

Caracterización hidroquímica de las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del Oja-Tirón. Procesos de contaminación

Juan José Martínez-Bastida^{1,*}, Mercedes Araúzo¹ y María Valladolid²

¹ Dpto. de Contaminación Ambiental, Centro de Ciencias Medioambientales-CSIC, Serrano 115 dpto. 28006 Madrid. mercedes@ccma.csic.es

² Dpto. de Biodiversidad y Biología Evolutiva, Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid. marval@mncn.csic.es

* Corresponding author: martinez.bastida@ccma.csic.es

ABSTRACT

Hidrochemical characterization of the superficial and underground waters in the Oja-Tiron basin. Pollution processes

A large hidrochemical characterization of the superficial and underground waters has been carried out in the Oja-Tiron basin (La Rioja-Castilla and León, Spain), a territory where the intensive irrigated agriculture is the land's principal use. A net of 28 wells has been established, located in the alluvial aquifers of the Oja and the Tirón, as well as 10 river stations, in the Oja, Tirón and Zamaca rivers. A total of 11 sampling campaigns with seasonal frequency has been carried out from 2003 to 2005. In the middle and lower zones of the Tirón aquifer and the North West side of the Oja aquifer the waters present elevated hardness and a calcium sulphate composition, as a consequence of the lithological surroundings with gypsum and loamy facies. In the rest of the Oja aquifer, the composition is mixed and calcium bicarbonated. The existence of a problem of diffuse pollution of the water resources was observed as a consequence of nitrate leaching from agricultural fertilizers in large zones of the Oja and Tiron aquifers. Also, high levels of hexavalent chromium have been detected in some points of the Oja aquifer and the wastewater effluent of Santurde, where a tannery is located whose wastes could produce a human health risk due to the high mobility and toxicity of the hexavalent chromium.

Key words: Water resources, alluvial aquifers, intensive agriculture, water supply, diffuse pollution, nitrate, hexavalent chromium.

RESUMEN

Caracterización hidroquímica de las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del Oja-Tirón. Procesos de contaminación

Se ha llevado a cabo una amplia caracterización hidroquímica de las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del Oja-Tirón (La Rioja-Castilla y León, España), territorio donde el uso principal del suelo es la agricultura intensiva de regadío. Se ha establecido una red de 28 pozos, situados en los acuíferos aluviales del Oja y el Tirón, y 10 estaciones fluviales, en los ríos Oja, Tirón y Zamaca, y se han llevado a cabo un total de 11 campañas de muestreo de 2003 a 2005, con frecuencia estacional. En la zona media y baja del Aluvial del Tirón y en el sector noroeste del Aluvial del Oja las aguas presentan una elevada dureza y una composición de tipo sulfatada cálcica, como consecuencia del entorno litológico de facies yesíferas y margosas. En el resto del Aluvial del Oja, la composición es de tipo mixto y bicarbonatada cálcica. Se observa la existencia de un problema de contaminación difusa de los recursos hídricos debido a la lixiviación de nitrato procedente de las prácticas de fertilización agrícola en amplias zonas del Aluvial del Oja y el Aluvial del Tirón. Asimismo, se han detectado elevadas concentraciones de cromo hexavalente en algunos puntos del Aluvial del Oja y en el efluente residual de Santurde, localidad donde existe una curtiduría cuyos vertidos podrían generar un riesgo para la salud, debido a la gran movilidad del cromo hexavalente y su elevada toxicidad.

Palabras clave: Recursos hídricos, acuíferos aluviales, agricultura intensiva, abastecimiento de agua, contaminación difusa, nitrato, cromo hexavalente.

INTRODUCCIÓN

El deterioro que vienen experimentando los recursos hídricos en las últimas décadas constituye un grave riesgo para la salud y el bienestar de las personas, así como un severo problema ambiental (Ruiz, 1998). Algunos de los principales problemas de conservación de las aguas superficiales y subterráneas vienen dados por procesos de contaminación difusa, como la lixiviación y escorrentía de los fertilizantes nitrogenados (Sánchez-Pérez *et al.*, 1994, 2003; Villalba *et al.*, 1995; Arrate *et al.*, 1997; Durán & Vallejo, 1998; Lenhart *et al.*, 2003). Otros se originan por vertidos puntuales de núcleos urbanos e industriales sobre los cauces fluviales (con mayor o menor grado de depuración). Los acuíferos aluviales resultan especialmente vulnerables a este tipo de procesos de contaminación (Bernhard *et al.*, 1992; Meinardi *et al.*, 1995; Loftis, 1996; Kacaroglu & Gunay, 1997; Ibe & Agbam, 1999; Landreau *et al.*, 1999; Hudak, 2000; Pauwels *et al.*, 2001; Muhammetoglu *et al.*, 2002 y Chae *et al.*, 2004), debido a la gran permeabilidad de los depósitos aluviales, a la proximidad del nivel freático a la superficie del terreno, a la conexión hidráulica entre las aguas superficiales y las subterráneas en el conjunto río-acuífero y, sobre todo, a los usos del territorio (agricultura intensiva en las zonas de vega, generalmente).

Con el fin de realizar un diagnóstico sobre el estado de conservación de los recursos hídricos de la cuenca del Oja-Tirón (La Rioja-Castilla y León, España), se ha llevado a cabo una amplia caracterización hidroquímica de sus aguas superficiales y subterráneas, analizando el efecto de las principales fuentes de contaminación que se derivan de los usos del territorio de la región, en la que domina la agricultura intensiva y se da la presencia de industrias de curtiduría. En observaciones realizadas en la década de los ochenta (IGME, 1988) se constataba la peligrosidad potencial del agua de esta zona para el consumo humano, por sus efectos sobre la salud, debido a la presencia de niveles de contaminación por nitrato superiores a 50 mg L^{-1} en la sección norte del acuífero del Oja, alcanzándose valores de hasta 140 mg L^{-1} en las zonas más contaminadas.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se sitúa en el Dominio de la Depresión del Ebro, Cuenca del Ebro y su superficie queda definida por los límites de los acuíferos aluviales de los ríos Oja y Tirón (La Rioja Alta y provincia de Burgos). Ambos ríos, de escasa longitud (55 y 80 km respectivamente), nacen en la sierra de la Demanda y confluyen antes de drenar al Ebro.

El Aluvial del Oja es un acuífero de tipo libre. Pertenece a la Unidad Hidrogeológica 09.04.03 con una superficie aproximada de 148.5 km^2 (CHE, 1998), que se sitúa en su totalidad en la Comunidad de La Rioja. El espesor medio del acuífero aluvial del Oja es de unos 12 m (CHE, 1998) y el espesor medio saturado de unos 7.6 m (IGME, 1985). Su sustrato geológico lo conforman depósitos del Cuaternario (coluviales, aluviales, terrazas aluviales, terrazas bajas y conos de pie de monte), con una litología de gravas gruesas aluviales, gravas poligénicas, arenas y limos (IGME, 1985) de alta permeabilidad y con el nivel freático situado a escasa profundidad, factores que favorecen los procesos de lixiviación desde la zona no saturada a la zona saturada y extreman la vulnerabilidad de las aguas subterráneas. Las terrazas medias y altas generalmente están desconectadas hidráulicamente del sistema río-acuífero, por lo que no han sido incluidas en este estudio. La recarga del acuífero procede de la infiltración y escorrentía del agua de precipitación sobre la cuenca y de los retornos de riego. Estos se generan como consecuencia de un riego en exceso en las zonas de vega, al sobrepasar la capacidad de campo del suelo y desencadenarse procesos de drenaje hacia el acuífero. Las extracciones por bombeo para usos de regadío y abastecimiento conducen a situaciones de sobreexplotación del acuífero durante los períodos actuales y contribuyen a modificar su dinámica natural.

