

Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid.

M. E. Hernández García⁽¹⁾ y L. Fernández Ruiz⁽²⁾

(1) Departamento de Geodinámica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.
E-mail: melvirah@geo.ucm.es

(2) Instituto Geológico y Minero de España. C/ Ríos Rosas 23. 28003 Madrid.
E-mail: ml.fernandez@igme.es

RESUMEN

Se han detectado contenidos elevados de arsénico en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid que parecen responder a causas naturales. Estas concentraciones anómalas son frecuentes en las aguas subterráneas de elevado tiempo de tránsito por el acuífero, caracterizadas por a) pH con tendencia a la alcalinidad (valores entre 8,3 y 9) y, por tanto, presencia del anión CO_3^{2-} , b) altos contenidos en el catión sodio, y c) concentraciones poco significativas de los cationes calcio y magnesio. Los contenidos elevados de arsénico se asocian con concentraciones importantes en las aguas subterráneas de vanadio, flúor y boro. Dado que las formas más estables en sistemas acuosos de estos cuatro constituyentes son los complejos aniónicos, parece muy probable que la concentración y la movilidad del arsénico pudiera estar controlada por fenómenos de intercambio aniónico. Estos procesos son frecuentes en las aguas subterráneas con un alto grado de evolución caracterizadas por valores elevados de pH y una fuerte tendencia al ablandamiento. Aunque esta hipótesis es la que más parece ajustarse a los datos observados, no se descarta la posible existencia de otros factores adicionales capaces de controlar la movilidad del arsénico y que serán objeto de futuras investigaciones.

Palabras clave: acuífero, aguas subterráneas, arsénico, calidad de aguas, hidrogeoquímica

Naturally occurring arsenic in groundwater of the Madrid Tertiary detrital aquifer.

ABSTRACT

High arsenic concentrations have been measured in groundwaters from the Madrid Tertiary detrital aquifer. These arsenic contamination phenomena in groundwaters of the research area respond to natural causes. High arsenic levels appear in groundwaters with high residence time, that is, they occur in groundwaters characterized by a) high pH values (values between 8,3 and 9) and the resulting occurrence of CO_3^{2-} anion, b) high sodium concentrations, and c) low calcium and magnesium concentrations. Furthermore, the groundwaters which display high concentrations of As show high levels of V, F and B. It's very interesting to note that the stable forms of these four constituents in aqueous systems are anionic complexes. Consequently, it's really possible that the concentration and mobility of As could be controlled by anion exchange processes frequently related to evolved groundwaters characterized by high pH values and tendency to softening. Although this hypothesis seems to be the best one according to the observed data, the occurring of other additional mechanisms to control the incorporation of arsenic into the groundwaters are not rejected

Key words: aquifer, arsenic, groundwater, hydrogeochemistry, water quality

Introducción

El acuífero detrítico del Terciario de Madrid, declarado como recurso de vital importancia para el abastecimiento de agua de la Comunidad de Madrid según el Plan Hidrológico de la cuenca del Tajo (BOE de 30/8/1999), se ha visto amenazado por la presencia de arsénico en algunas captaciones en cantidades superiores a las permitidas por la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de

la calidad de las aguas potables de consumo público (RTS, BOE de 20/9/1990).

La información que ha alertado sobre la aparición de este elemento no deseable procede fundamentalmente de los datos suministrados por: las redes de control de aguas subterráneas del Canal de Isabel II, del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), de las Consejerías de Sanidad y Medio Ambiente de la Comunidad de Madrid, y de la Tesis Doctoral de la primera autora (ver Hernández García, 1999) en la que

se detectó la presencia de arsénico en cantidades superiores a lo establecido en la RTS en varias captaciones localizadas en el término municipal de Madrid.

Algunas de las captaciones en las que se han detectado contenidos de arsénico superiores a los límites permitidos por la legislación vigente se utilizan para abastecimiento urbano. La aparición de este elemento no deseable ha inutilizado el recurso para el uso al que se destinaba, con el consiguiente perjuicio para la población abastecida. El problema se puede extender a otras zonas del territorio en las que, en la actualidad, las aguas subterráneas presentan valores de As por debajo del valor máximo admisible de 50 µg/L según la legislación vigente, pero superiores a 10 µg/L, que en diciembre de 2003 será la máxima concentración admisible cuando se incorpore al ordenamiento jurídico nacional la Directiva del Consejo 98/93/CE de 3 de noviembre de 1998.

A la vista de todos los casos en los que se han observado concentraciones de arsénico superiores al límite establecido por la legislación vigente (50 µg/L) y que se incrementarán considerablemente con la próxima reducción del valor máximo permitido, dada la toxicidad de este elemento y la utilización para abastecimiento a la población de las aguas subterráneas, pareció del máximo interés la realización de un estudio específico que permitiera sentar las bases sobre el alcance de esta contaminación y el origen del arsénico detectado.

Objetivos

El estudio se centra en la porción del acuífero detrítico del Terciario que se incluye en el ámbito de la Comunidad de Madrid. Se distinguen los siguientes objetivos prioritarios: 1) Conocer la distribución espacial del arsénico en las aguas subterráneas dentro del área de estudio; 2) Evaluar la posible correlación entre la aparición de arsénico en las aguas subterráneas y la presencia de litofacies específicas de procedencia ígnea; 3) Investigar acerca de los factores que condicionan la movilidad del arsénico y correlacionar su presencia con el funcionamiento hidrogeológico.

Metodología

En cuanto a la metodología de trabajo desarrollada para la consecución de los objetivos planteados, en primer lugar se llevó a cabo una recopilación detallada de la información disponible. Se revisaron nume-

rosos estudios geológicos, hidrogeológicos e hidrogeoquímicos referentes al acuífero detrítico del Terciario de Madrid con objeto de disponer de la información necesaria para la caracterización del medio. Se efectuó una recopilación de artículos publicados en revistas científicas acerca de la problemática de la contaminación arsenical en acuíferos de otros países del mundo. De acuerdo con las referencias consultadas, la presencia del arsénico en las aguas subterráneas responde a muy diversos orígenes. Entre las causas antrópicas se incluyen las actividades mineras, industriales, agrícolas (aplicación de pesticidas y plaguicidas) y ganaderas (ver, por ejemplo, Smedley *et al.*, 1996), así como los grandes descensos del nivel freático asociados a una explotación intensa de las aguas subterráneas que provocan la aireación del entorno de las rejillas superiores de las captaciones oxidando los sulfoarseniuros existentes en el terreno (Schreiber *et al.*, 2000; Paul y De, 2000). Las causas naturales más comunes de la aparición de este contaminante en las aguas subterráneas son la desorción de As de oxihidróxidos de hierro bajo condiciones reductoras (es el caso del reciente envenenamiento masivo en Bangladesh, (ver Nickson *et al.*, 1998, McArthur *et al.*, 2001), desorción de As de minerales de la arcilla y/o de oxihidróxidos de hierro bajo condiciones oxidantes (sólo se conocen dos casos, el acuífero de Oklahoma Central, ver Schlottmann y Breit, 1992, y muy posiblemente el acuífero detrítico del Terciario de Madrid) y origen magmático y/o lixiviado de rocas asociado a las aguas termales (Stauffer y Thompson, 1984; Nordstrom *et al.* 2001).

