

PARTICULARIDADES DE LA MIGRACION DE ESPECIES QUIMICAS EN EL SISTEMA "AGUA-PELOIDE"

E. N. Pentcheva* y L. Van't dack**

RESUMEN:

Se han realizado estudios comparativos sobre las formas de existencia y migración de la unión de 52 macro y microcompuestos de fase líquida de los peloides (en Francia) en diferentes niveles de maduración, así como sobre las especies minerales que controlan esta migración. Los resultados originales son de una gran importancia para el termalismo, principalmente en la fase líquida de los Peloides, por medio de las especies móviles de sus componentes que podrían actuar sobre el organismo humano. Durante la maduración el carácter hidroquímico del fluido termal inicial cambia significativamente y la diferenciación de las especies de elementos mayoritarios y oligoelementos se efectúa en beneficio de formas móviles, con una posible acción curativa. La fase líquida del peloide manifiesta una saturación favorable en relación con el equilibrio del sistema.

RÉSUMÉ

Des études comparatives sur les formes d'existence et de migration de l'ensemble de 52 macro- et microcomposants de la phase liquide des pelloïdes (en France) aux différents niveaux du "Mûrissement" sont effectuées, ainsi que sur les espèces minérales contrôlant cette migration. Les résultats originaux sont d'une grande importance pour le thermalisme, comme c'est notamment la phase liquide des pelloïdes - au moyen des espèces mobiles de ses ingrédients - qui agit activement sur l'organisme humain. Au cours du mûrissement le caractère hydrochimique du fluide thermal initial, change significativement et la différenciation des espèces des éléments majeurs et les oligoéléments s'effectue au profit des formes mobiles avec une action curative possible la phase liquide de la boue manifeste une saturation favorable par rapport à l'équilibre.

SUMMARY

Comparative studies have been carried out on existing forms and migration of the joining levels of ripening, as well as the mineral species which control

such migration. The original results are of great importance to Thermalism, mainly in the peats liquid phase, through the movable species of their components which could act on the human organism. During the ripening the hydrochemical characters of the initial thermal fluid significantly changes, and the differentiation of the majority elements and trace elements is performed on behalf of movable forms, resulting in a possible curative action. The peats liquid phase shows a favorable saturation with regards to the system balance.

INTRODUCCIÓN

Nuestros trabajos anteriores (1,2) demuestran que los procesos de interacción en el sistema hidrotermal "agua-peloide" intervienen en la formación de sustancias de efecto curativo de los barros terapéuticos del sur de Francia. La composición de oligoelementos (con sus particularidades) ocupa un papel importante. Está basado en la microcomposición específica tan rica de las aguas termales (Sr, B, Li, Rb, Fe, Cu, Zn, Mn, Al, etc). El peloide curativo, madurado durante dos años con el agua termal (a partir de limos arcillosos silíceos), aparecen enriquecidos en oligoelementos: captan bien y selectivamente varios ingredientes de fluido termal. El barro completo se caracteriza por un alto contenido en oligoelementos (1,2) que juegan un complejo papel muy importante por su acción sobre el organismo. Se ha demostrado la importancia de la duración de la maduración sobre el acúmulo estable de oligoelementos en el peloide sobre todo en su fase líquida- el verdadero medio- concentrador de oligoelementos. Todos los oligoelementos aparecen atraídos hacia esta fase (en asociaciones estables y activas) - muy rica en oligoelementos en relación con el agua termal- y el barro ejercerá sobre el organismo una acción por las formas solubles y coloidales de los ingredientes de esta fase. Este estudio microgeoquímico sobre el sistema "agua termal- peloide" ha contribuido a aclarar los procesos geoquímicos y físico-químicos en los que el resultado es la formación de la composición en oligoelementos del peloide terapéutico y sus particularidades, así como su evolución.

* Instituto geológico de la Academia de Ciencias Búlgara, BG-1113 Sofia, Bulgaria.

** Universidad de Anvers (UIA) Departamento de química, B-2610 Anvers-Wilrijk, Belgica

En los estudios presentes, que se siguen de estas investigaciones, tienen un gran interés las formas de existencia y de migración de los elementos de la macro y microcomposición de la fase líquida de los peloides en las diferentes etapas de su maduración (3 meses, un año, dos años). Los resultados, únicos en el terreno del termalismo, son interpretados paralelamente con los establecidos para el agua termal y se completan con los estudios sobre las especies minerales que controlan la migración de los componentes químicos en todas las fases acuosas.