Sobre la Unidad Hidrogeológica 09.04.02, denominada Aluvial del Tirón, discurre el tramo medio del río Tirón. Su superficie aproximada es de 30 km^2 , con un 25 % del territorio perteneciente a la Comunidad de La Rioja y un 75 % a

Castilla y León (provincia de Burgos). Al igual que el Aluvial del Oja, también se trata de un acuífero aluvial de tipo libre, y su sustrato geológico lo conforman aluviales, terrazas y abanicos aluviales del Cuaternario, si bien se ubica sobre un yacente constituido por margas y yesos del Mioceno medio y superior (CHE, 1998). El valle presenta una importante asimetría, con gran desarrollo de las terrazas en su margen derecha, que drenan en sentido norte, y un fuerte escarpe en la margen izquierda, localizado sobre las facies yesíferas de Cerezo. La recarga del acuífero se produce en toda la extensión del aluvial, y procede de la infiltración directa del agua de las precipitaciones, de la escorrentía superficial de la cuenca y de los retornos de riego. El acuífero se explota fundamentalmente para riego agrícola y abastecimiento en algunos sectores del mismo.

La principal actividad económica que se desarrolla en el área de estudio es la agricultura intensiva (remolacha, patata, guisante, judía verde, cereal de invierno), aunque también se da el cultivo de leñosas en menor medida (choperas, viñedos, frutales). El tipo de riego más generalizado es la aspersión, si bien en leñosas se aplica generalmente riego por goteo. El modelo imperante de agricultura intensiva conlleva un uso de los fertilizantes y del agua de riego en exceso (Candela Lledó, 1998). Por otra parte, la presencia tradicional de curtidurías en el valle del Oja podría suponer una fuente de contaminación del agua por cromo hexavalente (Cr VI), debido al uso del cromo trivalente (Cr III) como curtiente, y a las posibles transformaciones de su estado de valencia ante determinadas condiciones. En Santurde se localiza una curtiduría cuyo efluente residual se junta con las aguas residuales urbanas y discurre por un canal superficial que finalmente se infiltra en el acuífero aluvial del Oja, a escasa distancia del municipio, sin que haya existido ningún tipo de tratamiento de depuración.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se ha establecido una red de 28 pozos, situados en los acuíferos aluviales del Oja y el Tirón, y

10 estaciones fluviales, en los ríos Oja y Tirón y en el arroyo Zamaca. Se han llevado a cabo un total de 11 campañas de muestreo distribuidas en cada una de las estaciones (primavera, verano, otoño e invierno) de los años del periodo mayo de 2003-diciembre de 2005. En la figura 1 se representa la localización de todas las estaciones de la red muestreo en la cuenca del Oja-Tirón. En cada estación de muestreo se midieron *in situ* la profundidad del nivel freático (en los pozos), con un Hidronivel Meyer, y la altitud, mediante un GPS Garmin GPS 12. Las muestras de agua de pozo se obtuvieron con una botella muestreadora de apertura horizontal de 2.5 L o un Hidronivel Meyer. Sobre cada muestra se midió la conductividad eléctrica, mediante un conductivímetro HANNA HI 9033, y se analizaron en laboratorio las siguientes variables: fósforo total, nitrógeno total, nitratos y nitritos. Durante la primera campaña de muestreo también se realizó la determinación química de fosfatos, sulfatos, bicarbonatos, cloruros, calcio, potasio, magnesio, sodio y sílice. Los aniones se determinaron mediante cromatografía iónica. Para el análisis de cationes se utilizó espectrometría de emisión ICP-AES (plasma de acoplamiento inductivo). El nitrógeno total y el fósforo total se valoraron por colorimetría, el primero mediante el método 2,6-dimetil fenol (Lange, 1998) y el segundo mediante el método del fosfomolibdeno (Murphy & Riley, 1962). Ambos métodos incluyen una digestión previa de la muestra con peroxidisulfato de sodio. La variable denominada "nitrógeno orgánico + amonio", se obtuvo por la diferencia entre el nitrógeno total y las concentraciones de nitrato más nitrito, expresadas en mgN L⁻¹. Se realizaron clasificaciones de los tipos de agua según la dureza (Cáceres Cuenca, 1986) y la composición iónica (diagrama de Piper).

Durante las cuatro campañas de muestreo de la primera anualidad se realizó, además, una caracterización química de los siguientes elementos traza en las muestras de agua: Cr, Cu, Ni, Zn, Al, Co, Cd, Fe, Pb, Hg, Mn, Ti, Mo, Ag, Li, B, Se, As, Sr, Ba, Sn y Sb. Los elementos traza se analizaron mediante espectrometría de emisión ICP-AES (plasma de acoplamiento inductivo) y cromatografía iónica. Los que presentaron

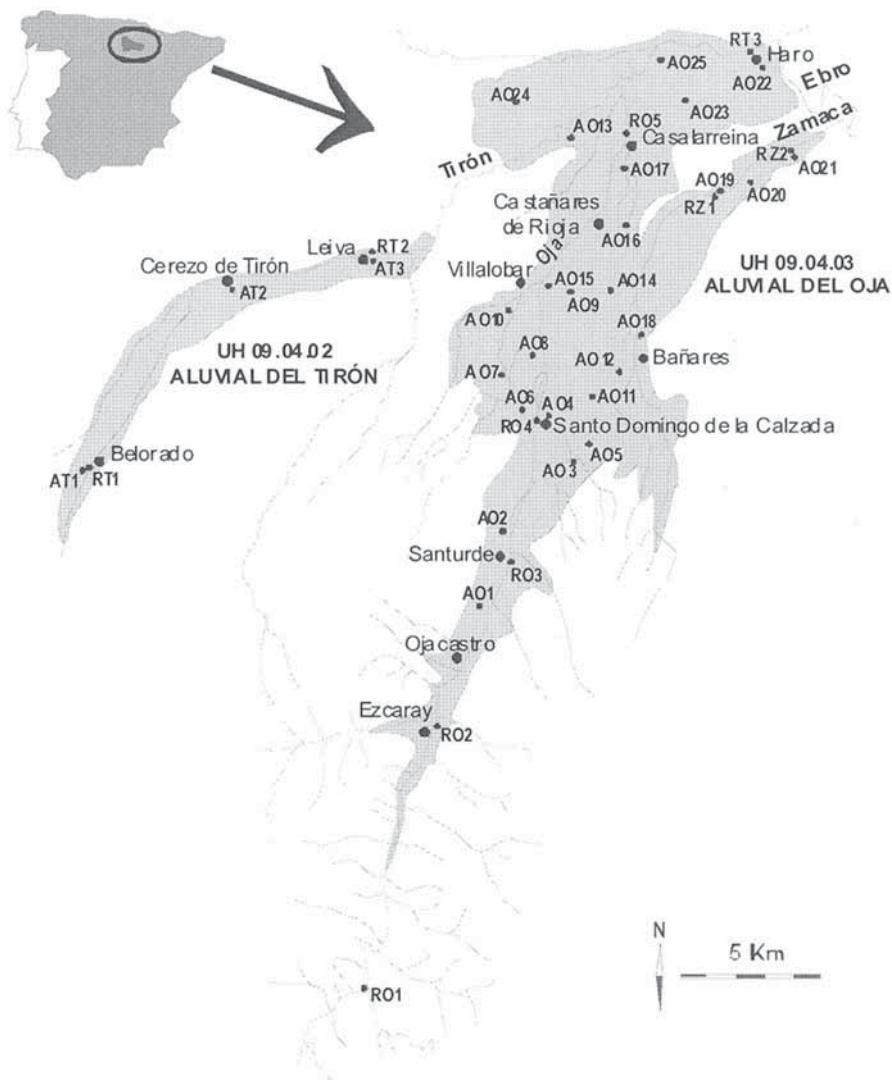


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo en el Aluvial del Oja y el Aluvial del Tirón. *Location of the sampling sites in the Oja and Tirón alluvial aquifers.*

concentraciones por debajo del límite de detección ($10\mu\text{g L}^{-1}$) no se han incluido en los resultados. Las muestras para la analítica de elementos traza fueron previamente digeridas mediante ataque nítrico-perclórico, a fin de terminar las concentraciones totales de cada elemento. Además del cromo total, también se analizó el cromo hexavalente (Cr VI) durante las campañas 2003 y 2004, mediante el método colorimétrico del difenil-carbacida en solución ácida (APHA, 1998). En las determinaciones químicas de

elementos traza se incluyó como punto adicional de muestreo el efluente urbano de Santurde.

