

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA ZONA NO SATURADA

Problemática de estudio, tendencias y algunos ejemplos

MORELL, I.

Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
Universitat Jaume I. Castellón.

Introducción

En la mesa redonda sobre "Contaminación de aguas subterráneas por actividades agrícolas. Problemas de reciclaje en riegos" celebrada en 1981 en Barcelona, se concluía que no existía ninguna información en España sobre la zona no saturada y que era de gran interés conocer los mecanismos que rigen el flujo y transporte de solutos en esa zona (Barragán, 1991). Desde entonces, la zona no saturada (ZNS), incluido el suelo, es objeto de atención como consecuencia del papel fundamental que juega en la protección de los acuíferos frente a ciertas actividades contaminantes, en la adquisición de sales por las aguas de infiltración, en estudios de recarga de acuíferos, en el desarrollo óptimo de las prácticas agrícolas y en problemas de ingeniería geológica.

Posiblemente, estos diferentes enfoques de estudio de la ZNS sea la principal causa de la dispersión de conocimientos y de la falta de una metodología de estudio más o menos universal e integradora. El enfoque agrícola atiende primordialmente la zona radicular, como el medio en donde se establecen las relaciones, agua-suelo-planta, el enfoque hidrológico considera al suelo y zona no saturada como factor regulador de la escorrentía y la erosión y como medio evapotranspirador; el enfoque hidroquímico o hidrogeoquímico presta especial atención a los procesos físico-químicos que en ella ocurren; el enfoque microbiológico solo considera el suelo y la zona radicular, en donde la materia orgánica está presente; el enfoque hidrogeológico, posiblemente el más amplio, tiene en cuenta el conjunto suelo-ZNS como un sistema en que tienen lugar procesos que afectan a la recarga y que actúa como atenuante en la contaminación de acuíferos por diversas causas.

El reciente impulso que ha cobrado la investigación de la ZNS en España ha propiciado dos hechos de considerable interés: por una parte, el desarrollo y aplicación de técnicas e instrumentación cada vez más sofisticadas y precisas y, por otra, la potenciación de contactos entre diversos grupos de investigación y de distinta especialización, que ha permitido el intercambio de experiencias y la optimización del trabajo.

La zona no saturada ha sido durante muchos años una especie de "caja negra" en los estudios hidrogeológicos, pues la mayoría de investigaciones se centraban solamente en la zona saturada. Desde hace algunos años, se han llevado a cabo numerosos trabajos, tanto en

algunos años, se han llevado a cabo numerosos trabajos, tanto en laboratorio como en campo, en los que la zona no saturada es estudiada en todos sus aspectos; desde el punto de vista hidráulico (régimen del flujo del agua, propiedades hidrodinámicas, conductividad hidráulica, etc.) e hidroquímico (relaciones agua-medio sólido, reacciones de intercambio iónico, de precipitación, oxidación, reducción, procesos biológicos, etc.).

La mayoría de estas investigaciones van encaminadas a estudiar la lixiviación de sustancias contaminantes que son aplicadas en la superficie del terreno y que dan lugar, una vez que alcancen el acuífero, a la contaminación de las aguas subterráneas. Otros estudios se han centrado en el diagnóstico del poder depurador de la zona no saturada en técnicas de eliminación por aplicación en el terreno o por reutilización para riego de aguas residuales, ya que el medio no saturado adquiere un papel de gran relevancia en la eliminación de sustancias contaminantes presentes en el agua residual que se lixivia hacia el acuífero.

El primer intento serio de intercambiar experiencias y unificar criterios tuvo lugar en 1991, con la celebración del curso titulado "La zona no saturada y la contaminación de aguas subterráneas", organizado en Barcelona por el Departamento de Ingeniería del Terreno de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universitat Politècnica de Catalunya, el Servicio Geológico de la Dirección General de Obras Hidráulicas del MOPT, y el Instituto Agronómico Mediterraneo de Zaragoza del Centro Internacional de Altos Estudios Agronómicos Mediterráneos. La edición de un libro (Candela y Varela, 1993) que recoge las ponencias presentadas marca el primer esfuerzo en un campo no tratado hasta entonces, en forma monográfica, en la literatura científica de nuestro país.

En Noviembre de 1993 se celebraron en Castellón las Primeras Jornadas sobre Investigación en Zona No Saturada, organizadas por el Grupo de Medio Ambiente y Recursos Naturales del Departamento de Ciencias Experimentales de la Universitat Jaume I. En 1994 se edita un libro (Morell, 1994) que recoge las doce ponencias presentadas. Estas jornadas fueron el inicio de reuniones periódicas que ven su segunda edición en las presentes jornadas (ZNS'95) celebradas en Vitoria-Gasteiz.

Esta ponencia trata de ofrecer una visión general, aunque necesariamente sesgada, de los aspectos más relevantes de la investigación en zona no saturada, con especial énfasis en los trabajos que en los últimos años se están llevando a cabo a nivel nacional. Naturalmente, estos trabajos no se recogen de forma exhaustiva por lo que algunos de ellos, de indudable interés, han quedado fuera de esta revisión. Conscientemente, no se abordan los temas relacionados con nuevas instrumentaciones, con determinados aspectos analíticos y con los modelos de simulación, que son objeto de otras ponencias más específicas y, por tanto, más documentadas.

Factores de incertidumbre

Una de las peculiaridades limitantes de los estudios en zona no saturada es la relativa a la escala de trabajo y a la representatividad de los resultados. Con frecuencia, los estudios se realizan en parcelas experimentales cuya elección no siempre depende de criterios de representatividad sino de disponibilidad y los resultados obtenidos son difícilmente extrapolables a áreas más extensas. Si se tiene en cuenta que el factor litológico es determinante tanto del régimen hidrodinámico como del comportamiento hidrogeoquímico, la variabilidad espacial (cambios laterales de facies, espesor variable de la zona no saturada, diferentes usos del suelo, flujos locales o preferenciales,...) dificulta notablemente la extrapolación. Por otra parte, la variabilidad de las condiciones climáticas debe ser considerada y no sólo los parámetros convencionales y relativamente fáciles de controlar, como puede ser la lluvia, sino también la temperatura del aire y del suelo (ciertas reacciones son termodependientes), la insolación, vientos, etc.. Particular interés tiene este aspecto en los estudios de recarga de acuíferos y en el cálculo de la evapotranspiración y de eficiencia de riegos.

La instrumentación necesaria para controlar estas variables puede considerarse básica, tanto desde el punto de vista de su utilización como de la necesidad de utilizarla. Pero también debe prestarse especial atención a su correcta instalación, calibración y mantenimiento. Probablemente las mayores incertidumbres se encuentran en la instalación de lisímetros, que alteran la estructura del suelo, y de los tomamuestras de agua intersticial, que están sujetos a flujos preferenciales, provocados o no, a procesos de interacción entre el material poroso y el agua y, en última instancia, el agua recogida puede sufrir modificaciones durante su almacenamiento en la cápsula. También los tensiómetros presentan limitaciones de uso.

Algunas variables son determinadas en laboratorio, como es el caso de la porosidad, densidad y conductividad hidráulica. Debe evitarse en lo posible la alteración de las muestras de suelo para obtener valores más o menos representativos. Mayor cuidado debe tenerse cuando se trata de reproducir procesos de movilidad de solutos. Estas experiencias se suelen hacer en batch o en columnas. Las primeras, experiencias en batch, consisten en favorecer el contacto íntimo entre el agua y el suelo mediante agitación, asumiendo flujo nulo, con lo que ciertas reacciones, como pueden ser procesos de cambio iónico o adsorción de metales, se favorecen al aumentar el tiempo de contacto y, sobre todo, la superficie total de interacción. Las experiencias en columnas permiten simular distintas condiciones de flujo y son tanto más válidas cuanto mayor sea la homogeneidad litológica y mejor se conserven las estructuras originales.

Otra posible fuente de errores se deriva de las determinaciones analíticas en aguas y suelos. Los contaminantes poco reactivos no presentan más dificultades que las inherentes al propio método de análisis, a veces engorrosos, pero las sustancias reactivas deben ser determinadas tanto en la fase líquida como en la sólida, de ahí que la manipulación de las

muestras y, sobre todo, los métodos de extracción deben seguir un protocolo estandarizado. Los principales problemas son los relativos a la extracción de metales pesados (métodos secuenciales o de extracción selectiva) y a la determinación de plaguicidas.

Mención especial requieren las técnicas más específicas de simulación de flujo y transporte de solutos, que son tanto más eficaces cuanto mayor y más fiable sea la información básica disponible.

A pesar de todos estos problemas, o quizás precisamente por ello, la investigación en zona no saturada se muestra como un campo de gran interés científico y aplicado en el que el enfoque multiparamétrico debe ayudar a reducir el margen de incertidumbre y puede conducir a resultados satisfactorios. La unificación de criterios y metodologías de muestreo, de obtención de los distintos parámetros de interés y del tratamiento de los datos es una necesidad cuya consecución es uno de los principales objetivos de estas Jornadas.

Parámetros de utilidad y caracterización del medio físico

Los estudios en ZNS, cualquiera que sea su finalidad, requiere un control continuo de ciertos parámetros variables y la determinación precisa de características intrínsecas del medio. Para tener la posibilidad de alcanzar los objetivos previstos y, en cualquier caso, para optimizar el rendimiento del trabajo, es necesario planificar cuidadosamente la investigación de manera que cualquier omisión no invalide otros datos o les reste eficacia.

Son numerosos los tratados sobre física del suelo (Jury et *al.*, 1991), los handbooks sobre zona no saturada (Wilson et al, 1995; Russell, 1995), sobre procesos geoquímicos (Luckner and Schestakow, 1995) y sobre normas de muestreo (ASTM, 1990, 1992, 1993, 1995). En este apartado solo se mencionan algunos de los parámetros más habitualmente utilizados y que constituyen los elementos básicos en estudios de zona no saturada.

Textura

El estudio del flujo del agua y, especialmente, de los procesos físico-químicos que ocurren en la ZNS no puede llevarse a cabo sin conocer la distribución granulométrica del suelo. En general, las fracciones gruesa se determinan por tamizado y la diferenciación entre limos y arcillas se consigue fácilmente por densimetría (aerómetro de Boyoucos). Suele ser suficiente determinar la textura en muestras seleccionadas del perfil del suelo cuyo número depende de la homogeneidad litológica vertical y horizontal.

Mineralogía

La cuantificación aproximada de cada tipo de arcilla (illita, caolinita, esmectitas..) presentes en el suelo es de gran interés en el estudio de ciertos procesos de adsorción (cambio iónico) que dependen, entre otros

factores, de la capacidad de cambio, y de procesos de degradación de plaguicidas y otros compuestos orgánicos.

Densidad

La densidad aparente (δ_b) se refiere a la masa de suelo seco por volumen de suelo. La densidad mineral (δ_m) es la masa de suelo seco por volumen de sólidos del suelo.

Humedad

El grado de humedad (θ) se mide por el contenido volumétrico (cm^3/cm^3) de agua en el suelo (θ_v), o por el contenido gravimétrico (gr/gr) de masa de agua por masa de suelo seco (θ_g). Los valores de θ están comprendidos entre 0, para un suelo totalmente seco, y un máximo de saturación (G), cuando todos los poros están ocupados por agua.

Grado de saturación es la relación entre el volumen de agua y el volumen de agua a saturación. Después de que un suelo saturado ha drenado por gravedad alcanza la llamada capacidad de campo. El contenido de humedad correspondiente a este estado es la capacidad de retención.

En el trabajo de Martínez Fernández *et al.* (1994) se describen las técnicas más usuales para la determinación de la humedad, con especial énfasis en el método TDR (Time Domain Reflectometry).

Potencial de agua en el suelo

El agua en la ZNS está sometida a una presión menor que la atmosférica, y es la resultante de los denominados potencial gravitacional (efecto de la gravedad), potencial matricial (interacciones del agua con la matriz sólida), potencial osmótico (presencia de solutos en el agua), potencial de presión del aire y potencial de presión de sobrecarga.

En la práctica, sólo se suele considerar el potencial de succión (F), incluido en el matricial, y el potencial gravitacional (z), de manera que el potencial total (h) se puede expresar como:

$$h = z - F$$

h expresado en unidades de longitud por unidad de peso (cm 6 m).