METODOLOGIA

Las formas de existencia y de migración de los macro y micro constituyentes de la fase líquida de los peloides en diferente grado de maduración y del agua termal inicial, así como las especies minerales tan diversas que controlan esta migración, son fijados aplicando el programa WATEQ4F (3); se trata de 52 macro y micro parámetros de las fases acuosas y de 207 de sus especies, descubiertas por primera vez, así

como de una selección entre los valores de los índices de saturación ($\log AP/KT$) de 215 especies minerales, más o menos en equilibrio con la composición de la fase líquida. Las concentraciones de oligoelementos se estudian con la ayuda de métodos de análisis sensibles, ICP, AES, AAA (4, 65) y de los elementos mayoritarios, de un sistema analítico complejo (7).

RESULTADOS Y DISCUSION

1) Los resultados obtenidos para las formas de migración de los elementos mayoritarios de la fase líquida del barro madurado durante 3 meses y dos años, yuxtapuestos a aquellos concernientes al agua termal, se representan en la Fig. 1 (se han seleccionado solamente 18 parámetros entre los 48 valores más significativos). Se constata:

a) que los principales iones del barro del lado de los cationes, Calcio, tienen concentraciones totales parecidas en las diferentes etapas de maduración y en

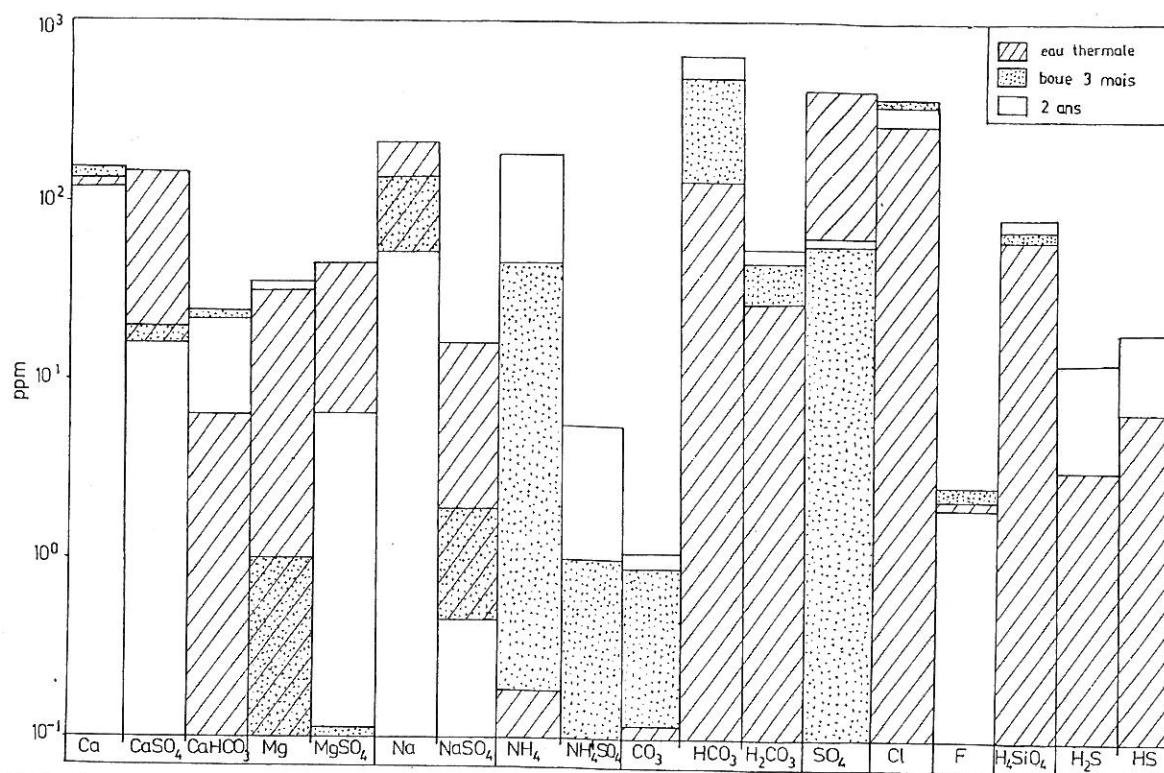


Figure 1

el agua termal. (Fig. 2) Pero los procesos hidrogeoquímicos, que se producen durante esa maduración desembocan en una diferenciación de distintas formas de calcio:

1) Durante la maduración los cationes simples Ca^{2+} (muy móviles) permanecen en concentraciones análogas.