La valoración de la aptitud de las aguas para el riego agrícola, se ha realizado atendiendo a los criterios establecidos en el estudio FAO nº 29 (Ayers & Westcot, 1985), según recomendación del Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro.

La distribución de la superficie de regadío sobre los terrenos aluviales de la cuenca Oja-Tirón se ha determinado a partir del Mapa de Cultivos y Aprovechamientos de España (MAPYA, 2005).

Tabla 1. Valores medios (\pm desviaciones estándar) de algunos parámetros físico químicos del agua en los ríos Oja, Tirón y Zamaca y en los acuíferos Aluvial del Oja y Aluvial del Tirón, durante 2003, 2004 y 2005. Se indican los valores que exceden los límites imperativos (*) y niveles guía (**) establecidos en los objetivos de calidad (C2) del Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro. *Mean values (\pm standard deviations) of some physico-chemical water parameters in the Oja, Tirón and Zamaca rivers and the Oja and Tirón alluvial aquifers during 2003, 2004 and 2005. Values exceeding imperative limits (*) and guideline levels (**) established in the quality objectives (C2) of the Hydrological Plan of the Ebro Basin are indicated.*

Estaciones	Conductividad	Nitrógeno total	Nitratos	Nitritos	N orgánico + Amonio	Fósforo total	Fosfatos	N/P
RO1	16 \pm 7	0.69 \pm 0.62	0.3 \pm 0.6	0.00 \pm 0.00	0.61 \pm 0.64	0.01 \pm 0.00	0.00	69 \pm 62
RO2	141 \pm 70	2.18 \pm 1.30	6.9 \pm 6.1	0.00 \pm 0.00	0.63 \pm 0.56	0.24 \pm 0.35**	0.03	34 \pm 35
RO3	123 \pm 27	1.27 \pm 0.48	3.0 \pm 1.1	0.00 \pm 0.00	0.60 \pm 0.57	0.03 \pm 0.01	0.03	55 \pm 31
RO4	174 \pm 42	2.37 \pm 1.12	8.2 \pm 5.8	0.00 \pm 0.00	0.51 \pm 0.63	0.08 \pm 0.04	0.22	46 \pm 54
RO5	268 \pm 50	5.92 \pm 1.27	22.6 \pm 6.0	0.39 \pm 0.34*	0.76 \pm 0.70	0.15 \pm 0.06**	0.50	49 \pm 24
RZ1	205 \pm 30	1.15 \pm 0.30	3.3 \pm 3.3	0.20	0.38 \pm 0.48	0.05 \pm 0.02	0.12	23 \pm 1
RZ2	610 \pm 452	14.74 \pm 14.43	57.4 \pm 54.3*	0.30	1.75 \pm 2.27	0.22 \pm 0.20**	0.27	62 \pm 23
RT1	422 \pm 171	1.27 \pm 0.63	4.5 \pm 3.9	0.00	0.26 \pm 0.28	0.07 \pm 0.01	0.00	18 \pm 6
RT2	1300 \pm 305*	5.81 \pm 4.28	24.6 \pm 20.0	0.00	0.26 \pm 0.34	0.10 \pm 0.08	0.00	80 \pm 52
RT3	870 \pm 398*	7.13 \pm 4.14	30.3 \pm 18.3	0.24	0.27 \pm 0.07	0.12 \pm 0.10	0.00	74 \pm 36
AO1	222 \pm 33	2.84 \pm 1.93	8.1 \pm 4.6	0.00 \pm 0.00	0.99 \pm 1.11	0.06 \pm 0.03	0.10	57 \pm 46
AO2	202 \pm 34	3.12 \pm 1.41	9.1 \pm 5.7	0.00 \pm 0.00	1.07 \pm 0.74	0.05 \pm 0.03	0.10	67 \pm 35
AO3	829 \pm 22*	23.80 \pm 3.90	99.8 \pm 16.8*	0.00	1.26 \pm 1.23	0.04 \pm 0.02	0.00	601 \pm 203
AO4	180 \pm 48	3.53 \pm 1.84	11.6 \pm 8.3	0.00 \pm 0.00	0.91 \pm 0.81	0.05 \pm 0.04	0.10	77 \pm 36
AO5	855 \pm 36*	27.23 \pm 8.36	103.4 \pm 19.8*	0.00	3.88 \pm 3.96	0.03 \pm 0.01	0.00	880 \pm 81
AO6	268 \pm 48	5.51 \pm 3.98	23.4 \pm 18.5	0.00	0.23 \pm 0.20	0.11 \pm 0.04	0.00	49 \pm 18
AO7	734 \pm 68*	15.63 \pm 1.96	63.6 \pm 9.5*	0.00	1.27 \pm 0.39	0.10 \pm 0.06	0.25	201 \pm 94
AO8	402 \pm 216	10.62 \pm 5.83	40.7 \pm 22.3	0.08 \pm 0.13**	1.43 \pm 1.18	0.06 \pm 0.07	0.03	252 \pm 166
AO9	229 \pm 37	8.05 \pm 3.21	29.7 \pm 15.1	0.00 \pm 0.00	1.33 \pm 1.02	0.06 \pm 0.08	0.03	281 \pm 161
AO10	489 \pm 216	13.69 \pm 8.79	57.8 \pm 35.2*	0.00	0.63 \pm 1.19	0.05 \pm 0.02	0.00	286 \pm 247
AO11	179 \pm 27	4.21 \pm 1.76	13.3 \pm 8.8	0.00 \pm 0.00	1.20 \pm 1.04	0.02 \pm 0.02	0.00	303 \pm 215
AO12	238 \pm 17	6.79 \pm 2.48	24.8 \pm 8.5	0.00 \pm 0.00	1.18 \pm 1.18	0.02 \pm 0.01	0.00	508 \pm 335
AO13	2543 \pm 738*	16.37 \pm 0.32	63.0 \pm 6.5*	0.00	2.13 \pm 1.50	0.12 \pm 0.08	0.00	212 \pm 185
AO14	212 \pm 18	4.89 \pm 2.48	21.2 \pm 10.3	0.00	0.10 \pm 0.16	0.05 \pm 0.03	0.00	108 \pm 41
AO15	202 \pm 50	4.25 \pm 2.84	16.3 \pm 11.5	0.00 \pm 0.00	0.63 \pm 0.47	0.06 \pm 0.03	0.20	80 \pm 50
AO16	224 \pm 20	5.18 \pm 0.83	21.3 \pm 3.1	0.00	0.36 \pm 0.30	0.05 \pm 0.04	0.00	171 \pm 128
AO17	485 \pm 140	13.52 \pm 5.47	54.4 \pm 23.9*	0.00 \pm 0.00	1.22 \pm 1.23	0.03 \pm 0.02	0.00	695 \pm 538
AO18	786 \pm 56*	30.22 \pm 4.28	119.9 \pm 18.5*	0.00 \pm 0.00	3.13 \pm 2.21	0.06 \pm 0.04	0.09	651 \pm 228
AO19	491 \pm 279	13.91 \pm 10.42	59.6 \pm 43.9*	0.00	0.45 \pm 1.01	0.03 \pm 0.02	0.00	1039 \pm 874
AO20	686 \pm 185	18.83 \pm 8.20	84.9 \pm 40.0*	0.00	0.00 \pm 1.39	0.06 \pm 0.07	0.00	1308 \pm 1912
AO21	679 \pm 39	19.67 \pm 4.06	83.2 \pm 17.4*	0.00	0.87 \pm 1.28	0.03 \pm 0.03	0.00	1051 \pm 1077
AO22	775 \pm 31*	21.48 \pm 1.41	88.9 \pm 1.2*	0.00	1.39 \pm 1.16	0.09 \pm 0.12	0.00	1028 \pm 1122
AO23	341 \pm 156	8.32 \pm 9.95	34.5 \pm 41.9	0.00	0.52 \pm 0.54	0.03 \pm 0.02	0.00	1366 \pm 2247
AO24	1134 \pm 169*	9.39 \pm 2.66	20.3 \pm 14.5	0.00	4.80 \pm 1.99	3.01 \pm 2.03**	7.50**	4 \pm 3
AO25	1165 \pm 104*	37.40 \pm 8.25	151.5 \pm 27.3*	0.00	3.17 \pm 4.45	0.05 \pm 0.02	0.00	885 \pm 521
AT1	747 \pm 390*	12.45 \pm 18.67	45.3 \pm 68.2	0.00	2.22 \pm 3.26	0.03 \pm 0.02	0.00	340 \pm 444
AT2	2153 \pm 235*	42.15 \pm 7.85	172.3 \pm 27.2*	0.00	3.23 \pm 3.45	0.05 \pm 0.02	0.02	1201 \pm 725
AT3	1344 \pm 465*	27.92 \pm 10.50	113.4 \pm 46.3*	0.00 \pm 0.00	2.30 \pm 2.06	0.17 \pm 0.31**	0.30	742 \pm 1169