Si la altura de referencia es asumida como $z = 0$ en la superficie del suelo:

$$h = F$$

A ésta presión se le denomina succión o tensión (Φ) que se expresa en centímetros de altura de agua. En estudios edafológicos se suele utilizar el potencial pF , correspondiente al logaritmo decimal de la tensión. El potencial se mide con tensiómetros.

Conductividad hidráulica

La conductividad hidráulica, K, es una función de las características intrínsecas de la matriz del suelo y de las propiedades del fluido contenido en dicho suelo.

El valor de K decrece de manera exponencial a medida que disminuye el valor de la humedad (θ). K suele expresarse como el producto de la conductividad correspondiente a saturación K_s por una conductividad relativa que decrece al disminuir K_r . Esta disminución es tanto más brusca cuanto más gruesa es la textura del medio sólido (Samper, 1991).

Curvas características

Para caracterizar los parámetros hidráulicos básicos que rigen el flujo de agua en la zona no saturada, se utilizan las denominadas curva de retención o curva de succión-humedad, y la curva de conductividad-succión.

La geometría de la curva de retención o curva de succión-humedad depende de la estructura del suelo y de la distribución de poros. Presenta fenómenos de histéresis, es decir, que la curva de retención en drenaje es distinta de la obtenida durante el proceso de humedecimiento (figura 1).

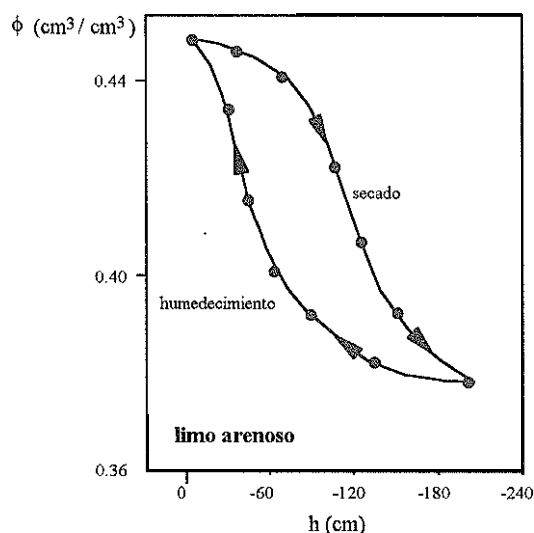


Figura 1. Curva de retención y fenómenos de histéresis

Se han propuesto muchas funciones empíricas para representar y modelizar las curvas de retención, y entre ellas cabe resaltar la de Brooks y Corey (1964), que no es utilizable para condiciones próximas a saturación y para suelos con textura media a fina. En este caso, se utiliza la función de Van Genuchten (1980), cuya expresión es:

$$S_e = \left[1 + (\alpha \psi)^n \right]^{-m}$$

donde α , n y m son parámetros empíricos. En la práctica, se restringen los valores de m y n de forma que $m = 1/n$.

Guimerá (1993) obtiene la curva de retención de unos suelos del Maresme en laboratorio mediante el método de Richards y aplica la siguiente expresión:

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + (\alpha h)^n\right]^m}$$

que es la combinación de las expresiones de Brooks and Corey (1984) y Van Genuchten (1980), en donde:

θ = contenido de humedad del suelo a una succión determinada h

θ_r = contenido de humedad residual o saturación irreductible

θ_s = contenido del agua a saturación

Altura capilar

Representa la altura media de la franja capilar del suelo. Se calcula mediante la expresión de Terzaghy (Bear, 1972):

$$h_c = \frac{c}{e d_{10}}$$

h_c = altura capilar

c = coeficiente de forma que toma valores desde 0,1 hasta 0,45

d_{10} = diametro de grano eficaz, tal que solo el 10% del material tiene diametro menor

e = índice de poros. Relación entre el volumen de poros y el volumen

de sólidos, que viene dado por la expresión $e = \frac{n}{1-n}$; n = porosidad.

Índice de distribución del tamaño de poros (α)

Este parámetro es de gran importancia para la simulación del flujo, ya que caracteriza el regimen hídrico del suelo. Se obtiene a partir de la curva de retención, aplicando la ecuación de Brooks y Corey:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{S - S_0}{1 - S_0}\right)}{\ln\left(\frac{P - P_0}{P_c - P_0}\right)}$$

α coeficiente de distribución de poros

S estado de saturación del suelo para una presión de succión P

S_0 saturación irreductible

P presión de succión del suelo para un estado de saturación S

P_c altura capilar

P_0 presión de succión en el punto de marchitamiento (-150 m)

Absorción radicular

El cálculo de la absorción radicular tiene gran trascendencia en los estudios agronómicos y no es menor en los estudios de balances para el cálculo de la recarga. En Alberto (1993) se describe un modelo empírico que se basa, principalmente, en la evolución del crecimiento radicular, la cobertura vegetal del suelo y la densidad radicular. Desde el punto de vista

práctico, los datos necesarios para la aplicación de este modelo son: temperatura media diaria, tiempo de siembra, tiempo de recogida, evapotranspiración media para el periodo de estudio, longitud máxima de las raíces, cobertura vegetal máxima del suelo y densidad radicular máxima del cultivo.

Otro modelos semejante se encuentra en Feddes *et al.* (1978), que asumen una relación de dependencia lineal entre la absorción y el potencial del agua, mediante la expresión:

$$A(h) = A_{max} (h - h_3) / (h_2 - h_3) = \alpha(h) A_{max}$$

donde la máxima absorción depende de la tasa máxima de evapotranspiración y de las características del sistema radicular (figura 2).

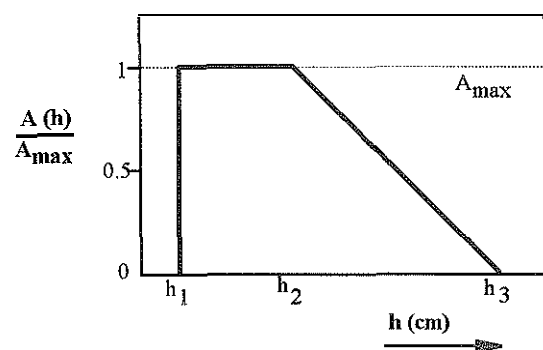


Figura 2. Absorción de agua por las raíces en función del potencial de agua en el suelo (Feddes et al. 19791

Caracterización microbiológica

Ciertos procesos que afectan al transporte de contaminantes en el medio no saturado, típicamente los que afectan al nitrógeno, pero también otros, dependen de la presencia y abundancia de determinadas bacterias. Firestone (1982) resume las bases bioquímicas y microbiológicas que afectan al proceso de desnitrificación.

Procesos hidrogeoquímicos

La zona no saturada es, en general, un medio extraordinariamente reactivo cuya capacidad de interacción con el agua depende principalmente de las características litológicas y texturales, que condicionan tanto la posibilidad de interacción en función de la modalidad de flujo (rápido o lento) como el tipo de interacción (disolución, precipitación, cambio iónico, etc.). Ciertas reacciones, además, se catalizan por la presencia de materia orgánica, tipo de flujo de CO_2 , etc. Si a todo ello se añaden los distintos tipos de sustancias que el agua puede llevar en disolución y sus concentraciones, el resultado es de una gran complejidad geoquímica.

Cualquiera que sea el enfoque de estudio, bien desde el punto de vista de la depuración de lixiviados como de la adquisición de sales por el agua de recarga, conviene tener en consideración los diversos procesos reactivos y su interdependencia. La figura 3 representa esquemáticamente estos procesos, agrupados en la zona superior (esencialmente el suelo),

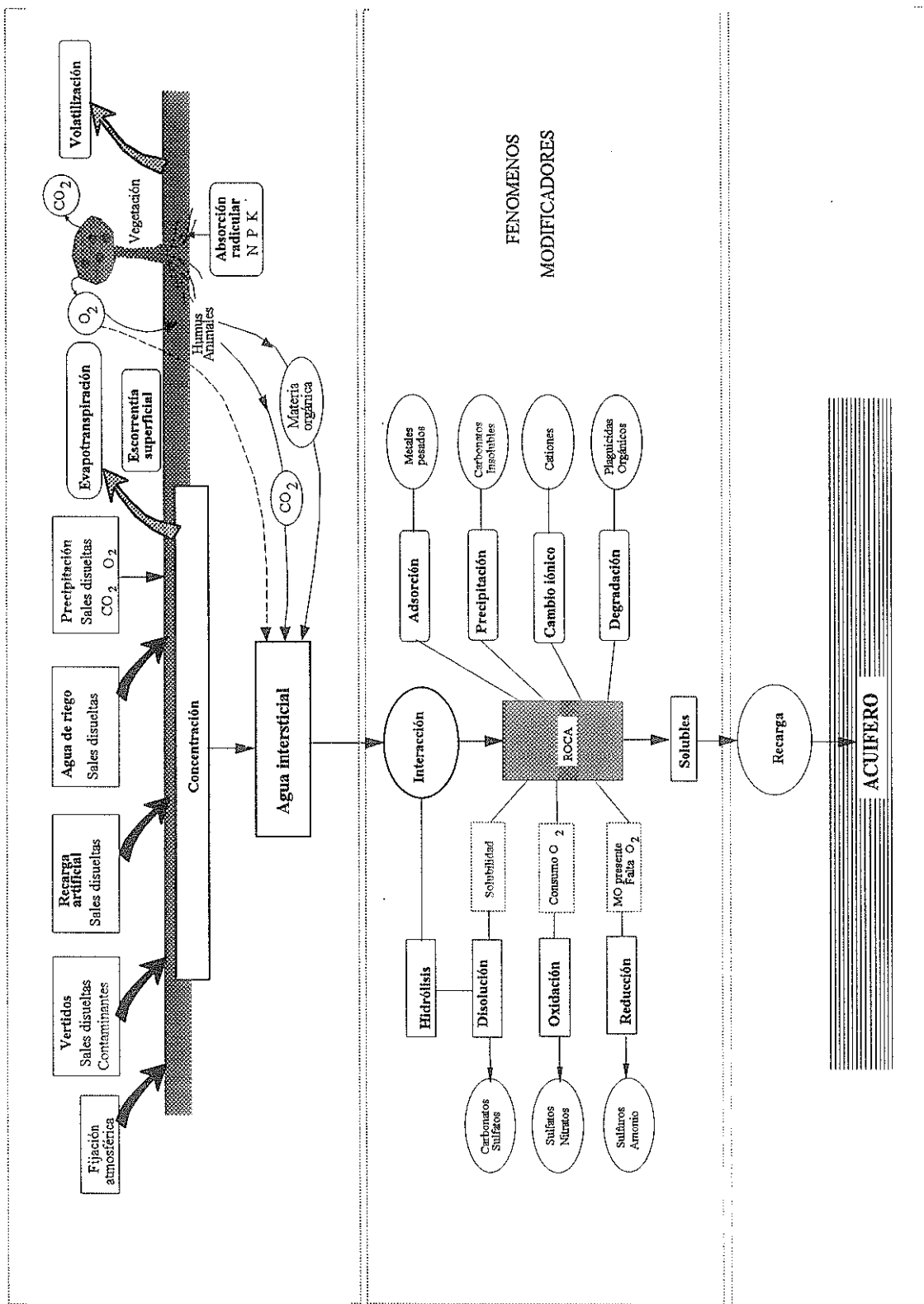


Figura 3. Esquema simplificado de las modificaciones hidrogeoquímicas en el medio no saturado (modificado de Custodio, 1991)

zona no saturada propiamente dicha y zona saturada. La zona superior agrupa tanto las entradas de agua, sales y gases en disolución y contaminantes, como los procesos más intensos que tienen lugar en el suelo, como tal o en la zona radicular.

Las entradas de agua son debidas a las lluvias, al riego, recarga artificial y lixiviados de vertidos, cuyas características físico-químicas es necesario conocer. Los procesos que en mayor medida afectan a esta zona son la **evapotranspiración** que conlleva la concentración de las sales disueltas y la **absorción radicular selectiva**, cuya fase líquida forma parte de la evapotranspiración pero que puede jugar un importante papel en la pérdida de algunos iones (nitratos fundamentalmente). El contenido en materia orgánica y la **fijación atmosférica** de gases (N_2 , CO_2 , O_2) actúan notablemente sobre algunas reacciones, típicamente las de degradación de compuestos orgánicos, oxidación-reducción, precipitación-disolución y cambio iónico.

La **volatilización** puede afectar al amonio y a ciertas sustancias orgánicas (plaguicidas).