2) La evolución del barro llega a un cambio pronunciado de carácter químico de formas compuestas y complejas de calcio, con un resultado importante en lo que respecta a la movilidad de este componente principal: las formas sulfatadas poco móviles del agua termal son reemplazadas (incluso después de los 3 meses) por formas mucho más

móviles (CaHCO_3^+). Un hecho muy importante para la explicación del efecto terapéutico de los peloides.

b) Para los otros elementos alcalinoterreos, que disminuye bruscamente en la fase líquida del barro (atraído probablemente en la fase sólida), pero que se concentran muy bien en la fase líquida después de una maduración más prolongada (Fig. 2), la tenden-

cia parece la misma: las formas más móviles de Mg^{2+} permanecen en la fase líquida del barro, la situación hidroquímica del agua termal ha cambiado considerablemente (Fig. 1). El parámetro "dureza" (d°) manifiesta una disminución pronunciada durante el primer año y una disminución sensible al fin del segundo.

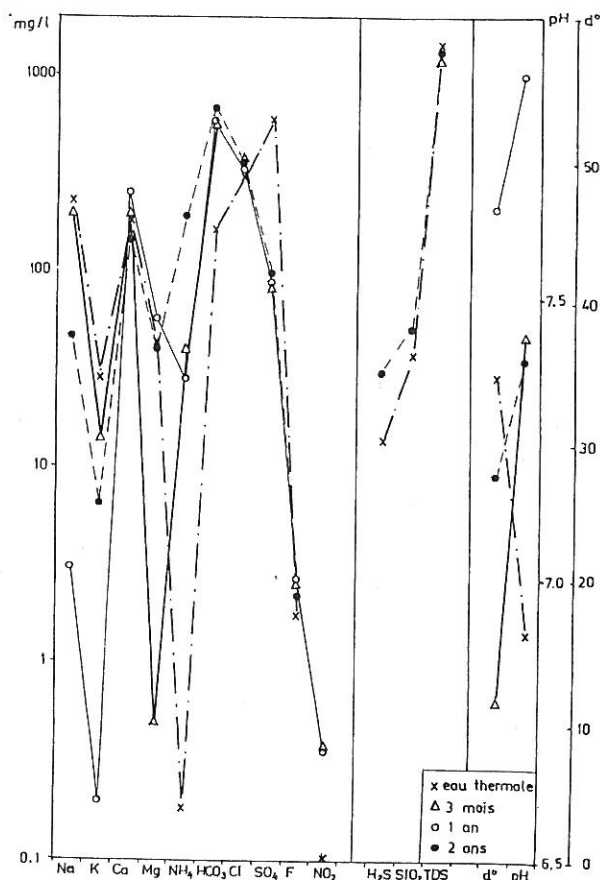


Figure 2.

c) Los otros iones principales, el Sodio, tienen un destino diferente a lo largo de la maduración:

1) Permanecen en el agua termal sin cambios durante los tres meses.

2) Las concentraciones de sodio total disminuyen bruscamente durante el primer año para aumentar más de un grado al final del segundo (Fig. 2). Así: el carácter químico de la fase líquida de los peloides cambia de "sódica" hacia "cálcico-magnésica", siendo una tendencia favorable. La diferenciación de las formas principales del sodio evoluciona regularmente en beneficio de los iones simples más móviles en la relación $\text{Na}^+/\text{NaSO}_4^-$: alrededor de $10 \rightarrow 65 \rightarrow 100$ (Fig. 1). El otro elemento alcalino, el potasio, sigue el mismo comportamiento hidrogeológico que su análogo el sodio.