Los niveles piezométricos se han estimado a partir de los datos de altitud y de los valores medios de la profundidad del nivel freático obtenidos en cada punto de muestreo. Se ha elaborado un mapa piezométrico con estos datos y sobre el mismo se han dibujado flechas que indican el sentido del flujo subterráneo del agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran algunos parámetros físico-químicos que caracterizan los ríos Oja, Tirón y Zamaca y a los acuíferos Aluvial del Oja y Aluvial del Tirón. Se observa que el objetivo de calidad C2 (agua adecuada para el riego, baño, ciprínidos y la producción de agua potable con tratamiento A2) establecido en el Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro (R. D. 1664/1998; Orden de 13 de agosto de 1999) para los ríos Oja y Tirón y para sus acuíferos aluviales asociados, no se cumple en las aguas de la zona medio-baja del río Tirón y en la mayor parte de su acuífero aluvial, ni tampoco en el sector medio-bajo del acuífero aluvial del Oja, debido fundamentalmente a los niveles de conductividad y nitrato. Se observa, por otra parte, que la práctica totalidad del nitrógeno total del agua corresponde a la forma química del nitrato. El nivel guía de fósforo total establecido en los objetivos del Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro (0.13 mg L^{-1} , valor de referencia no imperativo para aguas con categoría C2), fue sobrepasado en los puntos RO2, RO5, RZ2, AO24 y AT3. El cociente N/P también presentó valores generalmente muy elevados tanto en las aguas superficiales como en las subterráneas. A diferencia del nitrato, el fósforo inorgánico tiende a ser fuertemente absorbido por las partículas del suelo, por lo que no suele plantear problemas cuando se producen procesos de drenaje y lixiviación en terrenos agrícolas (salvo cuando se alcanza el umbral de saturación de fósforo absorbido para ese suelo, Siemens *et al.*, 2004). Valores bajos del cociente N/P, en torno a 12-16, corresponde generalmente a situaciones en las que la procedencia del enriquecimiento en nitrógeno es de origen urbano (efluentes de depuradora) o no existen procesos de contaminación (San

Diego-McGlone *et al.*, 2000), mientras que los valores elevados podrían relacionarse a los efectos de la actividad agrícola intensiva (debido a los procesos de lixiviación de los fertilizantes). En el caso que nos ocupa, los valores elevados del cociente N/P en amplias zonas de los dos acuíferos parecen podrían estar indicando que el origen del proceso de contaminación por nitrato procede de los fertilizantes agrícolas.

En cuanto a la hidroquímica del sistema, en el río Oja (Tabla 2) domina el tipo de agua bicarbonatada cálcica, mientras que en el río Tirón y en el arroyo Zamaca es sulfatada cálcica. En el Aluvial del Oja el agua es bicarbonatada cálcica en el tercio sur del acuífero, si bien domina la forma sulfatada cálcica en el resto del acuífero. En el Aluvial del Tirón, al igual que en el río, las aguas son sulfatadas cálcicas. La tipificación según la dureza (Tabla 2) presenta aguas blandas en la totalidad del río Oja y en las cabeceras del Tirón y del Zamaca, salvo en los tramos bajos de ambos. El Aluvial del Oja presenta aguas blandas en su tercio sur, y en el resto del acuífero alternan las aguas desde blandas a muy duras. En el Aluvial del Tirón varían desde los tipos medianamente dulce-dura a muy dura, en función de la distancia a la zona de influencia de las facies yesíferas de Cerezo de Río Tirón.

La presencia de facies yesíferas en la zona noroeste de la cuenca confiere a las aguas subterráneas del Aluvial del Tirón y del noroeste del Aluvial del Oja altos niveles de sulfato (RT2, AT2, AO13) y conductividad (RT2, RT3, AT2, AT3, AO13, AO24 y AO25) y por tanto, menor calidad para su uso como agua de riego y abastecimiento. De hecho, la elevada conductividad que se alcanza en esta zona del acuífero, genera restricciones de uso de agua para riego de carácter ligero-moderado (Ayers & Wescot, 1985), y los niveles de ambos parámetros en AT2 y AO13, exceden el límite fijado por el Real Decreto 140/2003 (que transpone la Directiva 98/83/CE), por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Asimismo, la concentración máxima admisible de nitrato (50 mg L^{-1}) según el Real Decreto 261/1996 (que transpone la Directiva 91/676/CEE, relativa a la protección de

Tabla 2. Concentraciones de aniones y cationes en el agua de los ríos Oja, Tirón y Zamaca y de los acuíferos Aluvial del Oja y Aluvial del Tirón, durante 2003, 2004 y 2005. (* valores que exceden los límites imperativos establecidos en los objetivos de calidad (C2) del Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro). *Anion and cation concentrations in the water of the Oja, Tirón and Zamaca rivers and Oja and Tirón alluvial aquifers during 2003, 2004 and 2005. (* values exceeding the imperative limits established in the quality objectives (C2) of the Hydrological Plan of the Ebro Basin).*