Realmente, en esta zona también tienen lugar la mayoría de los procesos que se indican en la zona intermedia o zona no saturada propiamente dicha, e incluso con mayor intensidad, como puede ser el caso de la adsorción de metales pesados o de nitrificación del amonio.

Los procesos de **adsorción**, incluido el **cambio iónico**, afectan fundamentalmente a cationes. Son típicos los intercambios entre calcio, sodio o amonio así como la adsorción de potasio o metales pesados, aunque también pueden afectar a aniones (fosfatos).

Los procesos de **disolución - precipitación** dependen básicamente de la solubilidad de los compuestos y de su equilibrio respecto a la saturación. Estos procesos, que afectan fundamentalmente a carbonatos también pueden afectar a otras sales (fosfatos). En algunos casos, las sales precipitadas pueden ser nuevamente puestas en disolución cuando se modifica la fuerza iónica, como ocurre con el carbonato de cadmio en presencia de agua de cierta salinidad.

Las reacciones de **oxidación** en ambiente aerobio, capaz de aportar oxígeno, son especialmente intensas en los compuestos del nitrógeno (**nitrificación** del amonio y nitrito) y en los sulfuros, que son transformados a sulfatos. Por el contrario, las reacciones de reducción, en ambiente anaerobio y con presencia de materia orgánica, conducen a la formación de amonio (**desnitrificación**) y sulfuros (**reducción de sulfatos**). Olías y Cruz San Julian (1992) ponen de manifiesto procesos de reducción de sulfatos ligados al aporte de carbono orgánico debido a contaminación por hidrocarburo en Albolote (Granada).

La **biodegradación** que afecta a las sustancias orgánicas tiene lugar en los primeros centímetros del suelo donde tanto la presencia de oxígeno como la actividad biológica es muy elevada. Esta biodegradación provoca una rápida disminución de la carga contaminante orgánica existente en el

agua, que se constata por descensos en los valores de los parámetros que la caracterizan, como son la DB05, DQO y materia orgánica.

Finalmente, las sustancias solubles y que no han sido retenidas por los distintos procesos mencionados alcanzan el acuífero con el agua de recarga.

El fósforo en el suelo y zona no saturada

El fósforo es, junto al nitrógeno y el potasio, uno de los nutrientes fundamentales de las plantas cuya presencia en el suelo es debida, esencialmente, a los aportes por fertilización. Se trata de un elemento de escasa movilidad pero que puede, en determinadas condiciones, alcanzar las aguas subterráneas y/o aguas superficiales provocando procesos de eutrofización.

En la literatura científica española son escasos los estudios sobre movilidad del fósforo en el medio no saturado. De hecho, sólo Esteller (1994) considera este elemento en su Tesis Doctoral, aunque no llega a conclusiones válidas porque su determinación en muestras de aguas tomadas con cápsulas de porcelana porosa no es fiable debido a los fuertes procesos de adsorción que sufre con las paredes de la cápsula. No obstante, hace una revisión de los procesos físico-químicos que afectan a su movilidad que puede ser de interés general y que se sintetiza a continuación.

El fósforo es fácilmente adsorbido por el suelo, precipita en forma de compuesto de muy baja solubilidad y su lixiviación es casi inexistente excepto en suelos muy arenosos; además, las pérdidas de fósforo en forma de gas son mínimas o no existen (Russell, 1988).

El fósforo en solución acuosa se encuentra generalmente en forma de ortofosfato (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4), polifosfato y fosfato orgánico. El ortofosfato es la forma asimilable por las plantas. Los polifosfatos incluyen moléculas con dos o más átomos de fósforo, átomos de oxígeno y en ocasiones de hidrógeno, estos polifosfatos sufren hidrólisis en solución acuosa y pasan a ortofosfatos. Generalmente, en aguas residuales el ortofosfato es la forma predominante, con un porcentaje del 85%, mientras que los polifosfatos y fósforo orgánico, alcanzan valores del 15% (Bicki *et al.*, 1985).

Los mecanismos que afectan a la movilidad de este ion son la adsorción, precipitación, asimilación por parte de las plantas, fijación por las arcillas e inmovilización biológica.

a) Adsorción-Precipitación

El fósforo puede ser inmovilizado por la fase sólida del suelo en presencia de hidróxidos de hierro, aluminio y de calcio (carbonato o hidróxido de calcio). Se trata de un proceso físico donde se combina la adsorción con la precipitación.

La adsorción del fosfato en la superficie de las partículas del suelo es muy rápida, alcanzándose el equilibrio en 24 horas. Este fosfato adsorbido es bastante móvil por lo que se puede producir fácilmente un intercambio iónico. Después de esta reacción inicial de adsorción, el fosfato continúa reaccionando con el suelo dando lugar a una fase inmóvil como consecuencia de su precipitación y/o lenta difusión dentro de la matriz del suelo (Gerritse, 1993). Este proceso está condicionado fuertemente por el pH; en suelos con pH mayor de 6 el fosfato es adsorbido por los óxidos de hierro y aluminio, formándose un compuesto de fosfato de calcio poco soluble que precipita (fosfato dicálcico o tricálcico que se transforma, rápidamente, en hidroxiapatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, fluorapatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_6$, en presencia de fluoruros, y cloroapatito). Con un pH inferior a 5 se produce adsorción por los óxidos de hierro y aluminio y precipitación de fosfatos de hierro y aluminio (strengita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y variscita $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que tienen carácter poco soluble.

Gerritse (1993) ha elaborado unos diagramas de solubilidad que permiten definir la especie de fosfato que puede precipitar en función del pH, así como de la concentración de calcio y de flúor. A partir de estos diagramas se puede establecer que para un pH de 6 más del 95% del fosfato podría ser inmovilizado como hidroxiapatito, mientras que el resto lo haría como fluorapatito. Estos porcentajes son teóricos, pues en la realidad estas tasas serían más bajas.

La reacción del fosfato con el suelo puede ser descrita mediante la siguiente ecuación, que representa una isoterma de adsorción (Barrow y Shaw, 1975):

$$C_s = A(C_m)^{b_1}(t)^{b_2}$$

donde:

C_s = cantidad de fosfato adsorbido por el suelo (mg P/Kg)

C_m = concentración en fosfato de la solución

A = fosfato adsorbido después de un día y para $C_m = 1$ mg/l

t = tiempo en días

b_1 y b_2 = coeficientes calculados a partir de datos experimentales

Para la mayoría de suelos, el coeficiente de b_1 tiene un valor de aproximadamente 0.4 (rango 0.34 - 0.42) y el b_2 de 0.2 (rango 0.15 - 0.3) (Barrow, 1980).

Otra de las isotermas más utilizadas es la de Freundlich. La aplicación de esta isoterma da valores más elevados que los que se obtiene experimentalmente pues en el suelo no se dan las condiciones de equilibrio que presupone esta ecuación (Broadbent y Reisenauer, 1990).

La movilidad del fosfato en el suelo también puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación, basada en el balance de masas del fosfato para un volumen unidad de suelo (Huber y Gerritse, 1973):

$$v = (R/\delta) / (\theta + C_s/C_m) \approx (R/\delta)(C_s/C_m)$$

donde:

- v = movilidad del fosfato (cm/día)
 R = recarga de agua hacia la zona saturada (cm/día)
 δ = densidad aparente del suelo (Kg/dm³)
 θ = contenido de humedad del suelo (l/Kg)
 C_s = cantidad de fosfato adsorbido por el suelo (mg P/Kg)
 C_m = concentración en fosfato de la solución

Se ha constatado que estas ecuaciones permiten un cálculo bastante aproximativo del tiempo necesario para que el fosfato alcance una profundidad dada, así como de la capacidad de adsorción del suelo. Esta movilidad está condicionada, fundamentalmente, por la concentración de fosfato aplicada y por la tasa de infiltración. Cuanto más elevada es la concentración de fosfatos en el agua y mayor la tasa de infiltración, mayor es la movilidad de este ion.

b) Inmovilización biológica

El fósforo soluble puede ser consumido por los microorganismos presentes en el suelo para su proliferación, acumulándose en forma orgánica, en el humus. Posteriormente podrá ser cedido a medida que se produzca la degradación de la materia orgánica. Es un proceso que se manifiesta en suelos con alto contenido en carbono y elevada presencia de microorganismos.

c) Asimilación por parte de las plantas

El fosfato que es aportado al suelo puede ser asimilado lentamente por las plantas en forma de PO_4H_2^- o PO_4H^- . En suelos calizos, alcalinos o neutros, los fosfatos precipitan como formas bastante insolubles (hidroxiapatito, fluorapatito); sin embargo, pueden ser en parte asimilables por las plantas. Esta asimilación se produce gracias a que la precipitación de los fosfatos es en forma dividida o en una capa monomolecular sobre partículas de suelo y a que las raíces de las plantas entran en contacto directo con una gran superficie de fosfatos insolubles, de la que absorben iones fosfato por medio de un mecanismo fisiológico o por la acción solubilizante del CO_2 (Primo y Carrasco, 1987).

En suelos ácidos se forman fosfatos de hierro y aluminio. Si aumenta el pH los fosfatos solubles que se pueden aportar no se fijan y, además, se produce la liberación de los insolubles, formándose nuevamente óxidos metálicos.

Por tanto, la asimilación de fosfatos por las plantas sólo se puede producir a un pH entre 5.5 y 6.0 (débilmente ácido), ya que a este pH el suelo tiene la máxima concentración de fosfato en equilibrio con el Fe, Al y Ca.

d) Lixiviación

El fósforo adsorbido puede ser liberado cuando se añaden soluciones con fosfatos solubles, lo cual produce su disolución (Sharpley, 1982). Este fósforo es entonces lixiviado hacia los niveles más profundos.

También se puede producir lixiviación de fósforo desde la superficie del suelo si el agua infiltrada circula a través de canales preferenciales de flujo (macroporos), no produciéndose entonces la interacción agua-medio sólido (Magid et al., 1992).

El boro en la zona no saturada

El boro es un contaminante ligado esencialmente a vertidos de fábricas de esmaltes y cuya eliminación es difícil en los procesos de depuración. Por tanto, los vertidos pueden eventualmente alcanzar las aguas subterráneas dada su gran movilidad. Se trata de un elemento necesario para el desarrollo vegetativo de ciertos cultivos, pero de gran toxicidad para los cítricos en concentraciones superiores a 1mg/l.

Realmente, el boro es adsorbido débilmente en la superficie de los minerales arcillosos en forma de borato, siendo posteriormente fijado y retenido dentro de la red de estos minerales, especialmente en la estructura de la illita, donde se fija fuertemente tras una adsorción previa, ocupando posiciones tetraédricas y sustituyendo frecuentemente al aluminio (Couch, 1971). En el caso de las aguas residuales, el boro se presenta en forma de ácido bórico sin disociar (BO_3H_3), sin carga eléctrica, y por tanto puede percolar a través del suelo con el agua de lixiviación (Page y Chang, 1990).

Esteller (1994) establece que la concentración de boro en el agua residual utilizada para el riego de cítricos no sufre disminuciones notables a lo largo de la zona no saturada, como se refleja en la figura 4.

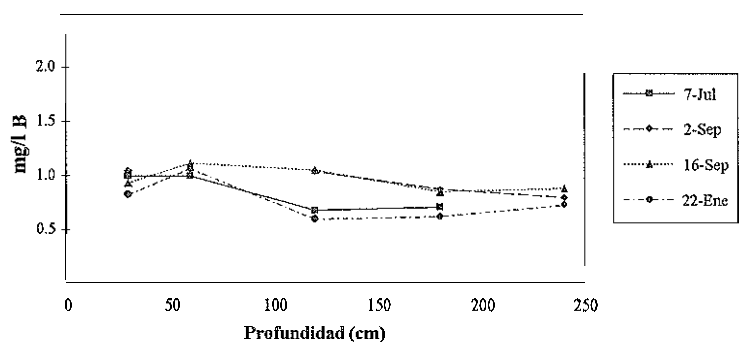


Figura 4. Evolución del contenido en boro en la zona no saturada (Esteller, 1994)

Peculiaridades de la ZNS en acuíferos kársticos

La mayor parte de los procesos hasta ahora descritos ocurren en medios porosos, en los que la presencia de materiales finos, esencialmente arcillas, potencian la mayoría de ellos. En el medio karstico, en general carbonatado, puede existir una capa edáfica más o menos desarrollada e incluso un recubrimiento detrítico que, a todos los efectos, funciona como un medio poroso y en que se pueden esperar intensos procesos de interacción semejantes a los de la ZNS de un acuífero detrítico.

