor CODINA LÄNGLIN (6), «antes del año 1844 el manantial surgía en medio de una balsa cenagosa conocida con el nombre de 'Balsa de las Estacas' y aisló en ella el agua salino termal en el punto donde aparecía por medio de materiales hidráulicos, después de haberlo cercado con una serie de fuertes maderas encajadas formando una especie de cuba o de pozo. Separado de este modo el manantial hidromineral, se procedió a desecar la balsa rellenándola de piedras y terraplenando el terreno». Estas consideraciones explican sobradamente las diferencias que

se pueden encontrar entre los análisis practicados en el agua de la Balsa de las Estacas primitiva y el «pozo termal» o real manantial de las aguas termales.

El propio Dr. CODINA LÄNGLIN (6), químico analista, llevó a cabo un meticoloso análisis de las aguas del pozo termal en 1892, siendo los datos obtenidos consignados en una Memoria, publicada en Palma en 1894. Este análisis fue realizado con técnicas gravimétricas y los resultados expresados en óxidos, haciéndose una composición hipotética en sales. Tal composición fue la siguiente:

Bicarbonato cálcico	0,12333	gramos/litro
Bicarbonato estróncico	0,00024	»
Bicarbonato magnésico	0,01116	»
Bicarbonato ferroso	0,01711	»
Cloruro potásico	0,12061	»
Cloruro sódico	21,09186	»
Cloruro cálcico	0,00353	»
Cloruro magnésico	3,30549	»
Cloruro lítico... ..	0,00212	»
Sulfato sódico	0,98419	»
Sulfato cálcico	1,98707	»
Sulfato magnésico	0,79662	»
Bromuro magnésico	0,00306	»
Oxido aluminico	0,00085	»
Acido silícico	0,00215	»
Materia orgánica... ..	0,01304	»
	28,46243	»
Residuo salino	28,36977	»

De tal composición química y de la temperatura de estas aguas en su emergencia, de 38,7° C, el Dr. CODINA (6) concluye que son aguas cloruradas sódicas termales:

Este análisis fue, durante muchos años, el que se consideró más correcto de todos los realizados y se encuentra frecuentemente en los tratados de Hidrología Médica de las primeras décadas de nuestro siglo. Por nuestra parte no hemos podido encontrar ningún otro que pudiera ser equiparable y, además, salvo unos datos incompletos de un análisis realizado en 1944 por Tomás CANO, es preciso llegar a 1973 para disponer de valores analíticos precisos sobre las aguas de San Juan de la Font Santa. En este año, el Instituto Fresenius de Wiesbaden, tomó a su cargo el realizar la analítica de unas muestras de agua tomadas en este manantial y los resultados obtenidos se recogen en la tabla adjunta, así como los que nosotros mismos hemos alcanzado, en 1984, en el laboratorio de la Cátedra de Hidrología médica de la Universidad Complutense. Estos dos últimos análisis, realizados con técnicas precisas, ajustadas a las normas internacionales, son extraordinariamente concordantes, a pesar de que entre los mismos haya transcurrido un período de once años.