	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Dureza		Clasificación Piper
	meq L ⁻¹										°F	tipo	
RO1	0.1	0.1	0.0	0.00	0.10	0.011	0.0	0.0	0.1	0	1	Muy blanda	Bicarbonatada sulfatada cálcica
RO2	0.8	0.3	0.1	0.02	0.11	0.007	0.1	0.3	1.0	0	6	Muy blanda	Bicarbonatada cálcica
RO3	1.2	0.4	0.1	0.02	0.11	0.008	0.1	0.2	1.2	0	8	Blanda	Bicarbonatada cálcica
RO4	1.8	0.5	0.1	0.04	0.11	0.008	0.2	0.7	1.6	0	11	Blanda	Bicarbonatada cálcica
RO5	2.1	0.5	0.2	0.08	0.13	0.008	0.3	0.9	1.8	0	13	Blanda	Bicarbonatada cálcica
RZ1	1.5	0.6	0.1	0.01	0.11	0.004	0.2	0.8	0.0	0	11	Blanda	Sulfatada cálcica
RZ2	3.4	1.3	0.4	0.04	0.17	0.026	0.9	1.8	0.0	0	23	Medianamente dura	Sulfatada cálcica
RT1	2.3	0.6	0.3	0.01	0.14	0.005	0.4	1.7	0.0	0	14	Blanda-medianamente dulce	Sulfatada cálcica
RT2	9.4	1.6	2.3	0.03	0.10	0.009	0.9	9.9*	0.0	0	55		Sulfatada cálcica
RT3	4.8	1.2	1.1	0.03	0.12	0.007	0.7	5.0*	0.0	0	30		Sulfatada cálcica
AO1	2.7	0.7	0.2	0.03	0.14	0.008	0.3	0.7	2.4	0	16	Medianamente dulce	Bicarbonatada cálcica
AO2	1.8	0.4	0.2	0.04	0.13	0.011	0.2	0.6	1.6	0	11	Blanda	Bicarbonatada cálcica
AO3	1.1	0.3	0.1	0.01	0.18	0.010	0.1	0.5	1.2	0	7	Blanda	Bicarbonatada cálcica
AO4	1.3	0.4	0.2	0.02	0.11	0.008	0.2	0.6	1.2	0	8	Blanda	Bicarbonatada cálcica
AO5	7.4	1.6	0.6	0.03	0.19	0.008	2.0	2.9	0.0	0	45	Dura	Sulfatada cálcica
AO6	1.9	0.5	0.2	0.01	0.13	0.004	0.2	0.8	0.0	0	12	Blanda	Sulfatada cálcica
AO7	6.5	2.3	0.5	0.03	0.20	0.010	1.4	4.1	0.0	0	44	Dura	Sulfatada cálcica
AO8	1.7	0.4	0.1	0.02	0.11	0.007	0.2	0.6	1.2	0	11	Blanda	Bicarbonatada cálcica
AO9	1.7	0.5	0.2	0.03	0.13	0.007	0.4	0.7	1.0	0	11	Blanda	Bicarbonatada sulfatada cálcica
AO10	2.2	0.7	0.2	0.00	0.13	0.004	0.4	1.2	0.0	0	15	Medianamente dulce	
AO11	1.9	0.6	0.2	0.02	0.12	0.007	0.4	0.9	1.2	0	12	Blanda	Bicarbonatada sulfatada cálcica
AO12	2.4	0.7	0.2	0.01	0.13	0.018	0.5	1.1	1.4	0	16	Medianamente dulce	Bicarbonatada sulfatada cálcica
AO13	14.7	20.0	11.4*	0.04	0.15	0.085*	9.3*	33.5*	0.0	0	173	Muy dura	Sulfatada magnésica
AO14	1.7	0.5	0.1	0.01	0.10	0.003	0.3	0.9	0.0	0	11	Blanda	Sulfatada cálcica
AO15	1.7	0.4	0.2	0.07	0.12	0.007	0.1	0.5	1.8	0	10	Blanda	Bicarbonatada cálcica
AO16	1.8	0.6	0.2	0.05	0.11	0.003	0.4	1.0	0.0	0	12	Blanda	Sulfatada cálcica
AO17	3.5	0.9	0.3	0.02	0.14	0.009	0.8	1.6	1.8	0	22	Medianamente dulce-dura	Sulfatada bicarbonatada cálcica
AO18	6.2	1.4	0.5	0.07	0.23	0.009	1.3	2.7	3.0	0	38		Sulfatada bicarbonatada cálcica
AO19	5.7	1.6	0.6	0.05	0.18	0.006	1.5	2.9	0.0	0	36	Dura	Sulfatada cálcica
AO20	5.6	1.7	0.6	0.05	0.16	0.006	1.6	3.0	0.0	0	37	Dura	Sulfatada cálcica
AO21	5.7	1.7	0.6	0.06	0.16	0.007	1.7	3.0	0.0	0	37	Dura	Sulfatada cálcica
AO22	6.0	2.2	0.6	0.01	0.15	0.004	2.1	3.4	0.0	0	41	Dura	Sulfatada cálcica
AO23	1.8	0.7	0.2	0.01	0.09	0.004	0.3	0.9	0.0	0	12	Blanda	Sulfatada cálcica
AO24	8.0	3.6	1.3	0.58	0.52	0.014	2.3	3.5	0.0	0	58	Muy dura	Sulfatada cálcica
AO25	10.3	3.4	0.9	0.06	0.23	0.008	3.4*	4.9	0.0	0	69	Muy dura	Sulfatada cálcica
AT1	3.5	0.8	0.4	0.01	0.15	0.005	0.5	2.3	0.0	0	22	Medianamente dulce-dura	Sulfatada cálcica
AT2	21.1	9.0	4.4	0.00	0.17	0.068	2.3	29.2*	1.0	0	151	Muy dura	Sulfatada cálcica
AT3	5.5	1.4	0.5	0.76	0.32	0.009	0.5	4.7	3.0	0	34	Dura	Sulfatada cálcica