Además de las tareas de recopilación bibliográfica se llevó a cabo la realización de un inventario de puntos de agua con el fin de disponer de información homogénea en la zona de estudio.

Durante el verano de 2000 se efectuaron una serie de trabajos de campo que consistieron en la descripción "in situ" de columnas litológicas de sondeos que se estaban ejecutando en la zona y recogida de muestras de los ripios procedentes de dichos sondeos. En total se tomaron 166 muestras sólidas de litología variada (arenas, limos, arcillas, calcretas) correspondientes a 7 sondeos. Posteriormente se efectuaron los análisis geoquímicos de las muestras en el laboratorio del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) mediante ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo). En cada una de ellas se determinaron Ag, As, Sb, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Se, V, Y, W, Zn, Fe y Al. Los resultados de los análisis geoquímicos llevados a cabo no evidencian contenidos de arsénico lo suficientemente elevados

como para pensar que éste pudiera aparecer en el terreno como una fase independiente de mineral de arsenopirita u otro tipo de sulfoarseniuro.

En el otoño de 2000 se llevó a cabo una campaña de campo para la toma de muestras de agua subterránea en el área de estudio. Esta campaña se planificó de forma coordinada con las Consejerías de Sanidad y de Medio Ambiente de la Comunidad de Madrid. En cada uno de los puntos de muestreo se realizaron análisis de los parámetros inestables "in situ" (temperatura, pH, potencial redox, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, alcalinidad TA y TAC) y otras determinaciones como el contenido en NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ . Se tomaron 71 muestras de agua correspondientes a 61 captaciones, ya que en algunos pozos se repitió el muestreo para contrastar los resultados analíticos. Se siguió una metodología específica en cuanto a la aplicación de técnicas de preservación de las mismas (ver ITGE, 1997; UNE-EN ISO 5667-3, 1996; Krajca, 1989; Coletto y Maestro, 1988; Scalf *et al.*, 1981). Las muestras se filtraban en el campo utilizando unas membranas de tamaño de

poro de $0,45 \mu\text{m}$. En cada punto de muestreo se llenaron 2 envases de plástico de doble tapón (lavadas previamente con una solución de HCl 1M) para la posterior realización de análisis químicos. La porción de muestra destinada a la determinación de aniones y sílice era transportada al laboratorio en una nevera portátil refrigerada a unos 4°C con petacas de hielo. La porción de muestra destinada a la determinación de cationes mayoritarios, metales minoritarios y elementos traza se acidificaba con la adición de HNO_3 concentrado ultrapuro hasta obtener un pH inferior a 2. Los análisis químicos de las muestras de agua se efectuaron en el laboratorio del IGME. En cada una de ellas se determinaron los siguientes parámetros: Materia orgánica (oxidabilidad al KMnO_4), residuo seco, CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SiO_2 , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Al, Ag, As, Sb, Br, Ba, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, V, F, Li y Zn. El análisis de As, Se, Hg, Sr, Tl y Li se llevó a cabo mediante Absorción Atómica; las determinaciones restantes se realizaron por ICP. En la tabla 1 se muestra un extracto de los resultados analíticos más relevantes.

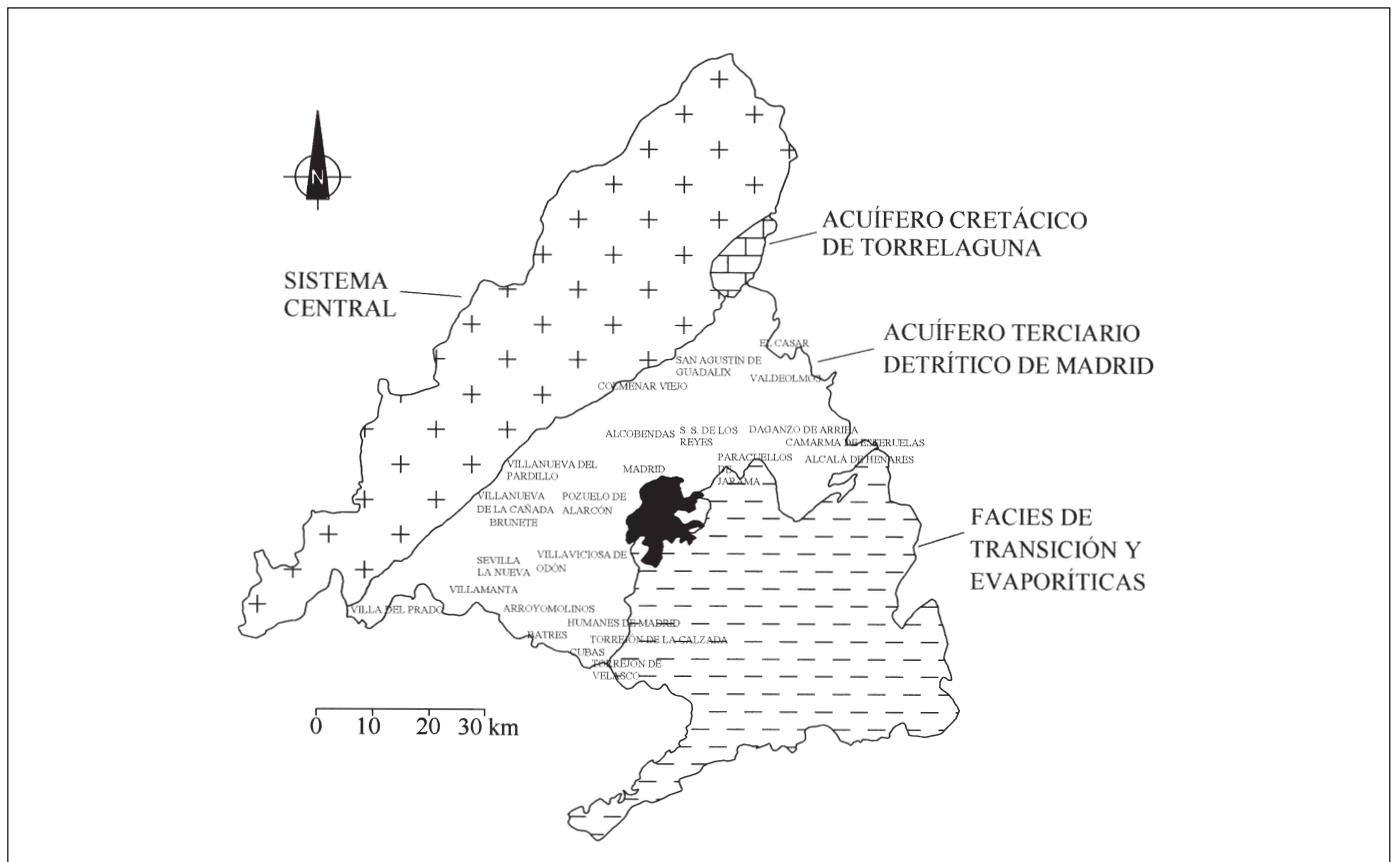


Fig. 1. Zona de estudio. Para una explicación detallada, ver texto
Fig. 1. Research area. For a detailed explanation, see text