d) Una particularidad muy característica en la fase líquida del peloide es la concentración significativa de compuestos del amonio. En el agua termal esas concentraciones no se tienen en cuenta, en la fase líquida del barro los valores totales aumentan, para llegar al fin de los dos años de maduración a concentraciones susceptibles de ser medidas con aquellas del sodio y del calcio (Fig. 2). Todo esto es debido a procesos de reducción que se desarrollan por la acción de las bacterias del nitrógeno y del azufre, reducción en un medio rico en materia orgánica en estado de desintegración. Los iones móviles NH_4^+ aumentan cada vez más durante la maduración. (Fig. 1).

e) Los aniones principales como son los HCO_3^- ,

son los más importantes en la fase líquida del peloides ($\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$) en comparación con el agua termal ($\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$). Los sulfatos quedan en tercer lugar después de los cloruros mucho más estables (Fig.2). Es curioso que durante la maduración el carácter aniónico total de la fase líquida no cambia, incluidos los fluoruros. Este hecho es avalado por los resultados relativos a la estabilidad del valor total del residuo seco, que es siempre análogo, incluso en el agua termal.

En relación con el SiO se constata lo mismo. Los NO_2^- , que están ausentes en el agua termal, aparecen en cantidades menores de 1 mg/l en los barro.

Volviendo sobre el equilibrio carbonatado y sus especies hacemos las siguientes constataciones:

1) En la fase líquida del barro prevalecen los iones HCO_3^- , seguida por la forma neutra H_2CO_3 y de los carbonatos (Fig. 1);

2) El mismo orden siguen las concentraciones de estas formas en el agua termal pero en los barro las especies iónicas HCO_3^- y sobre todo CO_3^{2-} superan las especies moleculares menos móviles H_2CO_3 : $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3 = 12$ (barro) $\rightarrow 6$ (agua); $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{CO}_3 = 0,005$ (agua). Este hecho está de

acuerdo con las variaciones de pH durante la maduración: los valores de estos parámetros muestran una importante alcalinización relativa durante la maduración: de 0,5 unidades durante los 3 primeros meses, el doble al final del primer año, después una bajada hasta pH = 7,4 y estabilización.

f) Como ha sido ya señalado, los cloruros (en forma iónica Cl^-) permanecen estables; los sulfatos disminuyen relativamente en beneficio de los sulfuros (Fig. 1), con el predominio mínimo de HS^- más estables y más móviles a lo largo de la maduración. Los F^- y Si en forma de H_4SiO_4 (en todas las etapas) son las más invariables a causa, probablemente, de su afinidad hacia la fase sólida (la formación de silicatos y fluoruros poco o nada solubles, hemosorción, etc).

II) La migración de oligoelementos en la fase líquida de los peloides es aún más diferenciada durante el periodo de maduración y aún más interesante después de su interpretación tanto en el aspecto balneoterápico como hidrogeoquímico. En las Fig 3 y 4 se pueden observar las particularidades siguientes:

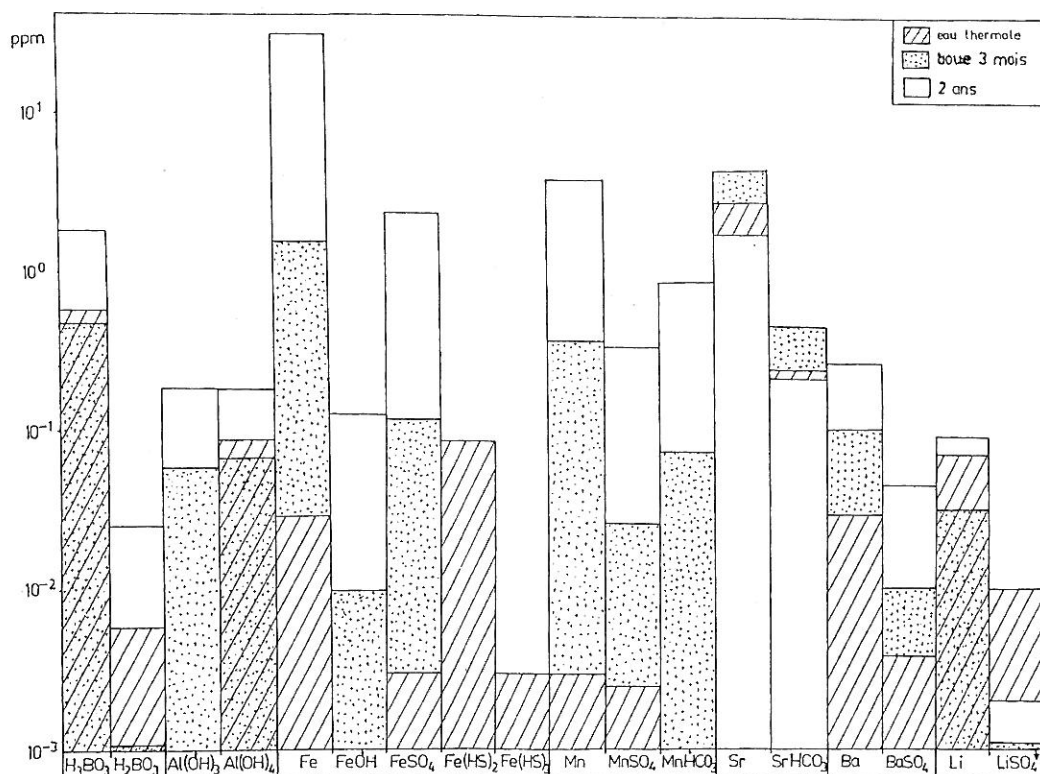


Figure 3

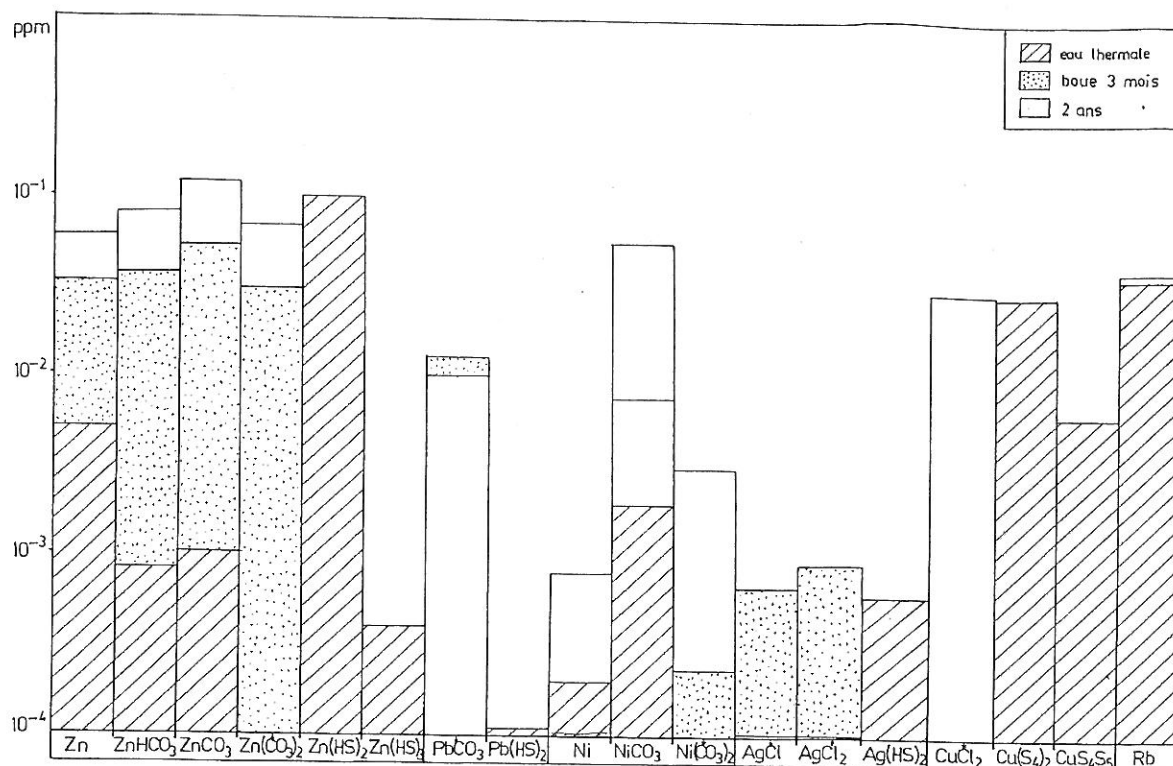


figure 4

a) El B que se concentra relativamente en los barros, permanece en forma molecular H_3BO_3 en relación al anión $H_2BO_3^-$ como en el caso del agua termal.