Por debajo de esta zona o en el caso de karst desnudos, la zona no saturada se distingue por dos características básicas: posibilidad de flujos rápidos y litología más o menos uniforme. La velocidad del flujo de agua en esta zona depende básicamente de la existencia o no de fisuras más o menos jerarquizadas, de manera que se puede esperar un flujo rápido a través de estas fisuras o bien infiltración lenta por imbibición en los bloques o por escaso desarrollo de las fisuras. En este último caso, el flujo es asimilable al de un medio poroso. En cuanto al factor litológico, al tratarse de carbonatos, el principal proceso que se puede esperar es el de precipitación - disolución, cuya intensidad, eficacia y sentido dependen esencialmente de la mineralogía, de la velocidad de flujo (tiempo de tránsito) y de la presión parcial de CO_2 .

La principal fuente de CO_2 en la ZNS es la edafosfera, aunque la tendencia general al aumento de la presión parcial de CO_2 en profundidad en la zona no saturada hace pensar en la existencia de otros orígenes de CO_2 (Bosch, 1991), que son:

- a) Atmosférico exterior, por advección o disuelto en el agua de infiltración
- b) Biogénico, como resultado de la oxidación de materia orgánica, respiración de las raíces y oxidación de ácidos húmicos y fúlvicos
- c) Inorgánico, introducido por la desgasificación producida al precipitarse carbonatos
- d) Magmático, de origen endógeno

En función de la procedencia, la distribución de CO_2 en la ZNS será distinta, aunque influenciada por procesos de consumo (disolución de carbonatos o disolución en el agua) y, sobre todo, por los flujos de CO_2 que, en general, son descendentes (Bakalowicz, 1979). Esta distribución controla genéricamente los procesos de disolución que, en general, pueden ser intensos en el caso de infiltración lenta y prácticamente inexistentes cuando la infiltración es rápida, aunque este agua sí que vehiculiza el CO_2 que es capaz de disolver. La relación cualitativa entre la presión parcial de CO_2 y la disolución de carbonatos se muestra en la figura 5.

Las cuevas constituyen una excelente posibilidad para interceptar agua en la ZNS y estudiar el movimiento de solutos. Hotzl et al (1995) determinan diferentes tipos de flujo y transporte (rápido, el 10% de la recarga y lento, el 90%) en Slovenia, y Sanchis (1990) estudia la evolución de los nitratos en una cueva de Xeresa (Valencia). La Tesis Doctoral de E. Sanchis (1990) aborda la problemática general del balance de nitratos y estudia su comportamiento en la zona no saturada del acuífero kárstico de Xeresa y pone de manifiesto que el mecanismo de tránsito no se ajusta al de tipo piston sino que es consecuencia de aportes diferenciales desde pequeños acuíferos colgados intercalados en la zona no saturada, como consecuencia de acontecimientos pluviométricos intensos y no continuados que elevan notablemente el nivel piezométrico.

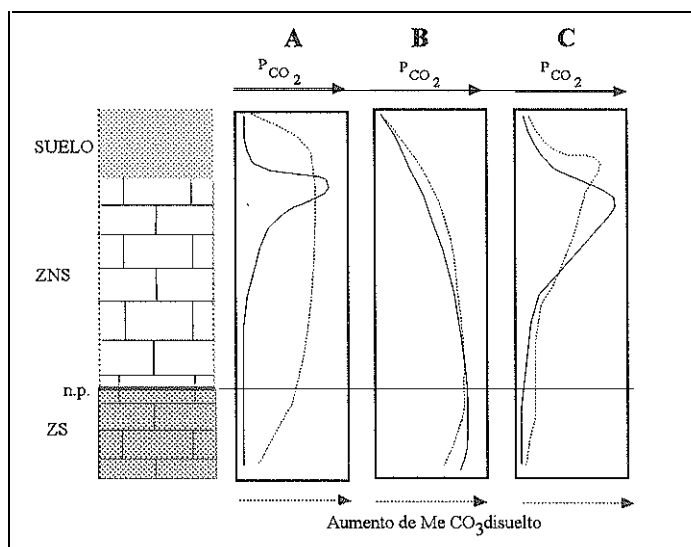


Figura 5. Evolución cualitativa de la presión parcial de CO₂ (en línea continua y de la disolución de carbonatos (MeCO₃ en línea discontinua) en profundidad en la zona no saturada, en tres casos posibles IA, B y C), según donde se genere el CO₂ (Bosch, 1991).

Estudios del comportamiento de compuestos nitrogenados

En la actualidad, se presta especial atención a la contaminación originada por el uso de fertilizantes que produce un aumento en el contenido de nitratos de las aguas; los estudios de este tipo se centran en el análisis de las condiciones en que se realiza el lixiviado del exceso de fertilizantes nitrogenados a través del medio no saturado y en los procesos de transferencia de agua y solutos en este medio. Ejemplos de estos estudios llevados a cabo por diversos grupos de investigación españoles son los de Sanchis (1991) y Ramos y Varela (1993) en el Llano de Valencia, Guimerà (1992) en el acuífero del Maresme, Fernández-Uría *et al.*, (1993) en San Fernando de Henares, Grande *et al.* (1994) en el acuífero de Ayamonte-Huelva, Arrate *et al.* (1994) y Sanchez-Perez *et al.* (1994) en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gazteiz y Morell *et al.*, (1994), en el Polje de Zafarraya, Granada. La mayor parte de estos trabajos se basan en el muestreo de agua intersticial mediante tomamuestras de succión de porcelana porosa y en el estudio de su evolución.

La figura 6 sintetiza los procesos que afectan a la movilidad y transformación de los compuestos nitrogenados.

Guimerà (1992), en su Tesis Doctoral, lleva a cabo un estudio evolutivo del nitrógeno a lo largo de la zona no saturada en cinco parcelas experimentales localizadas en el acuífero del Maresme, dedicadas al cultivo del fresón, flor ornamental y hortalizas, con diferentes tipos de recarga y riego. Es interesante la discusión crítica sobre las metodologías de muestreo y análisis, así como el detallado balance de masas. Una de las principales conclusiones es que la contaminación por nitratos del acuífero se debe a una aplicación incorrecta de fertilizantes y riego durante el año. Para dosificar las cantidades de nitrógeno que necesitan los cultivos no se tienen en cuenta ni los nitratos en el agua de riego ni el nitrógeno del

suelo. La aplicación de N antes del cultivo como abonado de fondo es muy ineficaz, puesto que se lixivia e incorpora al agua de recarga antes de que la planta pueda utilizarlo. Este lixiviado antes o al inicio del cultivo es el foco principal de contaminación del acuífero; cifra que entre un 30 y un 90% del nitrógeno aplicado antes del cultivo se pierde con el agua de recarga. Sin embargo, en condiciones controladas sólo se han detectado excedentes del 10% del N aplicado.

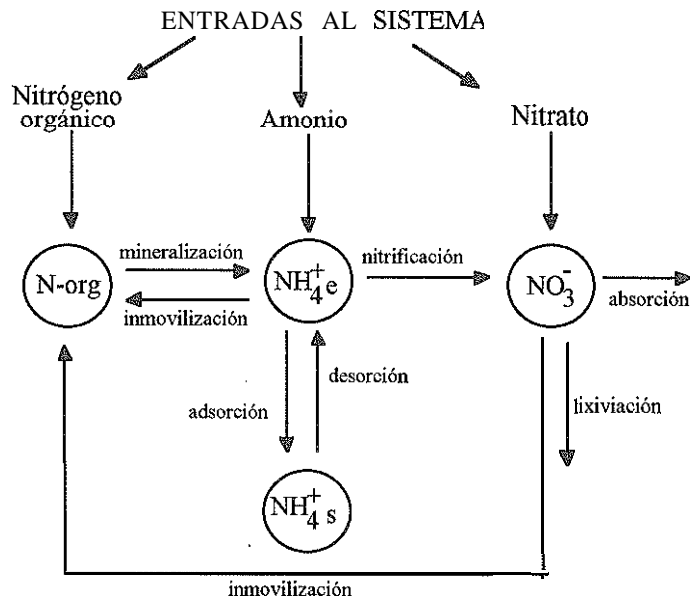


Figura 6. Esquema simplificado del ciclo del nitrógeno (Caban et al. 1991)

La Tesis Doctoral de Esteller (1994) trata la migración de los compuestos nitrogenados en una parcela experimental regada con aguas residuales urbanas depuradas, en la Plana de Castellón. Los resultados obtenidos se exponen en Esteller y Morell (1995), en este mismo volumen.

En otros países, el estudio del comportamiento de los compuestos nitrogenados en la zona no saturada tiene mayor tradición. Foster (1975); Foster and Young (1980); Foster et al., (1986); Parker et al. (1991) estudian los acuíferos de areniscas triásicas de Inglaterra y en la creta (chalk) y ponen de manifiesto la existencia de un doble sistema de flujo, uno rápido asociado a vías preferentes, que es el responsable de las elevadas cantidades de nitratos en el acuífero y otro más lento, del orden de 1m/año, asociado a un flujo de masa a través de la matriz porosa. Adriano et al (1972) estudian los lixiviados ligados a la fertilización de cítricos en el sur de California.

En algunos casos, se aplican modelos de simulación de flujo y transporte en zona no saturada, como por ejemplo Melef (Alberto et al., 1994a, 1994b; Morell et al, 1995), Transin III (Guimerá, 1992), Swatre y Leachn (Fernández-Uría et al., 1993) y Leachm (Ramos y Carbonell, 1991).

Plaguicidas

En los últimos años se presta gran interés al comportamiento de plaguicidas en la zona no saturada. Posiblemente, el primer estudio sobre la movilidad de ciertos plaguicidas y su posible afección al acuífero fue el llevado a cabo por el ITGE y el Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales (GIMARN) de la Universitat Jaume I de Castellón en 1991 y 1992, sobre una parcela experimental de cítricos situada en Almazora (Castellón). En Beltrán et al., (1991), Navarrete et al. (1991, 1992, 1994), Hernandez et al., (1993) y sobre todo, en Beltrán (1995) y Beltrán et al., (1995) se recogen los resultados obtenidos de esta investigación, en la que con la ayuda de tomamuestras de succión se estudió el comportamiento de los plaguicidas dimetoato, fenitrotion, metidation, lindano, dicofol, clorfenson y tetradifon.

Más recientemente, se están llevando a cabo estudios en parcelas experimentales de Cataluña (glifosato y atrazina), Canarias (glifosato y metribuzina) y Parque Nacional de Doñana (ciertos fungicidas), algunos de cuyos resultados se recogen en trabajos presentados en este mismo volumen.

Estudios sobre reutilización de aguas residuales

En la mayoría de estudios realizados sobre reutilización del agua residual se presta mayor atención a su uso como agua de riego (Seoadez, 1978; Pescod y Arar, 1988; Mujeriego, 1990), ya que, en comparación con otros tipos de aplicaciones, requiere en muchos casos un nivel de calidad menos estricto lo cual implica, a su vez, que el nivel de depuración que se debe alcanzar durante el tratamiento no sea tan elevado. Además, la aplicación del agua depurada en el terreno supone una fase más del tratamiento de depuración del agua residual ya que al infiltrarse el agua a través de la zona no saturada se producen numerosos procesos tanto físicos, químicos como biológicos que dan lugar a la disminución de su carga contaminante (Esteller, 1994).

El interés de este tema ha dado lugar a la publicación de manuales sobre riego con agua residual tratada así como de varios libros que abordan el tema de reutilización de aguas residuales. Entre los manuales existentes cabe destacar el editado por Mujeriego (1990), que es una edición española de "*Irrigation with reclaimed municipal wastewater. A guidance manual*" editado por Pettygrove y Asano (1984).