TERMINO MUNICIPAL	PROFUND. POZO (m)	TEMP. (°C)	pH "in situ"	pH Laboratorio	COND. ELEC. (µS/cm)	O ₂ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	CO ₃ ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	As (mg/L)	V (mg/L)	F (mg/L)	B (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Humenes	119	19,2	7,61	7,4	825	7	93	88	202	0	88	144	15	33	5	<0,010	0,00142	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Humenes	200	19,6	8,14	7,7	759	8	76	106	190	0	24	134	6	31	4	0,011	0,00204	0,9	0,04	<0,1	<0,025
Cubas	100	16,9	7,37	7,2	1293	7	97	330	282	0	120	85	58	164	8	<0,010	0,01361	<0,5	0,03	<0,1	<0,025
Brunete	50	17,4	7,44	7,4	383	8	53	6	121	0	32	19	8	56	1	<0,010	0,00262	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Villamanta	112	17,7	7,23	7,3	313	4	26	4	163	0	8	39	8	27	2	<0,010	0,00182	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Sevilla la Nueva	160	19,9	6,96	7,2	417	7	51	5	198	0	11	22	7	72	2	<0,010	0,00255	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Villaviciosa de Odón	50	14,7	6,87	7	487	4	74	33	172	0	1	44	8	65	2	<0,010	<0,001	<0,5	0,21	1,24	1,03
Villa del Prado	115	17,7	6,85	6,5	587	7	87	19	86	0	132	49	14	67	1	<0,010	<0,001	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Torrejón de la Calzada	60	16,9	7,23	7,4	936	12	4	936	318	0	96	82	52	113	4	0,015	0,01317	<0,5	0,09	<0,1	<0,025
Torrejón de Velasco	16	19,0	7,82	7,9	1192	7	50	252	404	0	180	18	112	137	10	0,038	0,06528	0,87	0,03	<0,1	<0,025
Villanueva del Pardillo	180	19,0	8,34	8,4	307	7	24	8	146	3	5	56	5	13	0	0,013	0,00913	0,58	0,01	0,11	<0,025
Pozuelo de Alarcón	497	19,9	7,8	7,9	258	6	15	3	151	0	6	41	8	15	1	<0,010	0,00528	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Paracuellos de Jarama	115	17,2	8,4	8	343	7	15	5	212	0	12	92	2	5	1	<0,010	<0,00535	<0,5	0,02	<0,1	<0,025
Daganzo	126	16,8	7,48	7,3	743	7	65	13	344	0	24	46	28	86	1	0,014	0,00945	0,71	0,01	<0,1	<0,025
Alcobendas	200	19,9	7,63	7,7	431	9	17	27	213	0	22	47	8	48	2	0,039	0,0156	<0,5	0,02	<0,1	<0,025
Arroyomolinos	265	23,5	9,05	9	424	4	17	58	165	9	5	102	1	6	1	0,036	0,07833	0,73	0,04	<0,1	<0,025
Arroyomolinos	190	18,7	8,57	8,4	355	11	22	37	160	2	9	77	2	11	1	0,016	0,0335	0,55	0,02	<0,1	<0,025
Villaviciosa de Odón	140	16,7	7,19	7,3	258	9	50	138	200	0	54	42	10	116	1	<0,010	0,00409	0,52	0,01	<0,1	<0,025
Villaviciosa de Odón	300	20,6	7,12	7,2	447	6	44	4	216	0	6	54	4	45	2	<0,010	0,00193	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Villaviciosa de Odón	300	17,1	6,86	6,9	549	4	66	44	213	0	8	33	7	92	1	<0,010	0,00439	<0,5	<0,005	<0,1	<0,025
Villa del Prado	120	20,4	8,94	8,9	411	5	37	52	131	7	5	108	1	2	0	0,091	0,07497	<0,5	0,03	0,14	<0,025
San Sebastián de los Reyes	300	18,2	7,87	7,8	291	7	14	3	182	0	7	37	4	35	1	0,037	0,00738	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	500	17,3	7,66	7,7	307	10	18	10	174	0	7	47	4	26	1	0,027	0,00749	<0,5	0,02	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	250	25,3	7,9	7,9	442	6	28	27	223	0	5	89	4	23	2	0,03	0,00546	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Agustín de Guadalix	360	20,5	7,63	7,6	324	7	16	6	174	0	11	52	5	21	1	0,033	0,01021	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	70	17,9	7,77	7,5	293	9	10	3	185	0	8	21	5	42	1	0,026	0,00717	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Colmenar Viejo	160	16,4	7,9	7,8	257	8	14	5	154	0	4	34	3	30	1	0,079	0,01224	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Colmenar Viejo	90	16,2	7,96	7,8	249	9	12	3	157	0	3	31	3	30	1	0,084	0,01193	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Agustín de Guadalix	280	16,9	7,91	7,9	273	8	16	3	152	0	6	21	3	40	1	0,063	0,00618	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Paracuellos de Jarama	350	23,3	8,12	8,1	312	8	16	10	174	0	4	55	3	16	1	0,045	0,00604	0,53	0,02	<0,1	<0,025
Alcobendas	160	19,3	7,85	7,9	322	7	15	5	195	0	6	33	4	44	1	0,015	0,00745	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	250	19,3	8,05	7,9	276	5	8	5	181	0	3	44	4	22	1	0,045	0,00904	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Villanueva de la Cañada	450	22,2	8,95	9	348	8	30	47	107	12	4	94	1	2	0	0,027	0,01721	<0,5	0,02	<0,1	<0,025
Pozuelo de Alarcón	428	19,6	7,64	7,6	225	11	8	124	0	11	29	4	4	21	1	<0,010	0,00356	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Pozuelo de Alarcón	171	23,1	8,06	8	239	8	13	5	129	0	6	45	2	10	1	0,013	0,01468	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Camarma de Esteruelas	196	19,9	8,32	8,4	402	6	15	73	177	4	3	99	3	10	1	0,034	0,03767	0,92	0,03	<0,1	<0,025
Camarma de Esteruelas	250	18,6	8,53	8,7	332	5	16	28	174	7	2	91	1	6	1	0,065	0,03162	1,05	0,03	<0,1	<0,025
Camarma de Esteruelas	175	18,5	8,3	8,5	306	7	17	13	191	6	8	80	3	14	1	0,04	0,02433	0,81	0,02	<0,1	<0,025
Batres	170	18,8	8,7	8,7	318	7	26	13	173	7	2	86	2	8	1	0,031	0,03304	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Batres	220	20,5	8,43	8,5	414	6	24	76	164	3	7	102	3	13	1	0,027	0,04599	<0,5	0,03	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	190	19,3	7,8	7,9	299	5	15	16	179	0	10	34	5	38	1	0,025	0,00703	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	337	21,6	8,36	8,4	264	6	10	10	167	3	3	54	2	14	1	0,063	0,01448	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
San Sebastián de los Reyes	330	21,0	7,89	7,9	266	7	11	5	174	0	5	38	3	30	1	0,02	0,00712	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Paracuellos de Jarama	95	18,5	8,52	8,6	367	7	22	18	199	6	8	108	0	3	1	0,051	0,0282	<0,5	0,05	<0,1	<0,025
Madrid	83	17,2	8,46	8,5	346	7	27	5	199	3	7	102	1	1	1	0,042	0,01741	0,5	0,04	<0,1	<0,025
Madrid	255	17,0	7,51	7,3	498	6	40	87	188	0	37	38	18	69	1	0,016	0,00379	<0,5	0,02	<0,1	<0,025
Madrid	197	17,3	8,55	8,3	1016	7	135	260	193	2	3	280	6	10	2	<0,010	0,03912	1,66	0,11	<0,1	<0,025
El Casar de Talamanca	476	21,5	7,54	7,6	345	7	22	20	193	0	8	36	6	42	2	<0,010	0,00354	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Valdeolmos	448	22,2	7,92	7,8	434	7	31	34	213	0	9	92	3	25	1	0,03	0,01138	0,68	0,03	<0,1	<0,025
Alcalá de Henares	100	17,4	7,76	7,7	823	6	55	208	274	0	48	141	42	43	3	<0,010	0,02148	1,37	0,08	<0,1	<0,025
Madrid	200	17,0	7,01	7,3	322	7	15	47	125	0	39	19	8	48	1	<0,010	0,00184	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Madrid	252	17,8	7,3	7,4	447	7	40	85	185	0	35	40	16	71	1	<0,010	0,00278	0,57	0,03	<0,1	<0,025
Madrid	241	17,5	7,36	7,4	479	7	33	101	146	0	50	34	15	74	2	<0,010	0,00267	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Madrid	230	17,4	7,93	7,8	412	6	26	81	156	0	15	106	2	14	1	0,045	0,03124	2	0,11	0,12	<0,025
Madrid	230	17,2	8	7,7	743	4	56	209	168	0	18	149	11	34	2	<0,010	0,0055	1,72	0,16	<0,1	<0,025
Madrid	220	17,7	7,25	7,3	377	7	30	47	141	0	32	24	11	54	1	<0,010	0,00182	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Madrid	300	17,8	7,55	7	337	6	23	35	166	0	16	15	10	56	1	<0,010	0,00106	<0,5	0,01	<0,1	<0,025
Madrid	161	15,6	8,7	8,7	332	8	20	60	149	8	2	105	1	3	1	0,089	0,02609	0,5	0,04	<0,1	<0,025
Madrid	80	18,0	8,91	8,9	493	6	28	104	156	11	2	127	1	5	1	0,077	0,03645	1,17	0,09	<0,1	<0,025
Madrid	248	17,5	8,56	8,5	443	7	27	85	169	4	3	114	1	8	1	0,071	0,03454	1,5	0,13	<0,1	<0,025