b) Para el Al, siempre muy abundante, la especie aniónica $Al(OH)_4^-$ es casi única, en la fase líquida del barro se constata una equivalencia de dos formas de hidróxidos $Al(OH)_3$ y $Al(OH)_4^-$ durante toda la maduración. Se da por supuesto en ese caso la forma coloidal en equilibrio con la fase sólida del barro.

c) El hierro, abundantemente presente en la fase líquida del barro manifiesta un comportamiento de acumulación con el progreso de la maduración (en formas simples y complejas) (Fig. 3). El hidróxido (II) (inexistente prácticamente en el agua termal) aparece en la fase líquida del barro junto con los iones simples e iones complejos $FeSO_4$. Las especies sulfuradas permanecen con más frecuencia en la migración estable del hierro en el agua termal, en complejos estables hidrosulfurados.

d) El manganeso, difícilmente detectable en el agua termal (en concentraciones casi equivalentes: iones simples $\leftrightarrow$ complejos $MnSO_4$) se manifiesta significativamente en la fase líquida del barro (1) cada vez más concentrado a medida que avanza la

maduración (paralelamente con hierro). Los iones simples permanecen seguidos de cerca de los iones complejos móviles $MnHCO_3^+$ y las especies neutras $MnSO_4$.

e) La concentración de Sr es constante en el agua y en la fase líquida del barro, en relación $Sr/SrHCO_3^+$ también persistente con la prevalencia de los cationes simples Sr^{2+} .

f) Igualmente se constata (estabilidad de relaciones de especies de migración $Ba/BaSO_4$) para el Ba que aparece concentrado en el barro en relación al agua termal inicial (Fig.3). Los cationes simples (mucho más móviles) son más abundantes en el barro, y de un valor favorable para el enriquecimiento en oligoelementos de la fase líquida. Se impone el paralelismo entre los dos homólogos alcalinoterrenos.

g) Los cationes muy móviles de litio se concentran relativamente mejor en relación a otras formas de migración, $LiSO_4^-$, en comparación con el agua termal inicial. Esto no es válido para el otro elemento alcalino raro, el Rubidio (Fig. 4) en el que las concentraciones en el barro permanecen equivalentes a las del agua termal.

h) La concentración repartida entre una verdadera riqueza de especies (Fig. 4) y la diferenciación entre el agua termal y el barro es muy destacada. En el peloide (no importa en que etapa de maduración) las especies: iones simples y complejos carbonatados son análogamente concentrados, si bien el agua termal se enriquece en formas simples y sulfúreas, sobre todo $\text{Zn}(\text{HS})_2$ con una muy débil participación de formas carbonatadas. La gran importancia de los procesos de maduración que cambian con frecuencia la fisonomía hidroquímica del fluido termal inicial llegan a ser cada vez más evidentes. Todo esto en beneficio de la peloidoterapia.

i) Se constata una importante diferencia en lo que concierne a las especies de Pb, mucho más frecuente en la fase líquida del barro (Fig. 4) sobre todo en formas carbonatadas. Las especies carbonatadas del Ni (muy diversa NiCO_3 Y $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$) son las más frecuentes en los barros en relación con las concentraciones bajas de este oligoelemento en el agua termal. La forma neutra NiCO_3 es siempre la que predomina.

j) El Cu, se concentra en el barro en forma de cloruros tanto que el agua son los complejos sulfurados los que predominan. Lo mismo se constata en lo referente a la plata: los cloruros AgCl y AgCl_2 se concentran $\rightleftharpoons \text{Ag}$ en fase sólida" que tiende a la derecha, evidentemente con el avance del proceso de maduración.