En España, la reutilización de agua residual para uso agrícola en grandes superficies de terreno cultivable no está muy extendida, y en aquellas zonas en que se lleva a cabo no siempre se ha efectuado un control adecuado sobre el tipo de aplicación, tratamiento y calidad del agua residual. La Junta de Andalucía ha editado recientemente un libro en el que se recogen distintos aspectos de la reutilización de aguas residuales, como son los aspectos legales (Castillo et al., 1991), técnicos y sanitarios (Cabrera et al., 1994) y la recopilación de la legislación de la OMS y de

diversos países (Hernández y Castillo, 1994). En otros países, el interés de regular la reutilización de aguas residuales con objeto de paliar e impedir problemas sanitarios y medioambientales ha permitido establecer una serie de criterios o directrices, como son los que se aplican en Estados Unidos, cuyas primeras leyes datan de 1956 y 1965, publicándose en 1975 una reglamentación a nivel federal conocida como BPWTT (**Best Practices Waste Treatment Technology**); con posterioridad, cada estado desarrolló su propia normativa.

Otros países con reglamentación sobre reutilización de agua residual son Israel, cuya primera normativa data de 1965, y Alemania. A nivel mundial, la Organización Mundial de la Salud (1973) también ha publicado directrices sobre la reutilización de aguas residuales donde se relaciona el tipo de cultivo, el tratamiento de depuración a seguir y la calidad microbiológica que ha de obtenerse en el agua tratada.

En la actualidad, la reutilización de aguas residuales tanto urbanas como industriales para riego es un tema de gran interés a nivel mundial tanto desde el punto de vista práctico como de investigación, sobre todo en regiones de clima árido o semiárido donde los recursos hídricos son un bien escaso, de ahí que la mayoría de experiencias se hayan realizado en países tales como Israel, Estados Unidos (California, Texas, Florida, Arizona), Oriente Próximo, etc.

En el caso de España se han llevado a cabo experiencias controladas en la provincia de Ciudad Real usando aguas residuales procedentes de fábricas alcoholeras; los resultados de estas investigaciones se exponen en los trabajos de Bustamante (1988, 1990), Martínez y Sastre (1992) y Virgós y Varela (1993). También se han realizado experiencias empleando para riego agua residual urbana con cierto grado de depuración en Alicante (Ramos et al., 1989), Castell de Platja de d'Aro, en la provincia de Gerona (Mujeriego y Sala, 1991), así como en el Llano de Palma (Monserat, 1993).

Esta posible reutilización ha sido también planteada y, en algunas ocasiones, llevada a cabo en varios puntos de la Comunidad Valenciana (Benet, 1988; Palao, 1989).

En el ámbito de la Plana de Castellón también se han elaborado estudios sobre este tema; como es el caso del realizado por el IGME en 1982, en el que se propone emplear estas aguas para riego en los meses de verano y también para crear una barrera de agua dulce en la franja costera durante el resto del año.

En algunas ocasiones, en varios puntos de la Plana de Castellón, se han utilizado aguas depuradas para regar, siendo el volumen total empleado de, aproximadamente, 11 Hm³/año. En el sector nororiental de la Plana de Castellón se están usando las aguas tratadas de la estación depuradora de Castellón para lo que el Sindicato de Riegos de esta ciudad tiene construida una balsa de 4.500 m³, en las proximidades de la estación, para controlar el caudal que necesitan en épocas de fuerte demanda de agua para riego.

En las publicaciones de Esteller y Morell (1993); Morell et al. (1994); Lapeña et al. (1993, 1994) y Esteller et al. (1994) se exponen los primeros resultados obtenidos en la parcela experimental ubicada en el acuífero de la Plana de Castellón, que es objeto de estudio en la presente memoria. En estos trabajos se constata la existencia de una serie de procesos que provocan la disminución de la carga contaminante del agua infiltrada en profundidad después de efectuarse el riego en la parcela (figura 7).

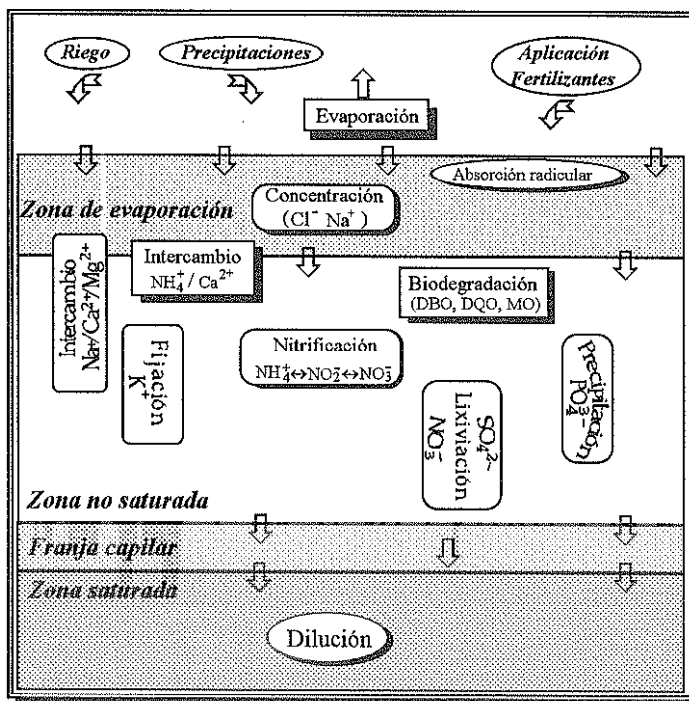


Figura 7. Procesos en la zona no saturada generados por la utilización de aguas residuales para riego

Los resultados obtenidos en una parcela experimental para riego con aguas residuales de origen urbano instalada en el Llano de Palma se exponen en Monserrat (1993). Las muestras de agua intersticial se recogían por medio de cápsulas cerámicas para su posterior análisis; los datos obtenidos también permitían comprobar la capacidad de depuración de la zona no saturada.

Otras experiencias de riego con aguas residuales se han llevado a cabo en Sant Jordi (Mallorca) en cultivos de alfalfa forrajera, concluyendo que esta práctica es beneficiosa para los cultivos, por lo que se refiere al aumento de la producción y al descenso en el uso de fertilizantes (Monserrat, 1993).

El caso particular del riego con vinazas

Algunos trabajos que estudian la capacidad de depuración de la zona no saturada en el caso de lixiviados procedentes del riego con aguas residuales de fábricas alcoholeras son los de Bustamante (1988, 1990),

Martinez y Sastre (1992) y Virgós y Varela (1992). En estos trabajos se exponen las variaciones en profundidad de diversos parámetros físico-químicos analizados en muestras de agua recogidas bien con cápsulas de succión de cerámica o con lisímetros.

Las vinazas son residuos de fábricas alcoholeras con composición variable, pero en general caracterizadas por pH ácido, DQO y K muy elevados y una temperatura de vertido entre 40 y 80°C.

De Bustamante (1988) trata el problema de la eliminación de vinazas mediante tres sistemas distintos: riego, vertido en zona no saturada y vertidos directos al acuífero. El riego se efectúa en las localidades de Daimiel, con mezcla de aguas residuales y urbanas, y Villarubia de los Ojos (Ciudad Real), solamente con efluentes urbanos. En ambos casos se concluye que se trata de una práctica razonable ya que la zona no saturada se comporta como un filtro eliminando compuestos orgánicos, nutrientes y microorganismos. En cualquier caso, se especifican ciertas condiciones como son: profundidad de la superficie libre saturada superior a 3 metros, un medio permeable que garantice la depuración del vertido, una cubierta vegetal que se resistente al vertido y capaz de asimilar gran cantidad de nutrientes, y un clima idóneo para el tipo de cubierta vegetal elegido. Estas condiciones pueden resultar bastante arbitrarias por lo que también se recomienda el control sanitario del vertido, el seguimiento de los contaminantes en las aguas de percolación y en las aguas subterráneas del entorno, así como el seguimiento de los contaminantes asimilados por las plantas.

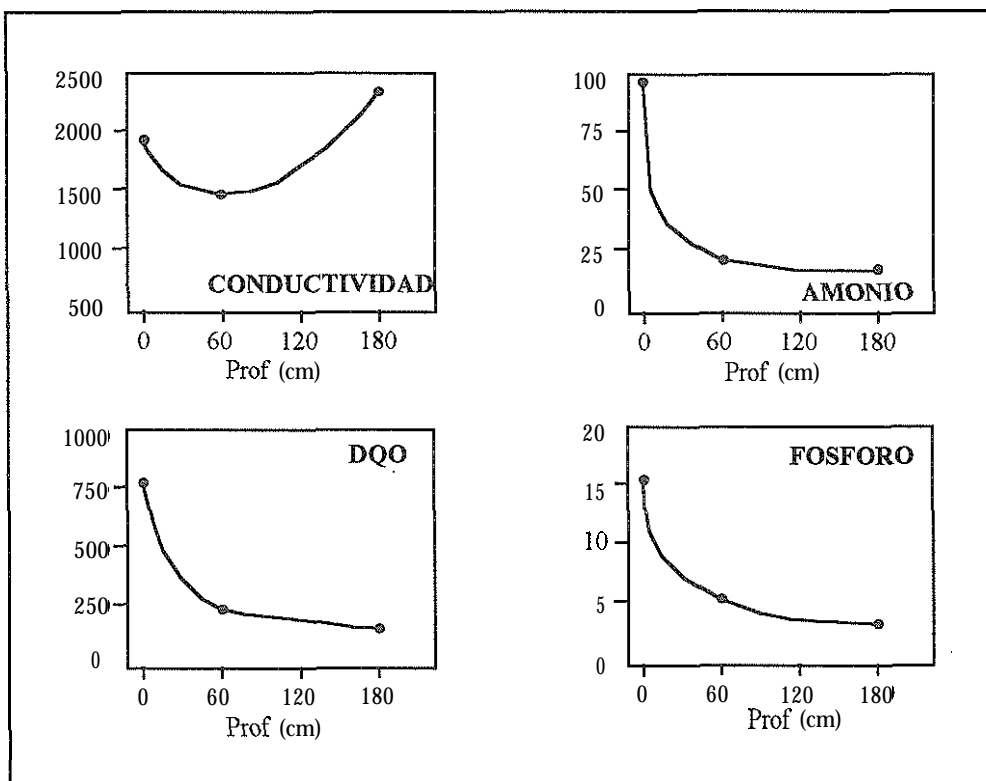


Figura 8. Evolución en la zona no saturada de diversos parámetros característicos en las experiencias de riegos con vinazas (Bustamante, 1988)

Como ejemplos característicos de la depuración sufrida por las vinazas mezcladas con efluentes urbanos, la figura 8 muestra la evolución en profundidad de la conductividad, amonio, DQO y fósforo total.

El notable grado de depuración que sufren estas aguas residuales se debe a procesos de fijación, cambio iónico y, de manera especial, a procesos de oxidación-reducción favorecidos por la presencia de materia orgánica y el carácter reductor de las vinazas.

Estudios posteriores sobre la misma problemática (Martínez y Sastre, 1992) amplían la profundidad de estudio hasta los 15 metros poniendo de relieve que los procesos más intensos de depuración ocurren en los dos primeros metros y que, en profundidad, pueden esperarse modificaciones que tienden al aumento de algunos iones (calcio, potasio), si bien es cierto que en este trabajo no se estudian parámetros indicadores de contaminación orgánica.

Virgós y Varela (1993) profundizan en los procesos físico-químicos inherentes a esta misma actividad y estudian también los procesos microbiológicos asociados. Por orden de importancia, los procesos que afectan a la composición de las vinazas a lo largo de la zona no saturada son: circulación del agua y dilución, oxidación de compuestos orgánicos y circulación de aire, reacciones redox entre diferentes compuestos de nitrógeno, reducción de sulfatos y reacciones de adsorción y cambio iónico.

Además de la utilización para el riego de las vinazas, el vertido tradicional se ha realizado a zanjas o cuevas en la zona no saturada o directamente inyectadas al acuífero. Bustamante (1988) estudió la afección al agua subterránea de los vertidos en cuevas y zanjas en el área de Tomelloso y llegó a la conclusión de que resulta sorprendentemente baja, sobre todo teniendo en consideración el notable volumen de vertidos y el largo período (más de 100 años) que se llevan efectuando los mismos. La depuración es consecuencia de la neutralización de sus ácidos al reaccionar con los materiales calcáreos, eliminación de sólidos en suspensión por filtrado, retención y mineralización de la materia orgánica y fijación del potasio.

Estudios microbiológicos

En las experiencias descritas anteriormente del riego con vinazas y aguas residuales en Daimiel (Bustamante, 1988) se estudió el comportamiento de los coliformes totales, que pasan de 1.600.000 col/100 ml a 300.000 col/100 ml a 1,8 metros de profundidad cuando se trata de vinazas y de 500.000 col/100 ml a 5.000 col/100 ml a 2,4 metros, cuando se riega con vinazas mezcladas con efluentes urbanos.