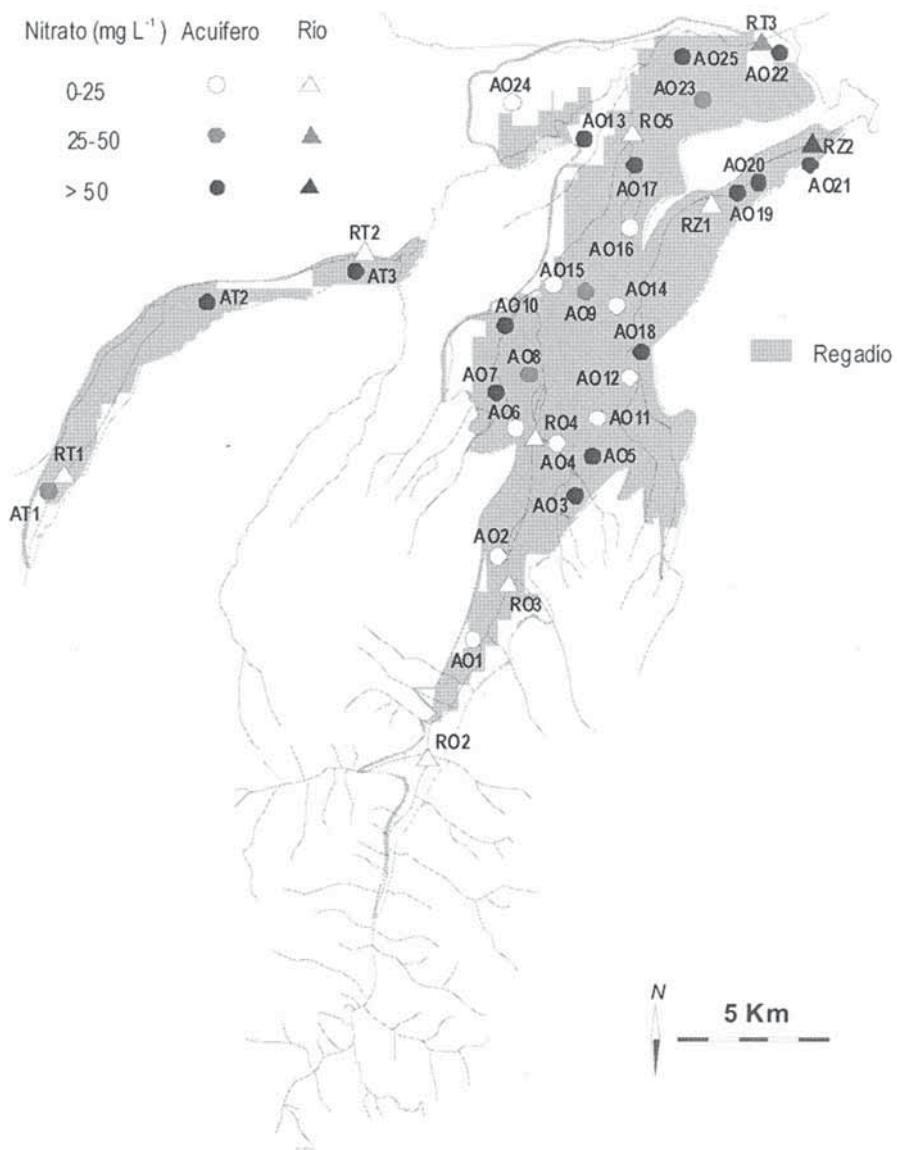


Figura 2. Distribución de la superficie de regadío en el Aluvial Oja y el Aluvial del Tirón. Contenido medio de nitrato observado en cada una de las estaciones de muestreo. *Irrigation area distribution in the Oja and Tirón alluvial aquifers. Average nitrate concentration observed in each sampling site.*

las aguas contra la contaminación por nitratos de origen agrícola) es sobrepasada en amplias zonas del tramo final del arroyo Zamaca (RZ2), en el Aluvial del Oja (AO3, AO5, AO7, AO10, AO13, AO17, AO18, AO19, AO20, AO21, AO22, AO25) y en el Aluvial del Tirón (AT2, AT3). Las aguas subterráneas en estos sectores no son aptas para el consumo humano. Por otra parte, los altos niveles de nitrato en los sectores

citados anteriormente, así como en RT3, AO8, AO23 y AT1, generan restricciones de tipo severo en el uso de agua para riego agrícola (Ayers & Wescot, 1985). En el resto del Aluvial del Oja las restricciones debido a la presencia de nitrato son de tipo ligero a moderado.

El exceso en la aplicación de los fertilizantes nitrogenados y la vigencia de sistemas de riego poco optimizados, favorecen los procesos de

lixiviación del nitrato y la contaminación difusa de los recursos hídricos. El avance progresivo del proceso de contaminación por nitrato en los acuíferos del Oja y el Tirón durante las últimas décadas ha sido evidente (IGME, 1988; CHE, 2003; Zeta Amaltea, 2005; Arauzo *et al.*, 2006). Los mayores problemas de contaminación se observan en las zonas bajas de los acuíferos (Fig. 2). Los niveles crecientes de nitrato en

estas zonas pueden explicarse por el efecto acumulativo de los procesos de lixiviación desde las explotaciones de regadío situadas sobre la superficie aluvial. La evolución del cociente N/P viene a reforzar la hipótesis sobre el origen agrícola de la contaminación por nitrato. Por otra parte, se observa un solapamiento entre la distribución espacial de los nitratos en las masas de agua subterránea (Fig. 2) y la localización de

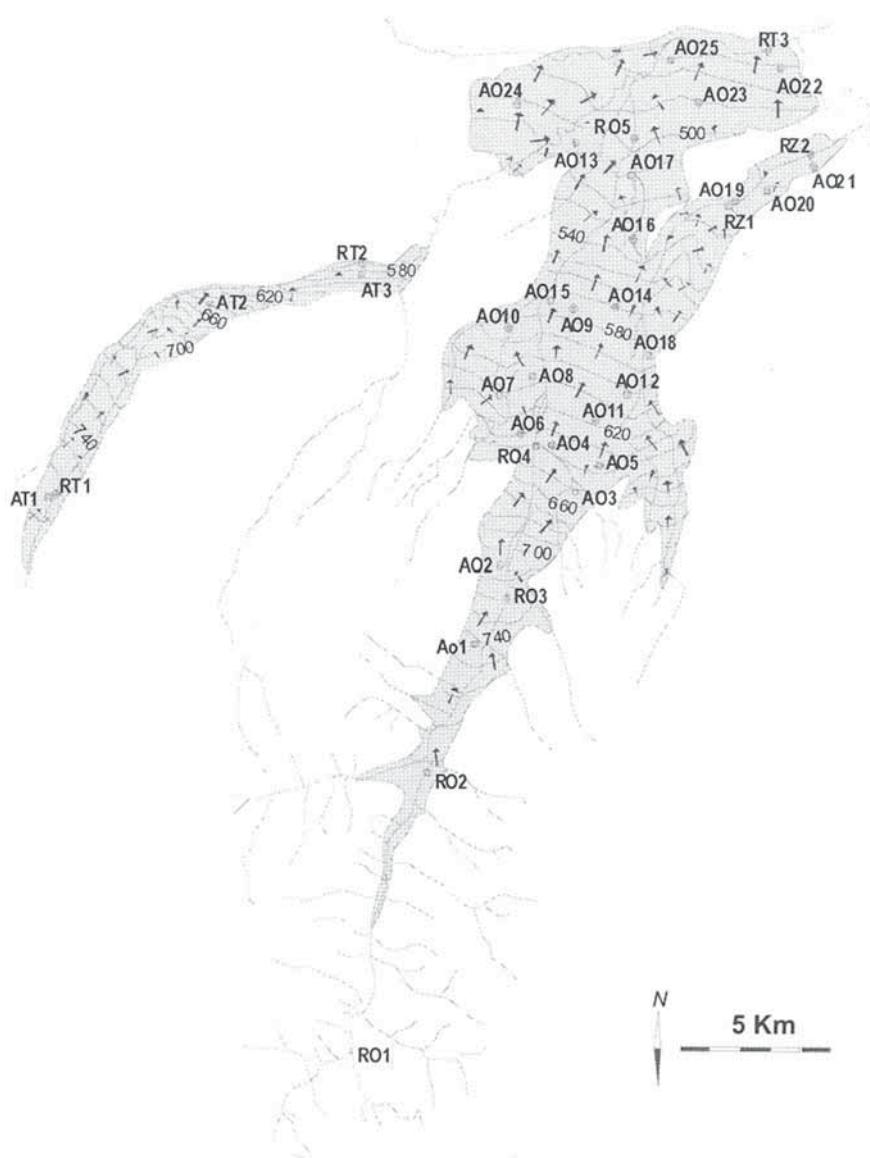


Figura 3. Mapa piezométrico y sentido del flujo subterráneo en el Aluvial Oja y el Aluvial del Tirón. *Piezometric map and underground flowlines in the Oja and Tirón Aquifers.*

Tabla 3. Elementos traza analizados en el canal de aguas residuales de Santurde, en el río Oja, en el Aluvial del Oja y en el Aluvial del Tirón, durante las campañas de muestreo de 2003 (media ± desviación estándar). (* valores que exceden los límites imperativos establecidos en los objetivos de calidad (C2) del Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro). El límite de detección es $10 \mu\text{g L}^{-1}$. *Analyzed trace elements in the Santurde wastewater channel, in the Oja River, in the Oja and Tirón alluvial aquifers, during the 2003 sampling campaigns (mean value ± standard deviation). (* values exceeding the imperative limits established in the quality objectives of water C2) of the Hydrological Plan of the Ebro Basin). Detection limit is $10 \mu\text{g L}^{-1}$.*