III) La gran diferencia establecida entre las condiciones y los parámetros de la migración de los componentes del fluido termal y de la fase líquida de los peloide, creado en los procesos de maduración durante dos años, puede ser observado examinando otros parámetros importantes, por ejemplo el índice de saturación $\log AP/KT$. Los resultados para las especies minerales principales que controlan la migración de componentes de la fase líquida del barro, yuxtapuestos a los valores de los índices para el agua termal, se puede observar en la Fig 5. Vemos que:

a) El agua termal en todos los casos permanece infrasaturada en relación con las fases minerales examinadas (excepto en caso de tremolita) y varias veces muy cerca del equilibrio en los casos de calcita, calcedonita, clorita;

b) La fase líquida del barro muestra una saturación para todos los minerales observados a excepción de los casos de clorita y de SiO_2 (bastante cerca del equilibrio);

c) En el caso del barro de tres meses, se destacan hechos transitorios: bien sea valores de saturación muy cerca de los correspondientes a los dos años (aragonita, calcita, calcedonita, fluorita, SiO_2), bien diferenciadas demasiado pronunciadas (dolomita) o ausencia de valores de $\log AP/KT$ a apreciar en intervalos de valores cerca del equilibrio: $=0 \leq \Omega \leq 1$.

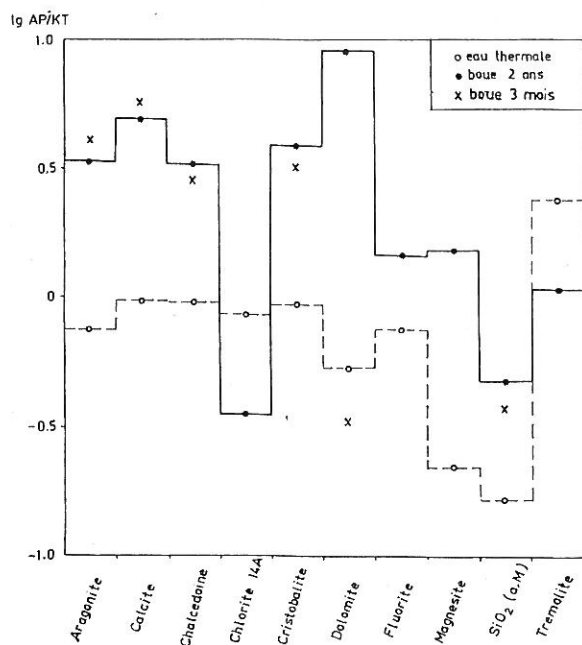


Figure 5.

La transformación de las condiciones de migración es más que evidente. Y todo en beneficio de la concentración y saturación de la fase líquida del barro.

En conclusión podemos decir que los oligoelementos en la fase líquida de los peloides estudiados mantienen variaciones destacadas y una diferenciación significativa en el curso de la maduración, siempre en beneficio del efecto

terapéutico de la fase líquida del barro, incluidas las formas coloidales. La concentración de formas móviles aumenta de ordinario en el curso de la maduración. Los iones simples, los hidróxidos y complejos predominan en los peloides. Se hace evidente que los procesos de formación y de maduración de los barros tienen una gran importancia en los cambios profundos hidroquímicos del fluido termal inicial y respectivamente de su acción terapéutica.

BIBLIOGRAFÍA

PENTCHEVA E.N., VAN'T DACK L., VERRIER J., 1994. Matér. 30ième Congrès Intern. SITH Bucarest-Sinaia, Roumanie, p. 48-60.

PENTCHEVA E.M., VAN'T DACK L., 1995. Boletín Sociedad Española de Hidrología Médica, vol. X, nr. 2, p. 81-87.

BALL J.W., NORDSTROM D.K., ZACHMANN D.W., 1987. U.S. Geol. Surv., Open-File Rep. 87-50, 108 pp.

ZADGORSKA Z., PENTCHEVA E.N., 1989. Proc. 11ère Conf. Nat. Hydrochimie, Sofia, Bulgarie, p. 35-40.

PENCHEVA E.N., 1983. Matér. XIXième Congrès Intern. SITH, Vilnius, Russie, p. 114-131.

PENTCHEVA E.N., 1984. Thèse de Doctorat d'Etat. Inst. Géologique, Acad. bulg. Sci., Sofia, Bulgarie, 245 pp.

PENTCHEVA E.N., VAN'T DACK L., VELDEMAN E., HRISTOV VI., GIJBELS R., 1997. Hydrogeochemical characteristics of geothermal systems in South Bulgaria (Monographie). Université d'Anvers (UIA), 130 p.