	NIETO (1805)			ESTELRICH (1844)			Ac. MEDICINA (1878)			CODINA (1892)			Inst. FRESENIUS (1973)			Cát. HIDROL. (1984)		
	mg/Kg	mEq/Kg	% mEq	mg/Kg	mEq/Kg	% mEq	mg/Kg	mEq/Kg	% mEq	mg/l.	mEq/l.	% mEq	mg/Kg	mEq/Kg	% mEq	mg/l.	mEq/l.	% mEq
ANIONES																		
Cloruros	14572,2	410,9	72,29	14543,8	410,13	78,89	19905,7	561,3	85,70	15316,6	431,92	88,13	11882,0	335,1	88,26	11625,1	327,82	88,10
Sulfatos	737,4	15,3	2,70	4854,4	101,06	19,43	5195,3	108,1	16,11	2703,0	56,27	11,48	1879,0	39,12	10,30	1863,5	38,79	10,42
Bicarbonatos	—	—	—	—	—	—	—	—	—	113,7	1,86	0,37	294,7	4,83	1,27	300,4	4,90	1,31
Carbonatos	4267,3	142,1	25,00	260,6	8,67	1,67	42,2	1,2	0,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitratos	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fluoruros	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bromuros	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,6	0,03	0,006	38,0	0,47	0,13	37,2	0,46	0,12
Ioduros	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,34	0,002	0,0005	—	—	—
CATIONES																		
Sodio	5381,6	234,0	41,15	2230,2	97,01	18,65	11692,1	508,5	75,80	8616,1	374,80	76,46	6471,0	28,15	74,13	6342,2	275,88	74,28
Potasio	—	—	—	—	—	—	—	—	—	63,2	1,61	0,32	224,0	5,72	1,51	199,3	5,09	1,37
Magnesio	2037,8	167,5	29,46	2023,4	166,40	32,00	1517,0	124,7	18,58	1007,1	82,82	16,89	793,1	65,24	17,18	783,0	64,39	17,33
Calcio	3348,1	167,0	29,37	5141,5	256,56	49,34	756,5	37,6	5,60	616,5	30,76	6,27	542,4	27,07	7,13	521,6	26,02	7,00
Estroncio	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,06	0,17	0,05	—	—	—
Litio	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3	0,04	0,008	—	—	—	—	—	—
Hierro (II)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,3	0,18	0,03	0,19	0,006	0,001	—	—	—

En la tabla I, se han ordenado todos estos datos analíticos a que nos venimos refiriendo, pero los hemos unificado en su expresión para facilitar un estudio comparativo de los mismos. Los valores de aniones y cationes se dan en mg/Kg, mEq/Kg y % mEq; para ello hemos tenido que transformar los valores dados en los más antiguos análisis, NIETO SAMANIEGO (16) y ESTELRICH (7), en unidades del sistema métrico decimal, habiendo recurrido a las siguientes equivalencias: 1 grano = 50 mg; 1 onza = 28,7 g y 1 libra balear (12 onzas) = 1.035 gramos.

Todos estos análisis evidencian que estas aguas son cloruradas y, por su temperatura, termales. Los dos últimos análisis de 1973 y 1984 son de gran semejanza, como siempre ocurre cuando se utilizan métodos precisos y muestras de la misma procedencia. Y también están en la misma línea de semejanza, los análisis de la Academia de Medicina de Palma (1878) y los de CODINA (1893) cuyos valores son muy concordantes, en especial los porcentajes de miliequivalentes.

El tanto por ciento en miliequivalentes, de los iones predominantes, arrojan en estos cuatro análisis una media de $87,0 \pm 1,9$ para los cloruros, y de $75,1 \pm 0,9$ para el sodio. El pequeño valor de las desviaciones estándar, es clara demostración de la semejanza de los valores respectivos y de su escasa variación con el transcurrir del tiempo.

Los iones sulfato y magnesio en estas aguas, aunque no sean predominantes puesto que no alcanzan el 20 por 100 del total de miliequivalentes aniónicos y catiónicos, respectivamente, representan un porcentaje importante de la mineralización total. Pues bien, los valores medios en estos cuatro últimos análisis son: $12,0 \pm 2,3$ para los sulfatos y $17,4 \pm 0,6$ para el magnesio. Estos valores corroboran igualmente la semejanza de los valores respectivos y su constancia, a pesar del transcurrir del tiempo.

En cuanto a los valores de la mineralización total en estos mismos cuatro análisis, son destacables algunas diferencias: En los dos últimos, la suma de las sustancias disueltas son muy coincidentes; pero en los análisis de la Academia de Medicina y de CODINA, los valores son sensiblemente superiores lo que pudiera hacer pensar en una contaminación por aguas salobres, en los últimos decenios del siglo pasado, que fue evitada posteriormente.

Por lo que respecta a los análisis más antiguos, los de NIETO SAMANIEGO (16) en 1805 y de ESTELRICH (7) en 1843, se encuentra coincidencia con los análisis modernos en cuanto a

la mineralización aniónica predominante (clorurada); pero no en los restantes aniones, ya que para NIETO es también predominante el contenido en carbonatos y para ESTELRICH, aunque no predominante, es muy elevado el contenido en sulfatos, muy superior al que acusan los análisis últimos.