Virgós y Varela (1993) correlacionan los procesos físico-químicos con los cambios microbiológicos, según las condiciones aerobias o anaerobias alternantes y la existencia de bacterias desnitrificantes, reductoras de sulfatos, metanógenas y nitrificantes.

Castillo *et al.* (1994) realizaron un ensayo de infiltración forzada de aguas residuales urbanas en el acuífero aluvial de la Vega de Granada y controlaron la llegada al acuífero de coliformes fecales y totales, enterococos, bacterias aerobias, clostridios sulfito-reductores y salmonelas mediante control en un pozo situado a 23 metros de la balsa de recarga y en el sentido del flujo subterráneo. En este pozo, la elevación piezométrica se empezó a manifestar a las 40 horas de iniciada la experiencia y alcanzó el máximo a las 68 horas con una elevación de 108 cm. Los microorganismos alcanzaron la captación con diferentes tiempos de retardo; así, los coliformes totales y coliformes fecales se comenzaron a detectar al cabo de 9 horas, los enterococos a las 21 horas, las bacterias aerobias a las 33 horas (coincidiendo con los nitritos), las salmonellas a las 140 horas, mientras que los clostridios sulfitorreductores no llegaron a aislarse durante el periodo de control (550 horas). El mayor grado de persistencia se encontró para las bacterias aerobias.

Utilización de la ZNS para la purificación de efluentes

Las aguas residuales urbanas constituyen una de las posibles fuentes de agua para realizar recarga artificial en acuíferos sobreexplotados y/o salinizados. Ello requiere en muchos casos una previa depuración para evitar la contaminación de las aguas subterráneas pero, en todo caso, tiene un alto costo y un cierto riesgo para la salud pública.

Este esquema se puede optimizar si se tiene en cuenta el poder depurador de la ZNS, como se proyectó en Israel en el Dan Region Project a partir de 1977 (Idelovitch, 1984). Como se esquematiza en la figura 9, se utiliza la zona no saturada y una parte del acuífero separado del resto por un anillo de pozos de recuperación, rodeando el área de recarga, que bombean el agua para destinarla a usos compatibles con su calidad, como pueden ser para ciertas industrias, riego e incluso para abastecimiento urbano. Este sistema, que aprovecha la ZNS y parte del acuífero se conoce como SAT (soil - aquifer treatment). El agua de recarga sólo requiere un tratamiento parcial previo.

La extensión del área de recarga es de 24 hectáreas y durante el periodo 1977-82 se recargaron 80 hm³. El espesor de la ZNS es del orden de 20-25 metros y la litología es de arenas (dunas) con lentejones de arcillas y limos.

Procesos de filtración mecánica (sólidos en suspensión), degradación bacteriana (sustancias orgánicas), adsorción (fósforo, boro, metales pesados), cambio iónico (calcio, sodio), nitrificación (nitrógeno orgánico y amonio) y otros, condujeron a alcanzar un buen grado de depuración del agua. Dos son los logros más importantes de este sistema: por un lado, un considerable ahorro económico y, por otro, una ventaja psicológica desde el punto de vista del consumidor, quien recibe agua bombeada de un pozo y no directamente de la planta de tratamiento. Este mismo sistema SAT ha sido utilizado en Arizona (USA) en dos proyectos titulados Flushing

Meadows y 23rd Avenue (Bouwer. 1984), con resultados semejantes (figura IO).

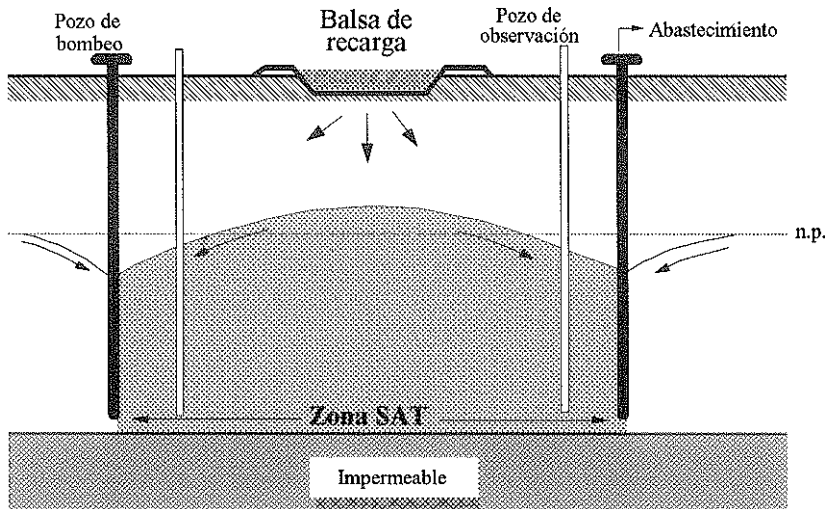


Figura 9. Esquema de la recarga del acuífero de la región de Dan (Israel) utilizando aguas residuales (Idelovich, 1984)

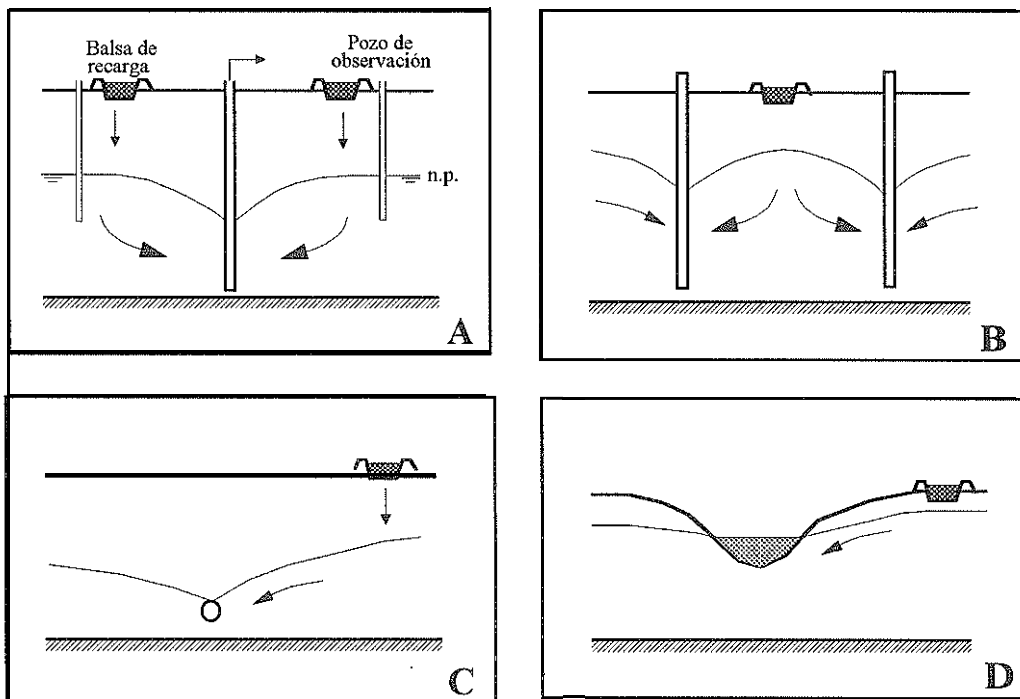


Figura IO. Sistema SAT. A: Dos líneas paralelas de recarga y pozos de recuperación en el pasillo intermedio. B: Área de infiltración en el centro de un anillo de pozos de recuperación. C: Captación mediante drenes subsuperficiales. D: Captación por drenaje natural. (Bouwer, 1984)

Aplicación de tramadores

La aplicación de trazadores a la zona no saturada es una práctica frecuente. Su principal objetivo es estudiar la naturaleza y la velocidad el flujo de agua de infiltración. Uno de los compuestos químicos más utilizado como marcador es el KBr (Rice et al., 1986; Bowman y Rice, 1986; Butters et al., 1989a, 1989b; Castaiio et al., 1992; Guimerà, 1992, Esteller, 1994) ya que el bromuro es un ion muy móvil, cuyo capacidad de reacción con el terreno es baja, aunque se tiene constancia de su fijación sobre la materia orgánica. Guimerà (1992) añade otros inconvenientes, como son la baja resolución del método de muestreo y la falta de fiabilidad del método analítico, a pesar de que utilizó cromatografía iónica, más fiable que la espectrofotometría de UV. En cuanto al muestreo, la figura 11 ilustra las diferencias observadas en las concentraciones correspondientes a muestras de agua obtenidas mediante cápsulas de succión y las obtenidas a partir de muestreo de suelos.

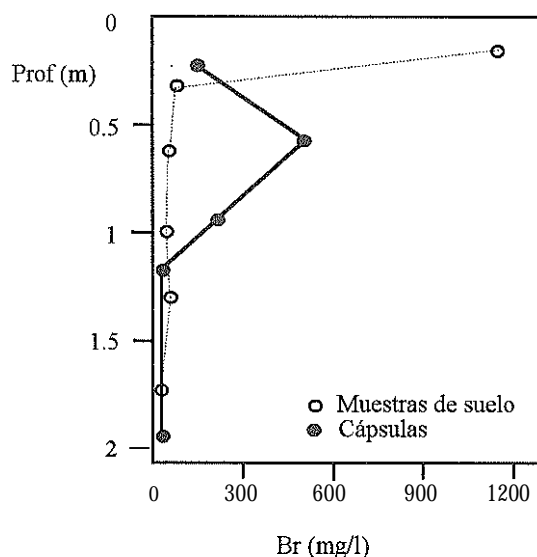


Figura 11. Comparación de la masa de bromuro recuperada en muestras de suelo y de solución intersticial en un ensayo realizado en el Maresme (Guimerà, 1992)

Las diferencias existentes se justifican en base a que el agua obtenida con las cápsulas es representativa fundamentalmente de la fase de renovación rápida del agua en el terreno, movilizada con la succión aplicada (C_m) mientras que la obtenida con muestras de suelo es fruto de la extracción del agua de renovación rápida y de renovación lenta, o no totalmente accesible a la cápsula ($C_m + C_i$). La relación entre ambas concentraciones puede ser utilizada para estimar semicuantitativamente la composición del agua de renovación lenta del suelo. Probablemente otros factores, esencialmente flujos preferenciales ligados a la instalación de las cápsulas, pueden justificar estas diferencias.

Similares resultados obtiene Esteller (1994) en una parcela experimental de la Plana de Castellón. Los contenidos de bromuro en el agua tomada con las cápsulas a diferentes profundidades se muestran en la figura 12.

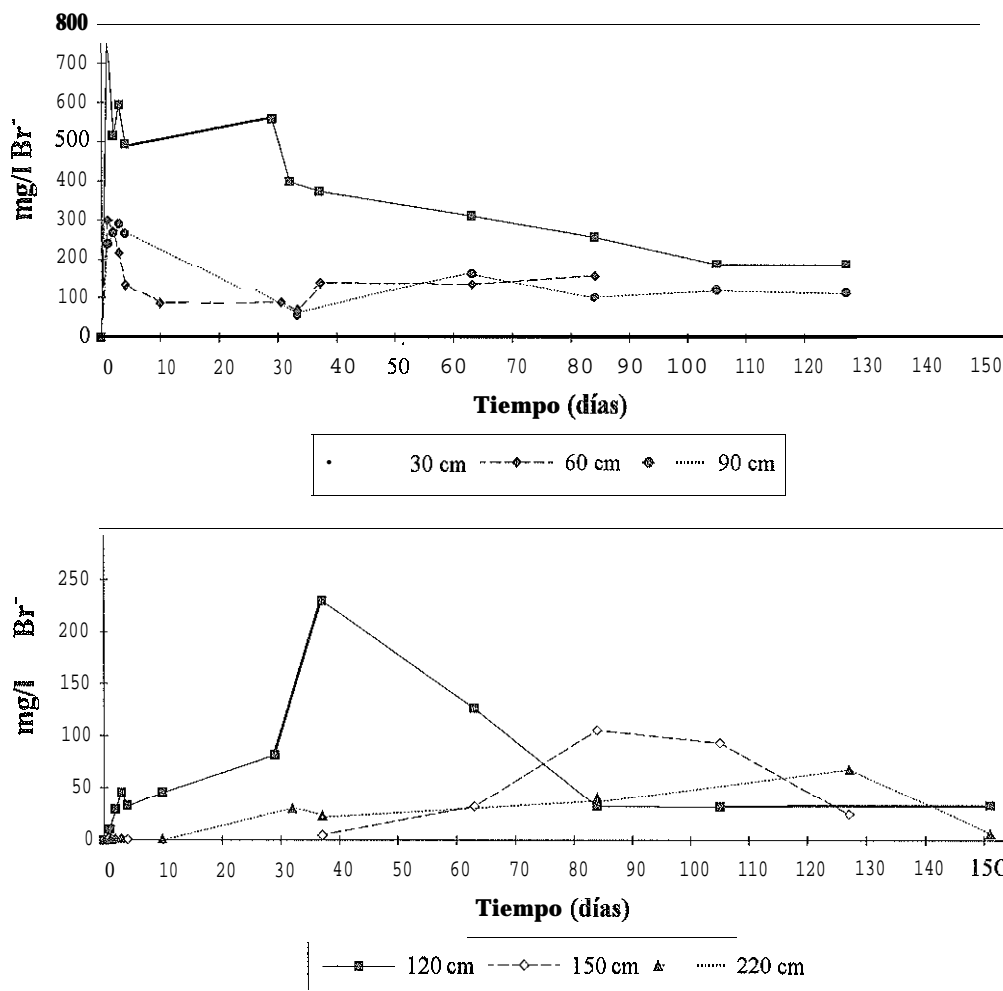


Figura 12. Evolución temporal a distintas profundidades del bromuro aplicado en una parcela experimental de la Plana de Castellón (Esteller, 1994).