Tabla 1. Extracto de los resultados analíticos de las aguas subterráneas del acuífero Terciario detrítico de Madrid
 Table 1. Extract from the analytic results of groundwaters in the Madrid Tertiary detrital aquifer

No se han incluido los datos de los constituyentes cuyas concentraciones son poco significativas o que se encuentran por debajo del límite de detección.

Finalmente, los datos obtenidos durante las campañas de campo se trataron y depuraron por ordenador mediante hoja de cálculo. Durante esta fase final se llevó a cabo la interpretación de los datos y, por tanto, la consecución de los objetivos fijados.

El acuífero de Madrid

En la Comunidad de Madrid pueden distinguirse los siguientes dominios hidrogeológicos (figura 1): 1) *Sistema Central* (2.500 km²): está compuesto por esquistos y rocas graníticas, principalmente y su permeabilidad es baja. 2) *Calizas del Cretácico* (200 km²): forman acuíferos aislados. El más importante constituye una faja localizada en las proximidades de Torrelaguna. 3) *Acuífero detrítico del Terciario de Madrid*: está compuesto por sedimentos detríticos. Su extensión de afloramiento es de 2.500 km² dentro de la Comunidad de Madrid, aunque su extensión total de afloramiento teniendo en cuenta las provincias limítrofes es de unos 6.000 km². El espesor del acuífero supera en algunos puntos los 3.000 m (Cadavid, 1977). La permeabilidad es media-baja. Es el acuífero más importante con que cuenta la Comunidad de Madrid, no sólo por su extensión y potencia, sino por la cuantía de los caudales obtenidos y por la buena calidad de sus aguas. Sin duda, puede constituir la clave para el suministro de agua potable a Madrid durante las sequías. 4) *Evaporitas del Terciario* (2.300 km²). Su permeabilidad media es baja y el grado de salinidad de las aguas es alto.

Desde el punto de vista geológico, el acuífero detrítico del Terciario de Madrid se enmarca en la Cuenca del Tajo (también denominada Cuenca de Madrid) que corresponde a una de las depresiones tectónicas intracontinentales existentes en la Península Ibérica. El mecanismo de sedimentación de los materiales de la Cuenca de Madrid durante el Terciario, en un ambiente continental y bajo un clima semiárido, parece adaptarse al modelo conceptual de abanicos aluviales, correspondiendo, por tanto, al esquema clásico de distribución horizontal de facies "de borde", "intermedias" y "centrales" en una cuenca endorreica árida. (cf. López Vera, 1977). Este esquema de sedimentación ha conferido al acuífero unas características litológicas peculiares. De acuerdo con Martínez Alfaro (1977) e IGME (1982) se pueden distinguir a grandes rasgos tres tipos de facies: 1) Facies detríticas, de borde de cuenca, de naturaleza arcósica (arenas arcósicas, gravas, limos y arcillas). 2)

Facies evaporíticas, de centro de cuenca, de naturaleza química (fundamentalmente yesíferas). 3) Facies de transición, que ocupan una posición intermedia y presentan una naturaleza mixta entre las dos anteriores (arcillas, arenas micáceas, sílex, sepiolita, niveles de carbonatos y yesos).