Estación	Sr	Fe	Al	Cr
Ref.	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Residual Santurde	153 ± 89	675 ± 1094	237 ± 379	207 ± 229
RO1	8.6 ± 14.4	96 ± 112	155 ± 212	nd
RO2	82.8 ± 61.6	276 ± 294	115 ± 78	nd
RO3	75 ± 65	181 ± 209	76 ± 86	nd
RO4	98.1 ± 85	80 ± 92	132 ± 175	nd
RO5	244 ± 56	91 ± 119	143 ± 258	10 ± 10
AO1	178 ± 55	118 ± 134	120 ± 169	nd
AO2	152 ± 45	53 ± 98	74 ± 138	nd
AO4	130 ± 23	105 ± 161	176 ± 336	32 ± 64
AO8	288 ± 213	56 ± 80	61 ± 95	$80 \pm 159^*$
AO9	186 ± 74	37 ± 52	101 ± 179	nd
AO11	130 ± 50	51 ± 60	72 ± 99	nd
AO12	154 ± 43	179 ± 189	182 ± 281	nd
AO15	141 ± 40	176 ± 179	108 ± 94	nd
AO17	372 ± 146	91 ± 88	103 ± 153	nd
AO18	1375 ± 131	72 ± 95	97 ± 176	nd
AT3	2023 ± 1499	97 ± 107	36 ± 39	nd

las áreas del acuífero con mayor tendencia a la acumulación (flujos subterráneos convergentes), y ralentización del flujo del agua (Fig. 3). El sentido del flujo del agua en el Aluvial del Oja puede explicar las mayores concentraciones de nitrato observadas en la zona que va de Bañares hacia el arroyo Zamaca, en el área medio-occidental y en todo la zona norte (Fig. 2), y los menores niveles en las zonas centrales con mayor tasa de renovación del agua (AO11, AO12, AO14, AO15, AO16). En el Aluvial del

Tirón, el nivel de contaminación por nitrato es muy elevado, sobre todo en el tramo bajo del acuífero a partir de Cerezo de río Tirón. Su morfología alargada, estrecha y encajada, y su importante asimetría (con gran desarrollo de las terrazas de su margen derecha y un fuerte escarpe sobre las facies yesíferas de la margen izquierda) condicionan la dinámica hídrica.

De la totalidad de elementos traza analizados en las estaciones de muestreo, sólo en el caso del hierro, el aluminio, el estroncio y, en menor medida, el cromo, se obtuvieron valores de concentración por encima del límite de detección (Tabla 3). Se observa que las concentraciones de cromo total y de Cr VI (Tabla 4) en los puntos RO5, AO4 y AO8 excedían el valor máximo establecido en el Real Decreto 995/20, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes; U.S.E.P.A., 1998 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ para el cromo VI y $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para el cromo total). Esta presencia de Cr VI en determinados puntos del acuífero Aluvial del Oja por encima de los niveles recomendados supone un riesgo para la salud, debido a su gran movilidad y su elevada toxicidad, y podría explicarse por la actividad de curtidurías que tradicionalmente ha existido en la zona, ya que bajo fuertes condiciones de oxidación, el cromo puede pasar de su forma trivalente (usado como curtiente) a la hexavalente. Se han realizado medidas adicionales de cromo total y de Cr VI en el canal de las aguas residuales de Santurde, que contiene las aguas del efluente residual del núcleo urbano, a las que se suman las del efluente de una curtiduría (Tablas 3 y 4). El canal de aguas residuales de Santurde puede constituir una fuente puntual de contaminación para las aguas del Aluvial del Oja, dado que se infiltra en el acuífero sin ningún tratamiento de depuración. Las condiciones aeróbicas de la zona no saturada y de la zona saturada (Arauzo *et al.*, 2006) favorecerían la permanencia estable del Cr VI en su forma disuelta, tras la infiltración del efluente en el acuífero, que podría aparecer aguas abajo siguiendo el sentido del flujo del agua (Fig. 3), en puntos subterráneos (AO4, AO8) y en el río (RO5). Otra posible hipótesis que podría explicar la presencia de Cr VI en algunos puntos bajos del acuífero y del río Oja podría

Tabla 4. Concentraciones de cromo VI en el canal de aguas residuales de Santurde, en el río Oja y en el Aluvial del Oja, durante las campañas de muestreo de 2003 y 2004. (* valores que exceden los límites imperativos establecidos en los objetivos de calidad (C2) del Plan Hidrológico de la Cuenca del Ebro). *Chromium VI concentrations in the Santurde wastewater channel, in the Oja River and the Oja alluvial aquifer, during the 2003 and 2004 sampling campaigns (* values exceeding the imperative limits established in the quality objectives (C2) of the Hydrological Plan of the Ebro Basin). Detection limit is 10 µg L⁻¹.*

Estación	may-03	ago-03	nov-03	feb-04	may-04	ago-04	nov-04
Canal residual de Santurde	20	160	160	50	50	30	30
RO5	nd	nd	nd	nd	20*	nd	nd
AO4	nd	nd	10*	20*	nd	10*	10*
AO8	nd	nd	nd	10	nd	nd	nd

basarse en la existencia de procesos de lixiviación directa desde suelos contaminados por cromo por antiguos vertidos de otras curtidurías del valle, si bien serían necesarios estudios adicionales para contrastar ambas hipótesis.

CONCLUSIONES

- Los acuíferos Aluvial del Oja y Aluvial del Tirón presentan amplios sectores con problemas de contaminación difusa debido a la lixiviación de nitrato procedente de las prácticas de fertilización agrícola, lo cual, no hace recomendable su uso para abastecimiento y genera un grado de restricción para el riego agrícola de tipo ligero-moderado en amplias zonas.
- Los procesos de lixiviación de nitrato se ven favorecidos por la elevada permeabilidad del sustrato litológico sobre el que se asienta el acuífero, y la aplicación en exceso de fertilizantes y agua de riego, por lo que se hace necesario la optimización de las prácticas de manejo agrícola en la zona.
- Es necesario estrechar la colaboración entre científicos y agricultores con el objetivo de explorar alternativas para alcanzar un modelo sostenible que compatibilice la recuperación de los recursos hídricos y la gestión de los sistemas agrícolas.
- La presencia histórica de curtidurías, que emplean el cromo como curtiente, puede explicar las elevadas concentraciones de cromo hexavalente en algunos puntos del Aluvial del Oja

y en el efluente residual de Santurde, posible fuente puntual de contaminación del acuífero.

- Es indispensable realizar un seguimiento a largo plazo de las tendencias del proceso de contaminación de las masas de agua del área de estudio, profundizando en las relaciones de intercambio río-acuífero, y en los procesos de interacción entre la zona no saturada de las áreas de regadío y las masas de agua subterráneas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado a través del Proyecto del Plan Nacional de I+D (REN2002-02550). La Unión de Agricultores y Ganaderos-Coordinadora de Agricultores y Ganaderos (UAGR- COAG) ha colaborado mediante un Contrato Tecnológico (ref. 2003/672) y el Gobierno de La Rioja, mediante un contrato para la realización de actividades de apoyo tecnológico (ref. 2005/0005), a través de la empresa ECCYSA. La Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo (F.S.E.) participan mediante la financiación de una beca de Formación de Personal Investigador.