A pesar de la existencia de algunos valores poco fiables, se pudo concluir que la velocidad de infiltración era de 3.2 cm/día entre 0 y 120 cm de profundidad, 0.6 cm/día entre 120 y 150 cm y 1.6 cm/día entre 150 y 220 cm, que son coherentes con la permeabilidad de los diferentes niveles. La velocidad media resulta ser de 1.8 cm/día. Respecto a los muestreos paralelos de suelos, las concentraciones de bromuro resultaron muy bajas, con la excepción de los primeros decímetros, evidenciando una pérdida posterior de masa cuya explicación puede ser coincidente con la emitida por Guimera (1992) referente a la interacción con la materia orgánica y con los materiales arcillosos. Guimera et al (1991) y Samper y Guimera (1993) utilizan LiCl para estudiar la recarga en el acuífero del Parque Nacional de Doñana.

Estudios isotópicos

Araguás (1993) hace una completa revisión sobre la utilización de técnicas isotópicas en el estudio de transporte de agua y contaminantes en zona no saturada, tanto en columnas experimentales como en campo, para

la determinación de la velocidad de infiltración, tasa de recarga y simulación del movimiento de agua. En el Parque Nacional de Doñana se han llevado a cabo distintas experiencias (Alvarez *et al.*, 1992; Colety y Gómez, 1992a, 1992b; Olías, 1995) sobre perfiles isotópicos ambientales en la ZNS para determinar la tasa de recarga.

Referencias

- ADRIANO, D.C., TAKATORI, F.H., PRATT, P.F., LORENZ, O.A. (1972). Soil nitrogen balance in selected row crop sites in S. California. *J. Environ. Quality*, 1 : 279 - 283.
- ALBERTO, J.M. (1993). Simulación de flujo y transporte de contaminantes en zona no saturada. Aplicación a las parcelas experimentales de Saint Augustin (Quebec, Canada) y Almazora (Castellón). *Tesis de Licenciatura. Universitat Jaume I. Castellón*. 150 pp.
- ALBERTO, J.M., PADILLA, F., MORELL, I. (1994a). Simulación de flujo y transporte de contaminantes de especies nitrogenadas en la zona no saturada. *Anal. y Evol. de la Contaminación de Aguas Subterráneas*. I: 185 - 200.
- ALBERTO, J.M., PADILLA, F., MORELL, I. (1994b). Aplicación del modelo Melef-5v de simulación de flujo y transporte de contaminantes de origen agrícola a través de la zona no saturada. *En: Investigación en zona no saturada Ed. I. Morell. Universitat Jaume I. Castellón*. pp: 135 - 156.
- ALVAREZ, A., ELORZA, F.J., GÓMEZ, M. (1992). Cálculo de la evapotranspiración mediante la interpretación de 'perfiles isotópicos estables. Aplicación en el Parque Nacional de Doñana. *Hidrogeología y Recursos Hídricos*, XVII: 367-382.
- ARAGUAS, L. (1993). Técnicas isotópicas en el estudio del transporte del agua y de los contaminantes. *La zona no saturada y la contaminación de aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos*. CIMNE. Barcelona. pp: 161 - 180.
- ARRATE, I., SANCHEZ-PEREZ, J.M., ANTIGUEDAD, I., VALLECILLO, M.A., IRIBAR, V., MORELL, I., RUIZ, M. (1994). Problemas de contaminación en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz (Pars Vasco) derivados de la gestión de los recursos hídricos y de los usos del suelo. *Anal. y Evol. de la Contaminación de Aguas Subterráneas*. I: 323 - 338.
- ASTM (1990). Groundwater and vadose zone monitoring. *Nielsen and Jhonson (Ed). American Society for testing and materials. Philadelphia*. 3 - 13 pp.
- ASTM (1992). Standards on groundwater and vadose zone investigations. *Nielsen and Jhonson (Ed). American Society for testing and materials. Philadelphia*. 166 pp.
- ASTM (1993). Compilation of scopes of ASTM standards relating to environmental monitoring. *Nielsen and Jhonson (Ed). American Society for testing and materials. Philadelphia*. 323 pp.
- ASTM (1995). Standards on environmental sampling. *Nielsen and Jhonson (Ed). American Society for testing and materials. Philadelphia*. 519 pp.
- BAKALOWICZ, M. (1979). Contribution a la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. *These Doct. Sci. Nat. U. Paris VI*. 269 pp.
- BARRAGÁN, J. (1981). Resumen de la Mesa Redonda sobre: Contaminación de aguas subterráneas por actividades agrícolas. Problemas de reciclaje en riegos: *Acfas Jorn. Anal. Evol. Conf. Aguas Subterráneas en España. Barcelona*. 1: 175-189.
- BARROW, N.J. (1980): "Differences amongst a wide-ranging collection of soils in the rate of reaction with phosphate". *Aust. J. Soil Res.*, 18: 215-224. In: Gerritse, R.G. (1993).

"Prediction of travel times of phosphate in soils at a disposal site for wastewater". *Waf. Res.*, **27(2)**: 263-267.

- BARROW, N.J. y SHAW, T.C. (1975). "The slow reactions between soil and anions: 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in soil solution". *Soil Sci.*, 119: 167-177. In: Gerritse, R.G. (1993). "Prediction of travel times of phosphate in soils at a disposal site for wastewater." *Waf. Res.*, **27(2)**: 263-267.
- BEAR, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media. *Elsevier*, New York. 764 pp.
- BELTRAN, J., HERNANDEZ, F., MORELL, I., NAVARRETE, P., AROCA, E. (1991). Analysis and behaviour of pesticides along the unsaturated zone and groundwater of an experimental citrus grove in castellon (Spain). *3rd Workshop on Chemistry and Fate of Modern Pesticides. Bilthoven. Holanda*.
- BELTRAN, J. (1995). Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudios de movilidad en la zona no saturada. *T&is Doctoral. Universitat Jaume I. Castellón*. 287 pp.
- BELTRAN, J., MORELL, J., HERNANDEZ, F. (1995). Evolución de los plaguicidas dimetoato y metidation a través de la zona no saturada. Estudios de campo. (En este volumen).
- BENET, J.M. (1988). "La reutilización agrícola de las aguas residuales en la Comunidad Valenciana". Jornadas: El agua, factor del desarrollo valenciano. Valencia. *Revisia Valenciana d'Estudis Autonomics*. pp: 11 O-1 18.
- BICKI, T.J.; BROWN, R.B. y COLLINS, M.E. (1985). "On-site disposal. Phosphorus behavior". *Notes in Soil Science, 21. Inst. of Food and Agriculture Scienc. Univ. Florida*.
- BOSCH, X. (1991). Procesos de karstificación en la zona no saturada y en la zona de mezcla de agua dulce + agua salada en formaciones carbonáticas: área costera de Vandellós (Tarragona). In Anguita et al. (Eds). Hidrogeología, Estado actual y Prospectiva. *Curso Internacional de Hidrología Subterránea. Barcelona*. pp: 121 - 162.
- BOUWER, H. (1984). Wastewater renovation in rapid infiltration system. In: Yaron et al (Ed.). *Pollutant in Porous Media. Springer-Verlag*. pp: 250-264.
- BOWMAN, S.R. AND RICE, R.C. (1986). "Transport of conservative tracers in the field under intermittent flood irrigation". *Water Resources Research*, **22(11)**: 1531-1536.
- BROADBENT, FE. y REISENAUER, H.M. (1990). "Destino de los componentes del agua residual en el suelo y en los acuíferos: el nitrógeno y el bforo". In: Mujeriego, R. (Edit) *"Manual práctico de riego con agua residual municipal regenerada"* Univ. Politécnica de Catalunya. Barcelona. pp: 331-346.
- BUSTAMANTE, I. DE (1988). El subsuelo como agente depurador de vertidos líquidos contaminantes. *Col. Informaciones y Estudios nº 49. Servicio Geológico. MOPU*. 71 pp.
- BUSTAMANTE, I. DE (1990). Land application: its affectiveness in purification of urban and industrial wastewaters in La Mancha, Spain. *Environ. Geo. Wafer Sci.* 16 (3): 179 - 185.
- BUTTERS, G.L., JURY, W.A. AND ERNST, F.F. (1989). Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. *Water Resources Research*, **25(7)**:1575-1581.
- BUTTERS, G.L. AND JURY, W.A. (1989). Transport of bromide in an unsaturated soil: Dispersion modelling. *Water Resources Research*, **25(7)**:1582-1592.
- CABON, F., GIRARD, G. AND LEDOUX, E. (1991). Modelling of the nitrogen cycle in farm land areas. *Fertilizers Research* 27: 161-169.
- CABRERA, J.J., CASTILLO, A., FERNÁNDEZ-ARTIGAS, M.P., GARCIA-VILANOVA, B., LAGUNA, J., NOGALES, R. Y PICAZO, J. (1994). La reutilización. Aspectos técnicos y sanitarios. En: *Reutilización de Aguas Residuales. Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas*. Ed. Junta de Andalucía y Fundación Empresa-Universidad de Granada. pp: 37 - 130.