Los materiales detríticos terciarios que rellenan la Cuenca de Madrid constituyen un único sistema acuífero, libre, de gran espesor, heterogéneo y anisótropo. Según Martínez Alfaro (1980), la permeabilidad media horizontal del acuífero detrítico Terciario es del orden de 0,1 a 0,25 m/día y la permeabilidad media vertical equivalente para el conjunto alternante de capas arenosas y arcillosas es unas 50 a 200 veces inferior que la horizontal. Su baja permeabilidad vertical le confiere un comportamiento hidráulico más parecido a un acuitardo que a un acuífero en sentido estricto (cf. Llamas, 1986). Suele admitirse que la recarga de las aguas subterráneas del Terciario proceden de la infiltración sobre el propio Terciario o sobre el Cuaternario que lo recubre. Ésta recarga se efectúa mediante la infiltración eficaz de la precipitación sobre toda la superficie del acuífero, aunque ésta se centra principalmente en las zonas de interfluvio. La descarga se produce en los puntos topográficamente más bajos. Se centra principalmente en el fondo de los valles, por drenaje directo o a través del Cuaternario, siendo de menor importancia las descargas por evapotranspiración, los arroyos efímeros y los manantiales de pequeño caudal. La descarga también se produce por la extracción de agua de los pozos situados en el Terciario. Los modelos conceptuales de flujo que mejor se adaptan al acuífero Terciario detrítico de Madrid, son los propuestos por Hubbert (1940) y Tóth (1963). En el modelo de Hubbert (1940) para acuíferos libres, homogéneos e isótropos, el potencial hidráulico disminuye con la profundidad en las zonas de interfluvio, que actúan como zonas de recarga, aumentando el potencial con la profundidad en el fondo de los valles principalmente, que actúan como zonas de descarga. El esquema de Tóth (1963) muestra la existencia de flujos locales, intermedios y regionales; por lo tanto, en las zonas de descarga, pueden confluir aguas con muy distintos recorridos y por tanto de muy distintos tiempos de residencia en el acuífero.

Hidrogeoquímica

Se ha llevado a cabo un estudio hidrogeoquímico con objeto de tratar de conocer los mecanismos de contaminación arsenical del acuífero. Para ello se ha partido de la información hidroquímica obtenida durante

la campaña de muestreo de pozos (análisis de los constituyentes químicos mayoritarios, metales menores y elementos traza). Se han representado los datos químicos en un diagrama triangular de PIPER-HILL-LANGELIER que se presenta en la figura 2. Este tipo de diagramas se basa en la agrupación de los distintos tipos de aguas en familias de caracteres comunes. Las aguas son mayoritariamente de tipo *bicarbonatado cálcico* y *bicarbonatado sódico* y son mucho menos frecuentes las de tipo bicarbonatado-sulfatado cálcico, bicarbonatado-sulfatado sódico, bicarbonatado-sulfatado magnésico, bicarbonatado-clorurado cálcico-magnésico, bicarbonatado-clorurado sódico, bicarbonatado-sulfatado-clorurado sódico, sulfatado-bicarbonatado cálcico-magnésico, sulfatado-bicarbonatado sódico y sulfatado-clorurado sódico.

Además, el diagrama de PIPER-HILL-LANGELIER es de gran utilidad para reconocer las pautas de evolución química de las aguas en el sentido del flujo subterráneo, lo cual permite una mejor comprensión de la relación roca-agua. De la observación de este gráfico se advierte una tendencia evolutiva de las aguas bicarbonatadas cálcicas hacia las bicarbonatadas sódicas.

Las aguas de tipo bicarbonatado cálcico representarían las aguas "de recarga" en arcosas. Son aguas infiltradas en las facies detríticas y caracterizadas por un corto tiempo de permanencia en el acuífero. Son las aguas subterráneas poco profundas captadas en

zonas de interfluvio. Se caracterizan por ser aguas con predominio del anión bicarbonato cuya aparición puede explicarse en términos de reacción del CO_2 con el agua a su paso por la zona edáfica. El catión más importante es el calcio (el magnesio y el sodio en menor medida) muy probablemente como consecuencia de los procesos de hidrólisis de silicatos (procesos que se dan con mayor intensidad en la zona no saturada al ser un medio abierto al CO_2). La disolución de calcretas (paleosuelos o niveles de detención en la actividad de los abanicos aluviales) existentes entre los sedimentos arcósicos podrían suponer un origen adicional del calcio (cf. Hernández García, 1999).

Las aguas de tipo bicarbonatado sódico representarían las aguas evolucionadas en arcosas, o aguas que han "envejecido" en materiales arcósicos. Presentan un mayor tiempo de permanencia en el acuífero, lo que les confiere un mayor grado de evolución. Son las aguas subterráneas captadas en las zonas de descarga del acuífero a los ríos y arroyos principales del área de estudio y las aguas captadas en zonas de recarga mediante pozos profundos (>400 m aproximadamente). Son aguas bicarbonatadas y además presentan iones CO_3^{2-} ya que el H^+ puede sufrir intercambio iónico y/o es consumido en las reacciones de hidrólisis de aluminosilicatos (bajo condiciones de sistema cerrado al CO_2) que se producen en la zona saturada. Esta disminución en la concentración de H^+ proporciona un aumento del pH, que en el caso de la zona de estudio llega a ser de 9 (ver datos de pH medidos "in situ" y en laboratorio que se muestran en la tabla 1). En general, se observa un aumento progresivo del pH desde zonas de recarga (valores en torno a 7) a zonas de descarga (entre 8,3 y 9). El catión predominante es el sodio, aspecto que podría deberse a fenómenos de intercambio catiónico por el calcio y el magnesio en minerales de la arcilla (cf. Fernández Uría *et al.* 1985; Hernández García, 1999), y/o a procesos de neoformación de arcillas (cf. Coletto, 1994; Hernández García, 1999). El aumento del sodio en el sentido del flujo se produce de forma paralela a la disminución del calcio y el magnesio, por lo que se pone de manifiesto la tendencia al ablandamiento de las aguas subterráneas del acuífero desde las zonas de recarga a las de descarga.

Se ha efectuado un mapa de isocontenidos de As en $\mu\text{g/L}$ (ver figura 3) en el que se observa un aumento progresivo del As desde zonas de recarga (valores inferiores a 10 $\mu\text{g/L}$) a zonas de descarga (valores de hasta 91 $\mu\text{g/L}$). También se advierten concentraciones elevadas de arsénico en algunos pozos profundos situados en zonas de recarga. De forma general, podría decirse que las aguas subterráneas de elevado

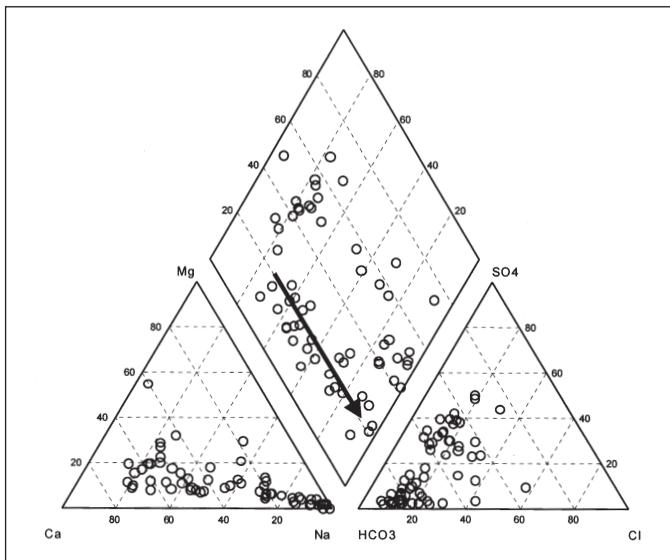


Fig. 2. Diagrama de Piper-Hill-Langelier. La flecha muestra la tendencia evolutiva al ablandamiento
 Fig. 2. Piper-Hill-Langelier diagram. The arrow shows a water softening evolution trend

tiempo de tránsito por el acuífero (flujos intermedios y regionales) son las que presentan mayores contenidos en arsénico.