REFERENCIAS

- APHA, 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 20th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. USA. 1134 pp.

- ARAUZO, M., M. VALLADOLID & J. J. MARTÍNEZ-BASTIDA. 2006. *Contaminación por nitrato en los acuíferos aluviales del Oja y el Tirón. Una aproximación a escala de cuenca. Periodo 2003-2005*. Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC. 59 pp.
- ARRATE, I., J. M. SÁNCHEZ-PEREZ, I. ANTIGÜEDAD, M. A. VALLECILLO, V. IRIBAR & M. RUIZ. 1997. Groundwater pollution in quaternary aquifer of Vitoria Gasteiz (Basque country, Spain). *Environmental Geology*, 30: 257-265.
- AYERS, R. S. & D. W. WESTCOT. 1985. *Water quality for agriculture*. FAO nº 29. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. 174 pp.
- BERNHARD, C., R. CARBIENER, A. R. CLOOTS, R. FROELICH, C. SCHENCK & L. ZILLIOX. 1992. Nitrate pollution of groundwater in the Alsatian plain (France) –A multidisciplinary study of an agricultural area– The central ried of the Ill River. *Environment. Geo. and Wat. Sci.*, 20: 125-137.
- CANDELA LLEDÓ, L. 1998. *La contaminación de las aguas subterráneas por las actividades agrarias en España: visión desde la investigación*. Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente. Valencia 1998. AIH-GE: 53-64.
- CÁNOVAS CUENCA, J. 1986. *Calidad agronómica de las aguas de riego*. 1986. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. 55 pp.
- CHAE, G. T., K. J. KIM, S. T. YUN, K. H. KIM, S. O. KIM, B. Y. CHOI, H. S. KIM & C. W. RHEE. 2004. Hydrogeochemistry of alluvial groundwaters in an agricultural area: an implication for groundwater contamination susceptibility. *Chemosphere*, 55: 369-378.
- CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL EBRO. 1998. *Delimitación de las unidades hidrogeológicas de la cuenca del Ebro (Plan Hidrológico)*. Memoria. Clave: 09.820.023/0411. 40 pp.
- CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL EBRO. 2003. *Definición de la red de nitratos en aguas subterráneas, muestreo y determinaciones "in situ". Cuenca del Ebro. Memoria*. IPROMA, INOCSA & ESHYG. Área de Calidad de Aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro. 23 pp + Anejo I.
- CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL EBRO. 2005. *Demarcación hidrográfica del Ebro. Implantación de la Directiva Marco del Agua*.
- Caracterización de la demarcación y registro de zonas protegidas. Informe técnico. 243 pp.
- DURÁN VALSERO, J. J. & M. VALLEJO ORDÓÑEZ. 1998. Contaminación de las aguas subterráneas con nitratos procedentes de actividades agrícolas. Consecuencias en el abastecimiento urbano: El caso de Villanueva de Tapia (Málaga). *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. Valencia 1998. AIH-GE: 111-120.
- HUDAK, P. F. 2000. Regional trends in nitrate content of Texas groundwater. *Journal of Hydrology*, 228: 37-47.
- IBE, K. M. & P. U. AGBAMU. 1999. Impacts of human activities on groundwater quality of an alluvial aquifer: a case study of the Warri River, Delta State, SW, Nigeria. *International Journal of Environmental Health Research*, 9: 329-334.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. 1985. *Proyecto de Investigación Hidrogeológica del Cuaternario del río Glera. Comunidad Autónoma de La Rioja*. Tomo I: Memoria. Ministerio de Industria y Energía. Zaragoza. 246 pp.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA. 1988. *Estudio para la determinación espacial de los parámetros hidrogeológicos T y S en el acuífero aluvial del río Oja. Primera fase*. Ministerio de Industria y Energía, Madrid (Informe Técnico no publicado). 40 pp.
- KACAROGLU, F. & G. GUNAY. 1997. Groundwater nitrate pollution in an alluvium aquifer, Eskisehir urban area and its vicinity, Turkey. *Environ. Geol.*, 31: 178-184.
- LANDREAU, A., C. MOUVET & B. NORMAND. 1999. Some hydrologic aspects of solutes transport by infiltration towards the aquifers: nitrates and pesticides. *Houille Blanche-Revue Internationale de l'Eau*, 54: 81-86.
- LANGE. 1998. *Handbook of photometrical operation analysis*. LASA/IP/CADAS/ISIS. Great Britain.
- LENHART, T., N. FOHRER & H. G. FREDE. 2003. Effects of land use changes on nutrient balance in mesoscale catchments. *Physics and Chemistry of the Hearth*, 28: 1301-1309.
- LOFTIS, J. C. 1996. Trends in groundwater quality. *Hydrological processes*, 10: 35-355.
- MAPYA. 2005. Mapa de cultivos y aprovechamientos de España. Escala 1:50.000. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. www.mapa.es.
- MEINARDI, C. R., A. H. W. BEUSEN, M. J. S. BOLLEN, O. KLEPPER & W. J. WILLEMS. 1995.

- Vulnerability to diffuse pollution and average nitrate contamination of European soils and groundwater. *Water Science and Technology*, 31: 159-165.
- MUHAMMETOGLU, H., A. MUHAMMETOGLU & S. SOYUPAK. 2002. Vulnerability of groundwater to pollution from agricultural diffuse sources: a case study. *Water Science and Technology*, 45: 1-7.
- MURPHY, J. & J. P. RILEY. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- PAUWELS, H., P. LACHASSAGNE, P. BORDENAVE, J. C. FOUCHER & A. MARTELAT. 2001. Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. *Appl. Geochemistry*, 16: 583-596.
- RUIZ, J. M. 1998. Aspectos económicos relacionados con la calidad de las aguas. Aplicación al caso de España. *Congreso Ibérico sobre gestión y planificación de las aguas. El agua a debate desde la Universidad. Hacia una nueva cultura del agua*. Zaragoza, 14 a 18 de septiembre de 1998. 26 pp.
- SAN DIEGO-MCGLONE, M. L., V. S. SMITH & V. F. NICOLAS. 2000. Stoichiometric interpretations of C:N:P ratios in organic waste material. *Marine Poll. Bull.*, 40: 325-330.
- SÁNCHEZ-PÉREZ, J. M., I. ANTIGÜEDAD, I. ARRATE, M. RUIZ & I. MORELL. 1994. La zona no saturada y la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz. En: *Investigación en la Zona No Saturada*. I Morell (ed.): 53-66. Serv. Publ. Universitat Jaume I, Castellón, España.
- SÁNCHEZ-PÉREZ, J. M., I. ANTIGÜEDAD, I. ARRATE, C. GARCÍA-LINARES & I. MORELL. 2003. The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country: a case of study. *Sci. of the Total Environment* 317: 173-187.
- SIEMENS, J., K. ILG, F. LANG & M. KAUPENJOHANN. 2004. Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus. *European Journal of Soil Science*, 55: 253-263.
- U. S. EPA. 1998. *Toxicological review of hexavalent chromium*. U.S. Environmental Protection Agency 18549-29-9. Washington DC. 70 pp.
- VILLALBA, M., F. J. B. DE LA ROSA, M. T. RODRIGUEZ & J. C. J. SÁNCHEZ. 1995. Hydrochemical study of an aquifer system in an agricultural area in South-West Spain. *Wat. Res.* 29: 1361-1372.
- ZETA AMALTEA, 2005. *Estudio de afección de los nitratos procedentes de la agricultura a los acuíferos de La Rioja y delimitación de zonas vulnerables*. Informe Técnico. 50 pp + anejos I-III.