Las diferencias son todavía más acusadas en cuanto al contenido catiónico, ya que según los análisis de NIETO SAMANIEGO, estas aguas son predominantemente sódicas, magnésicas, cálcicas y, para ESTELRICH son predominantemente cálcicas, magnésicas y no sódicas.

Con todo y a pesar de las diferencias establecidas entre los análisis de NIETO SAMANIEGO y ESTELRICH de una parte, y los de la Academia de Medicina, CODINA, Instituto FRESENIUS y Cátedra de Hidrología Médica de la Universidad Complutense, de otra, es destacable la concordancia general en los resultados básicos. Tal hecho acredita la meticulosidad con que debieron realizarse aquellas primeras determinaciones cuando con medios muy limitados y practicados algunos de ellos por Médicos-directores de Baños, con formación analítica no muy elevada, pudieron alcanzar tan excelentes resultados.

Finalmente, nos parece interesante destacar el hecho de que, a nuestro parecer, la causa principal de las divergencias de los dos primeros análisis considerados con relación a los posteriores, se deben atribuir a que aquéllos se practicaron sobre las aguas de la «Balsa de las Estacas» y los últimos sobre las aguas del ya «Pozo termal» o manantial de la Font Santa.

BIBLIOGRAFIA

1. AMELUNG, W y EVERS, A (1962). «*Handbuch der Bäder- und Klimaheilkunde*». Schattauer Ed. Stuttgart.
2. ARMIJO CASTRO, F. (1986). «*Estructura y peculiaridades del agua*». Bol. Soc. Esp. Hidrol. Méd. vol. I, n.º 1, 15.
3. ARMIJO VALENZUELA, M. (1968). «*Compendio de Hidrología Médica*». Ed. Científico-Médica. Barcelona.
4. BERGMAN, T. (1779). «*De Analysis Aquarum*» cit, por F. BERMEJO «*Tratados de Química Analítica*». Imp. Seminario Conciliar. Santiago de Compostela - 1963.
5. BERT, J.-M., BESANÇON, F. y cols. (1972). «*Thérapeutique Thermale et Climatique*». Masson et Cie, Ed. Paris.
6. CODINA LÄNGLIN, R. (1894). «*Agua termal clorurada sódica de San Juan de Campos. Análisis cualitativo y cuantitativo de la misma*». Esc. Tip. Prov. Palma.
7. ESTELRICH, J. I. (1844). «*Memoria sobre las aguas termales de San Juan de Campos*». Imprenta Nacional. Palma.
8. GUALTIEROTTI, R. (1981). «*Medicina Termale*». Lucisano Ed. Milano - Italia.
9. GUTHRIE, D. (1953). «*Historia de la Medicina*». Salvat Ed. Barcelona.

10. Instituto FRESENIUS de Wiesbaden (1973) «*Pequeño análisis de agua mineral de San Juan de Campos*».
11. LEICESTER, H. M. (1967). «*Panorama histórico de la Química*». Ed. Alhambra. Madrid.
12. MASON, S. F. (1985). «*Historia de las Ciencias*». Alianza Editorial. Madrid.
13. MESSINI, M. (1950). «*Trattato di Idroclimatologia Clinica*». Cappelli édit. Bologna.
14. MILLARUELO, M. (1878). «*Apuntes hidrológicos para la monografía del establecimiento balneario de San Juan de Campos*». Imprenta y Librería de J. Iglesias. Huesca.
15. MOON, R. O. (1932). «*Van HELMONT, Chemist, Physician, Phylosopher and Mystio*». Proc. Roy. Soc. Med. vol. XXV, 23.
16. NIETO SAMANIEGO, J. A. (1805). «*Extracto de la Análisis química de las aguas que constituyen la Balsa llamada vulgarmente de las Estacas*». Imprenta de Tomás Amorós. Impresor del Sto. Oficio. Palma.

Balneario

San Juan de la Font Santa

(a 45 kms. de Palma de Mallorca)

Procesos reumáticos crónicos
y afecciones cutáneas

Balneoterapia con agua termal en constante renovación

Sol Mediterráneo
excelentes playas cercanas

Dirección: Sr. Morell - Teléf. (971) 65 50 16