Los diagramas bidimensionales de dispersión muestran una correlación positiva entre las variables As y pH, con un coeficiente de correlación de +0,5 (ver figura 4) y entre las variables As e índice de desequilibrio entre alcalinos y alcalino-térreos (también denominado índice de cambio catiónico), con un coeficiente de correlación de +0,4 (ver figura 5). Por lo tanto, es muy probable que la movilidad del arsénico esté controlada por los procesos evolutivos de ablandamiento o sodificación del agua en su circulación desde zonas de recarga a zonas de descarga, así como por las condiciones alcalinas que caracterizan las aguas subterráneas con un largo tiempo de residencia en el acuífero.

Por otro lado, al analizar el grado de asociación entre el contenido en arsénico y la profundidad de los pozos (figura 6) se ha obtenido una correlación nula. Este hecho quizá se deba a que todos los pozos objeto de estudio son multirranurados y, por tanto, la muestra de agua tomada en cada pozo viene a representar una mezcla del agua que aporta cada rejilla.

De todos los diagramas de dispersión realizados para analizar el grado de asociación existente entre el arsénico y el resto de metales menores y elementos traza, únicamente se han obtenido correlaciones positivas con el vanadio, flúor y boro. Cabe destacar la correlación del arsénico con el vanadio, con un coeficiente de correlación de +0,6 (ver figura 7). Estos resultados son de gran interés, ya que, en sistemas acuosos, las formas dominantes del arsénico, vanadio, flúor y boro son los complejos aniónicos (cf. Hem, 1989). Además, estos elementos son fácilmente intercambiables por los grupos OH⁻ (cf. Boyle *et al.* 1998). Por tanto, es muy probable que los procesos de intercambio aniónico pudieran ejercer un control significativo sobre la movilidad del arsénico en las aguas subterráneas.

Origen del arsénico. Factores condicionantes de su movilidad

Después de todo lo expuesto anteriormente, podría decirse que la presencia de arsénico en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de

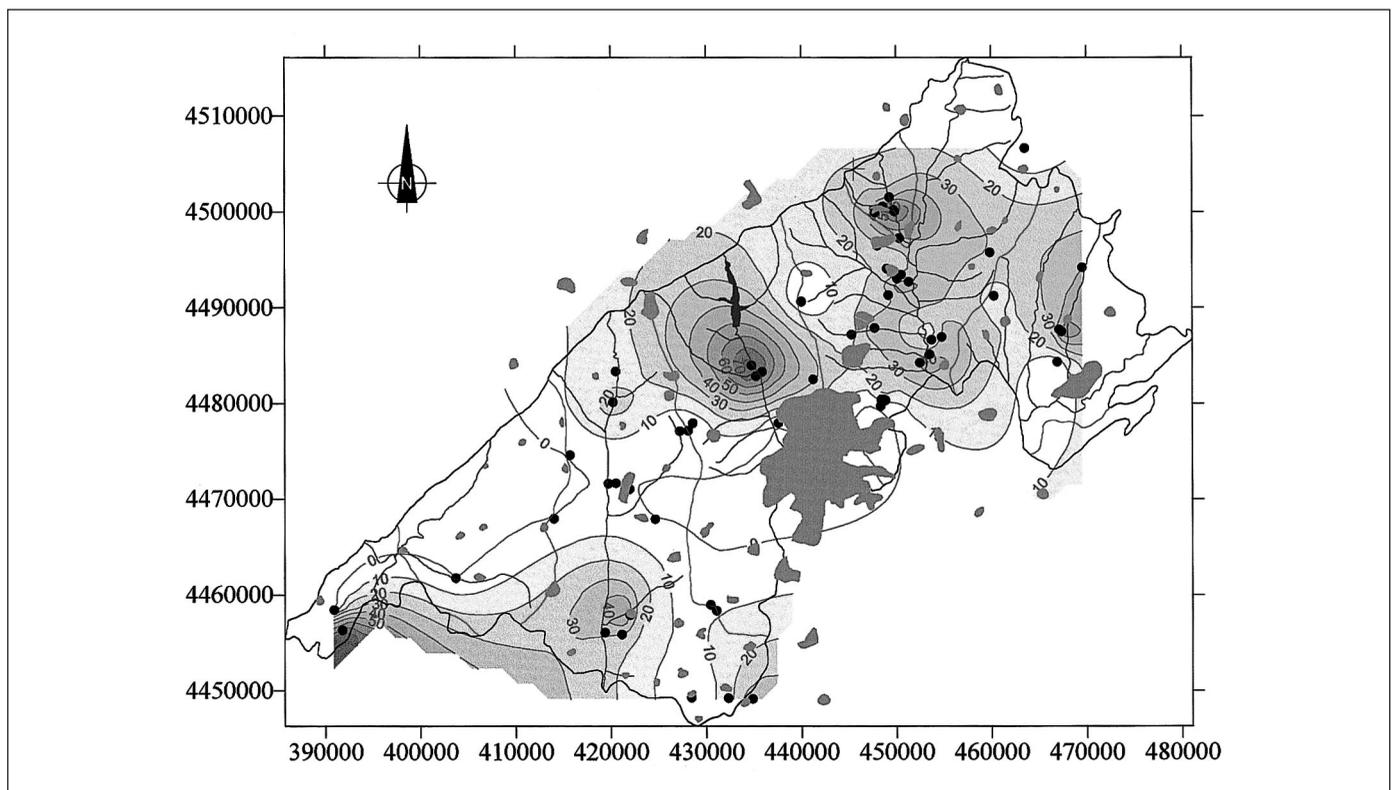


Fig. 3. Mapa de isocontornos de As ($\mu\text{g/L}$), isocóntornos de As; puntos negros: pozos; áreas grises: poblaciones
Fig. 3. Map of equal contents in As ($\mu\text{g/L}$), contours of As; black dots: waters wells; grey areas: urban areas