- CANDELA, L. y VARELA, M. (Eds) (1993). La zona no saturada y la contaminación de aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos. *CIMNE, Barcelona*. 322 pp.
- CASTAÑO, S., MAESTRO, M.T., FERNANDEZ URÍA, A., LUCENA, C., COLETO, I., Y TENAJAS, J. (1992). Caracterización del flujo no saturado mediante modelización matemática y trazador químico en san Fernando de Henares (Madrid). *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XVII*: 245-260.
- CASTILLO, A., RAMOS, A., INCERTI, C. Y GÓMEZ, L. (1994). Depuración de aguas residuales urbanas por filtración a través de la franja no saturada de un acuífero aluvial. En: *investigación en zona no saturada* (ed. Morell). Universitat Jaume I. pp: 123-133.
- CASTILLO, A., HERNANDEZ RUIZ, J.A. Y PICAZO, J. (1994). Aspectos legales. En: *Reutilización de Aguas Residuales. Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas*. Ed. Junta de Andalucía y Fundación Empresa-Universidad de Granada. pp: 9- 34.
- COLETO, I. Y GÓMEZ, M. (1992a). El proceso de recarga del acuífero del entorno del Parque Nacional de Doñana. I: Evaporación. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XVII*: 383-393.
- COLETO, I. Y GÓMEZ, M. (1992b). El proceso de recarga del acuífero del entorno del Parque Nacional de Doñana. II: Infiltración. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XVII*: 395-403
- COUCH, E.L. (1971). "Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data". *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 55: 1829-1 837.
- CUSTODIO, E. (1991). La interpretación hidrogeoquímica como herramienta de estudio y valoración de sistemas acuíferos: aspectos metodológicos generales. In Anguita et al. (Eds). *Hidrogeología, Estado actual y Prospectiva. Curso Internacional de Hidrología Subterránea, Barcelona*. pp: 121 - 162.
- ESTELLER, M.V. (1994). Consideraciones sobre el aprovechamiento de los recursos hídricos en la Plana de Castellón. Utilización de aguas residuales para riego. *Tesis Doctoral. Universidad de Granada*. 446 pp. (inedito).
- ESTELLER, M.V. y MORELL, I. (1993). "Irrigation with treated wastewater and its effect on the Castellon Plain Aquifer (Spain)". In: *Nath, Candela, Hens y Robinson (Eds) "Environmental Pollution" European Centre for Pollution Research*. Vol I pp: 246-253.
- ESTELLER, M.V. Y MORELL, I (1995).
- FEDDES, R.A., KOWALICK, P., NEUMAN, S.P., AND BRESLER, F. (1976). Finite difference and finite element simulation field water uptake by plants. *Hydrological Sciences, XXI*: 13
- FIRESTONE, M.K. (1982). Biological denitrification. In: *Nitrogen in Agricultural Soils*. Ed. F.J. Stevenson. Nº 22 de *Agronomy. USA*. pp: 289 - 326.
- FOSTER, S.S.D. (1975). The chalk groundwater tritium anomaly. A possible explanation. *J. Hydrol.* 25, 159 - 163.
- FOSTER, S.S.D., YOUNG, C.P. (1980). Groundwater contamination due to agricultural land use practices in U.K.. *UNESCO/HP Studies and reports in Hydrology. Series Aquif. Contam. and Prot.* 30 : 268 - 283.
- FOSTER, S.S.D., BRIDGE, L.R., GEAKE, A.K., LAWRENCE, A.R., PARKER, J.M. (1986). The groundwater nitrate problem. *Hydrogeological report 86/2 BGS/NERC 95* pp.
- GERRITSE, R.G. (1993). "Prediction of travel times of phosphate in soils at a disposal site for wastewater." *Wat. Res.*, 27(2): 263-267.
- GUIMERÁ, J., CUSTODIO, E. Y CANDELA, L. (1991). Evaluación de la recarga natural mediante trazador químico artificial en el Parque Nacional de Doñana (Huelva, España). *El Agua en Andalucía I*: 413-425.

- GUIMERÁ, J. (1992). Análisis experimental del flujo y comportamiento del ión nitrato en la zona no saturada y su influencia en el agua subterránea. *Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya*. 190 pp.
- GUIMERÁ, J. (1993). Metodología de estudio de la contaminación de acuíferos por nitratos. Aplicación al acuífero del Maresme. In Candela y Varela (Eds.). *La zona no saturada y la contaminación de aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos*. CIMNE. Barcelona. pp: 197-217.
- HERNANDEZ, F., MORELL, I., NAVARRETE, P. (1993). Contaminación de aguas subterráneas por plaguicidas. *Tecno-Ambiente 25 : 105 - 109*.
- HERNÁNDEZ-RUIZ, J.A. Y CASTILLO, A. (1994). Directrices y normativas sanitarias. En: Reutilización de Aguas Residuales. Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas. *Ed. Junta de Andalucía y Fundación Empresa-Universidad de Granada*. pp: 133 - 171.
- HÖTZL, H., REITCHER, B. AND TRIMBORN, P. (1995). Transport mechanisms in the subcutaneous zone. *Karst Water and Environmental Impacts. Int. Simp. Antalya, Turkey*.
- HUBER, J.F.K. y GERRITSE, R.G. (1973). "Influence of static and dynamic effects on the reproducibility of retention data in gas-liquid chromatography." *J. Chromatograph.*, 80: 25-42. In: *Gerritse, R.G. (1993). "Prediction of travel times of phosphate in soils at a disposal site for wastewater." Wat. Res., 27(2): 263-267*.
- IDELOVITCH, E. (1984). Use of Soil-Aquifer System for Effluent Purification and Reuse. In: *Yaron et al (Ed.). Pollutant in Porous Media. Springer-Verlag*. pp: 265-274.
- JURY, W.A., GARDNER, W.R., AND GARDNER, W.H. (1991). *Soil physics. Ed. John Wiley. New York*. 327 pp.
- LAPEÑA, L.; CEREZO M. y GARCÍA-AGUSTIN P. (1993). "Utilización de aguas residuales urbanas depuradas al riego de cítricos". X *Reunión Nac. de la S. E. F.-II Cong. Hispano-Portugués de Fisiología Vegetal. Pamplona*. pp: 55.
- LAPEÑA, L.; CEREZO M.; MORELL, I. y GARCÍA-AGUSTIN P. (1994). "Ensayo de utilización de agua residual depurada para el riego de cítricos en la Plana de Castellón". In: *Morell, I. (Edit) "Investigaciones en zona no saturada. Aspectos teóricos y algunos ejemplos". Universitat Jaume I*.
- LUCKNER, L. AND SCHESTAKOW, W.M. (1995). *Migration processes in the soil and groundwater zone*. 480 pp.
- MAGID, J; CHRISTENSEN, N. y NIELSEN, H., (1992). "Measuring phosphorus fluxes through the root zone of a layered sandy soil: comparisons between lysimeter and suction cell solution". *J. of Soil Science*, 43: 739-747.
- MARTÍNEZ, S. Y SASTRE, A. (1992). Evolución de las características químicas del agua recogida en zona no saturada en una finca experimental regada con vinazas (Daimiel, Ciudad Real). *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XVI: 273- 284*.
- MARTINEZ-FERNANDEZ, J., SANCHEZ PEREZ, J.M. y CAMMERAAT, L.H. (1994). La medida de la humedad del suelo mediante el método TDR (Time Domain Reflectometry) *En: Investigación en zona no saturada, Ed. 1. Morell. Universitat Jaume I*. pp: 12 - 27.
- MONSERRAT, F.X. (1993). Aplicación de aguas residuales en Sant Jordi (Mallorca). En: *La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas (Ed. Candela y Varela). Cimne, Barcelona*. pp: 244-257.
- MORELL, I. (Ed). (1994). *Investigación en zona no saturada. Universitat Jaume I. Castellón*. 164 pp.
- MORELL, I., LOPEZ-CHICANO, M., PULIDO-BOSCH, A., GAMEZ, J.A., CHERIF, L. (1994). Contaminación del sistema kárstico de Sierra Gorda debida a la actividad agrícola en el

- Polje de Zafarraya (Granada, España). Estudio preliminar. En: *El karsf y los acuíferos kársticos*. A. Pulido et al, eds. Universidad de Granada. pp: 239 - 250.
- MORELL, I., ALBERTO, J.M. y PADILLA, A. (1995). Modelling of leaching of chloride and nitrogen species in an experimental citrus Grove. *Ecological Modelling (in press)*.
- MUJERIEGO, R. (1990). "Manual práctico de riego con agua residual municipal regenerada". Edit: *Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona*. 481 pp.
- MUJERIEGO, R. y L. SALA (1991). "Golf course irrigation with reclaimed wastewater". *Water Sci. and Tech.*, 24(9): 161-172.
- NAVARRETE, P., JIMENEZ, J., AROCA, E., BELTRAN, ESTELLER, M.V., HERNANDEZ, F., MORELL, I. (1991). Experimental approach to monitoring the presence and movement of pesticides in unsaturated zone and groundwater. *Chemistry for the Protection of the Environment. Lublin, Polonia*.
- NAVARRETE, P., BELTRAN, J., HERNANDEZ, F, MORELL, I. (1993). Analysis of several pesticides along the unsaturated zone in an experimental field citrus Grove of Castellón (Spain). *The Science of the Total Environment* 132: 232 - 243.
- NAVARRETE, P., AROCA, E., HERNANDEZ, F., MORELL, I., BELTRAN, J. (1994). Estudio del movimiento de plaguicidas en la zona no saturada. Aplicación en un area experimental de Castellón. *Anal. Evol. Contam. Aguas. Subt. I*: 423 - 438.
- OLÍAS, M. Y CRUZ SAN JULIAN, J.J. (1992). Aportación de los datos hidroquímicos al estudio de un caso de contaminación de aguas subterráneas por hidrocarburos. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XV/: 441-454.
- PAGE, A.L. y CHANG, A.C. (1990). "Destino de los componentes del agua residual en el suelo y en los acuíferos. Los microelementos". In: *Mujeriego, R. (Edit) "Manual práctico de riego con agua residual municipal regenerada"*, Univ. *Politécnica de Cataluña, Barcelona*. pp: 347-358.
- PALAO, A. (1988). "Estrategias para la depuración de las aguas residuales y su reutilización agrícola". In: *"El agua en la Comunidad Valenciana"*. *Generalitat Valenciana, Valencia*. pp: 525 - 544.
- PARKER, J.M., CHILTON, P.J., BRIDGE, L.R., (1991). Pore water nitrate profiles in the chalk unsaturated zone: results of 1990 re-drilling. *Tech. rep. Hydrogeol. series WD/91/13 C. BGS/NERC*.
- PESCOD, M.B. y ARAR, A. (1988). "Treatment and use of sewage effluent for irrigation" Edit: *Butterworths, London*. 388 pp.
- PETTYGROVE, G.S. y ASANO, T. (1984). "Irrigation with reclaimed municipal wastewater. A guidance manual". *California State Water Res. Control Board, Davis, California*. 540 pp.
- PRIMO y CARRASCO (1987). "Química agrícola I. Suelos y fertilizantes" Tomo 6. *Editorial Alhambra, Madrid*. 472 pp.
- RAMOS, C y CARBONELL, E.A. (1991). Nitrate leaching and soil moisture prediction with the LEACHM model. In *Groof et al (Eds). Nitrogen Turnover in the Soil - Crop System. Kluwer Acad. Pub.* pp: 171 - 180.
- RICE, R.C.; BOWMAN, R.S. y JAYNES, D.B. (1986). "Percolation of water below an irrigated fields". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 855-859.
- RUSSELL (1988). "Plant nutrients in soil: phosphate". In: *Wild, A. (Edit) "Soil conditions and plant Growth" 11th Edition. Longin Scientific and Technical* pp: 696-742.
- RUSSELL, J. (1995). *Practical handbook of soil, vadose zone and Groundwater contamination, Assesment, prevention and remediation*. 976 pp.
- SAMPER, J. (1991). Flujo de agua y transporte de masa en el medio no saturado: Estado del arte. En: *Curso Internacional de Hidrología Subterránea. Hidrogeología, Estado Actual y Prospecfiva*. Ed. Anguifa et al. pp: 79-1 00.

- SAMPER, J. Y GUIMERÁ, J. (1993). Interpretación numérica de un ensayo con trazador químico para el estudio de la recarga en el acuífero del Parque Nacional de Doñana. En: La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas (Ed. Candela y Varela). *Cimne, Barcelona*. pp: 277-302.
- SANCHEZ-PEREZ, J.M.; ANTIGUEDAD, I.; ARRATE, I., RUIZ, M. Y MORELL I. (1994). La zona no saturada y la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz (País Vasco). En: *Investigación en zona no saturada*. Ed. I. Morell. *Universitat Jaume I*. pp: 53-66.
- SANCHIS, E. (1990). Estudio de la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas de la provincia de Valencia. Origen, balance y evolución espacial y temporal. *Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona*. 323 pp.
- SECO, A., FERNANDEZ URÍA, A., Y BATLLE, A. (1992). Avance sobre una propuesta de metodología para la determinación del tiempo de tránsito de contaminantes en la zona no saturada como base para la realización de mapas de vulnerabilidad. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XV*: 651-663.
- SECO, A., FERNANDEZ URÍA, A., Y TOLEDANO, A. (1992). Aplicación práctica del cálculo del tiempo de tránsito de contaminantes en la zona no saturada y determinación del grado de vulnerabilidad en un acuífero-tipo (Aluvial del Guadalquivir). *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos XV*: 665-667.
- SEOANEZ, M. (1978). "Aprovechamiento y tratamiento agrario de las aguas residuales urbanas." *Col. Monografías /N/A Nº 25 Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid*. 295 pp.
- VAN GENUTCHEN, M. Th (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44 (5): 892 - 898.
- VIRGÓS, L. Y VARELA, M. (1993). Evolución hidroquímica y procesos microbiológicos en la aplicación vinazas para riego. En: La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas (Ed. Candela y Varela). *Cimne, Barcelona*. pp: 259-276.
- WILSON, L.G., EVERETT, L.G. AND CULLEN, S.J. (1995). Handbook of vadose zone characterization and monitoring. *Ed. Lewis Pub.* 752 pp.