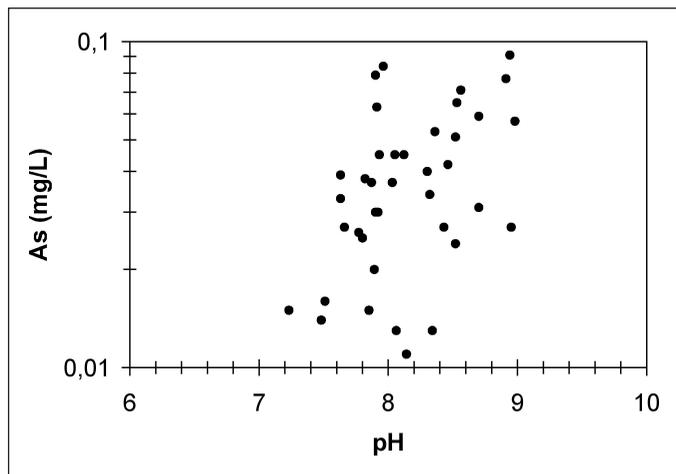


Fig. 4. Diagrama de dispersión As versus pH (coef. de correlación: +0,5). Acuífero Terciario detrítico de Madrid
 Fig. 4. Scatter plot of total arsenic versus pH (correlation coefficient: +0.5). Madrid Tertiary detritic aquifer

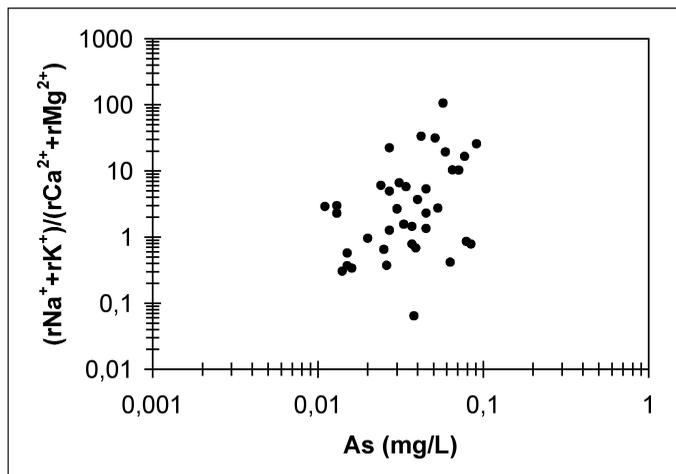


Fig. 5. Diagrama de dispersión As versus índice de cambio catiónico (coef. de correlación: +0,4). Acuífero Terciario detrítico de Madrid
 Fig. 5. Scatter plot of total arsenic versus cation exchange ratio (correlation coefficient: +0.4). Madrid Tertiary detritic aquifer

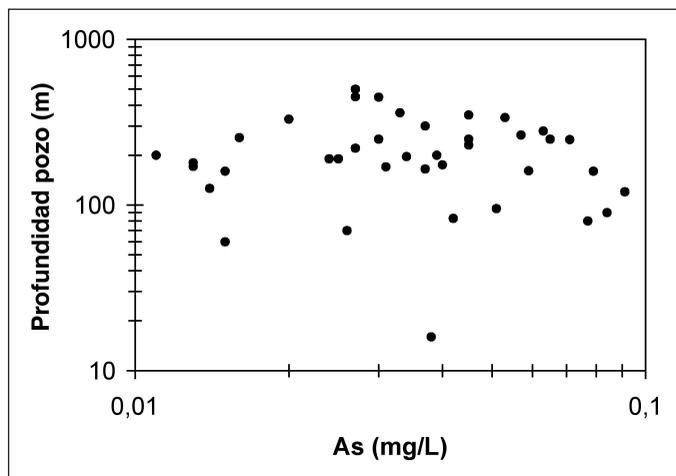


Fig. 6. Diagrama de dispersión As versus profundidad de los pozos (coef. de correlación: -0,1). Acuífero Terciario detrítico de Madrid
 Fig. 6. Scatter plot of total arsenic versus depth of the well (correlation coefficient: -0.1). Madrid Tertiary detritic aquifer

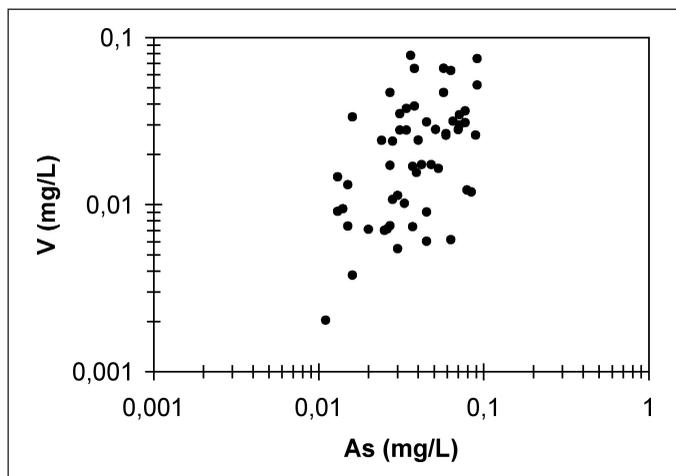


Fig. 7. Diagrama de dispersión As versus V (coef. de correlación: +0,6). Acuífero Terciario detrítico de Madrid
 Fig. 7. Scatter plot of total arsenic versus vanadium (correlation coefficient: +0.6). Madrid Tertiary detritic aquifer

Madrid responde a causas naturales. Esta evidencia resulta de verificar la distribución espacial (sobre mapa) del arsénico en las aguas subterráneas (aparece fundamentalmente en zonas de descarga del acuífero), así como su correlación positiva con el pH y con otros metales de igual tendencia a formar complejos aniónicos. Puesto que a partir de los datos obtenidos parece deducirse que la aparición del arsénico en el acuífero está relacionada con el flujo de las aguas subterráneas, puede resultar interesante distinguir entre 1) el origen probable del arsénico y 2) los factores que podrían controlar la movilidad y la concentración del arsénico.

El origen primero del arsénico probablemente esté asociado a las mineralizaciones de sulfoarseniuros (arsenopiritas) del Sistema Central, es decir del área madre de los depósitos que rellenan la Cuenca de Madrid. Como consecuencia de la meteorización de sulfuros minerales, muchos elementos como As, S, V, Se y Mo (entre otros) pueden ser oxidados a complejos aniónicos fácilmente solubles y por tanto especialmente móviles (Matthess, 1982, p. 108). En el caso del arsénico, las formas más estables disueltas en agua son: arsenito ($H_nAsO_3^{2-n}$), con valencia +3 y arsenato ($H_nAsO_4^{3-n}$), con valencia +5 (Fetter, 1993, p. 274). El arsénico en las áreas fuente podría haber sido oxi-

dado a un complejo de arsénico soluble antes del transporte de los sedimentos a la cuenca; si la oxidación se produjo después del transporte, presumiblemente habría tenido lugar antes del enterramiento (por la exposición al oxígeno atmosférico). Este mecanismo se da por válido en otras grandes cuencas sedimentarias como las cuencas aluviales de Arizona (ver Robertson, 1989).

El pH de un medio caracterizado por la oxidación de sulfuros minerales disminuye debido a la producción de ácidos. Bajo estas condiciones ácidas algunos minerales de la arcilla como caolinitas y esmectitas muestran una gran capacidad de adsorción de arsénico en las formas arsenito y arsenato (Frost y Griffin, 1977). Según Pierce and Moore (1982) en estas condiciones los oxihidróxidos de hierro y aluminio (productos de alteración y precipitación que se transportan como coloides en las aguas subterráneas) también presentan una gran capacidad de adsorción de arsénico. Por tanto, en un medio ácido o ligeramente ácido el arsénico se encuentra adsorbido en fases sólidas y su aparición en las aguas subterráneas parece ser poco frecuente.

Por el contrario, al incrementarse el pH de las aguas subterráneas (medios con tendencia a la alcalinidad) los minerales de la arcilla pierden afinidad por el arsénico (Boyle, 1992); como consecuencia, los arsenitos o arsenatos resultan ser fuertemente desorbidos mediante intercambio aniónico y entran a formar parte de la fase acuosa. Pero este proceso no se da exclusivamente en los minerales de la arcilla. Así, según Pierce and Moore (1982) los oxihidróxidos de hierro y/o aluminio también pierden afinidad por el arsénico al incrementarse el pH de las aguas subterráneas en medios oxidantes. De acuerdo con Welch *et al.* (1988) la formación de una carga negativa en la superficie de los oxihidróxidos férricos desencadena la repulsión de la forma aniónica del arsénico.

En el caso del Acuífero de Madrid podría decirse que existe un fondo regional de arsénico adsorbido en fases sólidas y que éste pasa a la fase acuosa mediante procesos de intercambio aniónico cuando las aguas subterráneas adquieren un cierto grado de evolución caracterizado por una marcada tendencia a la alcalinidad y a la sodificación (ablandamiento). En el Acuífero de Madrid la adsorción-desorción de aniones probablemente sea un fenómeno asociado fundamentalmente a las arcillas (illitas, esmectitas, caolinitas) ya que son el constituyente mayoritario del medio acuífero (cf. IGME, 1989).

De este modo, y teniendo en cuenta las condiciones oxidantes del sistema (contenidos en O_2 disuelto entre 4-11 mg/L y Fe y Mn por debajo del límite de detección, ver tabla 1, y arsénico presente en el agua

con valencia +5, (ver diagrama pH-Eh de la figura 8), los factores naturales capaces de controlar la movilidad y la concentración del arsénico en las aguas subterráneas del Acuífero de Madrid, podrían ser 1) las reacciones de hidrólisis de silicatos (por su influencia en el pH de las aguas subterráneas) y 2) los procesos de intercambio iónico. Así, de acuerdo con Boyle (1992), un rasgo añadido de las aguas subterráneas evolucionadas que han sufrido intercambio catiónico divalente por monovalente es su capacidad (una vez que se han alcanzado valores altos de pH) para llegar a ser un medio efectivo para el intercambio aniónico. La correlación obtenida entre el arsénico y otros elementos traza con gran tendencia a formar aniones (como el vanadio) pone de manifiesto que los procesos de intercambio aniónico podrían ejercer un control significativo sobre la movilidad del arsénico en las aguas subterráneas. El anión desplazante en este tipo de intercambio aniónico característico de aguas subterráneas de elevado tiempo de tránsito por el acuífero podría ser el OH^- (cf. Boyle *et al.*, 1998).

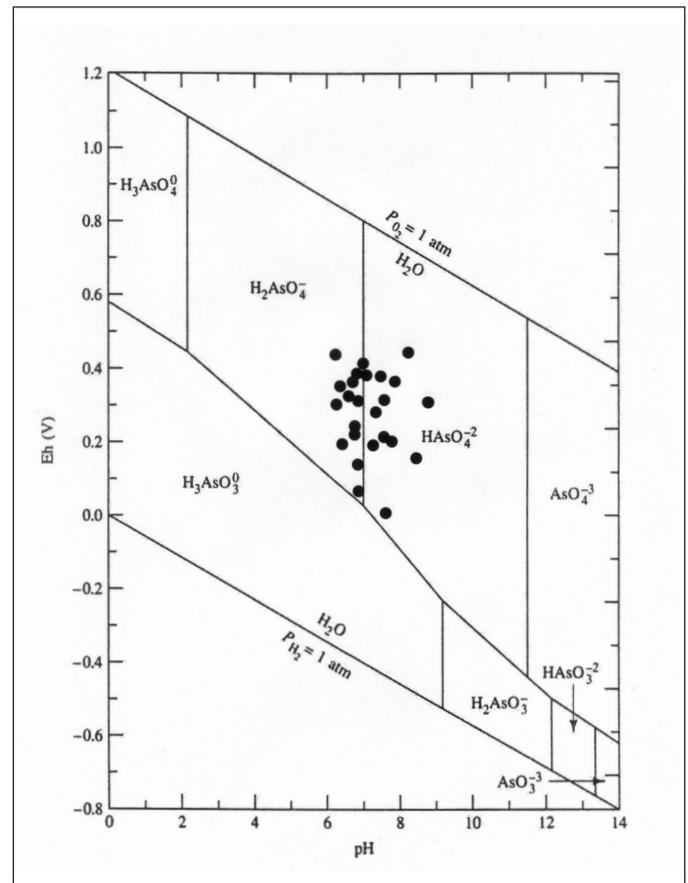


Fig. 8. Posible estado de oxidación del arsénico en las muestras de agua de acuerdo a las mediciones *in situ* de pH y Eh
 Fig. 8. Probable oxidation state of arsenic in groundwaters samples according to field data of pH and Eh

Conclusiones

El fenómeno de contaminación arsenical del acuífero detrítico del Terciario de Madrid parece responder a causas naturales. Se pone de manifiesto que la aparición del arsénico en el acuífero posiblemente esté relacionada con el flujo de las aguas subterráneas. Se observa un aumento progresivo del contenido en arsénico desde zonas de recarga (valores inferiores a 10 µg/L) a zonas de descarga (valores de 91 µg/L). Algunas muestras de agua tomadas en pozos profundos situados en zonas de recarga también presentan arsénico en concentraciones elevadas. Podría decirse que, en general, la contaminación por arsénico afecta de forma más significativa a los pozos que captan aguas de elevado tiempo de tránsito por el acuífero (flujos intermedios o regionales de incluso algunos cientos de miles de años). Los análisis geoquímicos de las muestras sólidas tomadas durante la campaña de campo no presentan contenidos de arsénico lo suficientemente importantes como para pensar que éste pudiera aparecer en el terreno como una fase independiente de mineral de arsenopirita. Posiblemente exista un fondo regional natural de arsénico en fase sólida en el Acuífero de Madrid. En condiciones de pH ligeramente ácidas o próximas a la neutralidad, el arsénico se encontraría adsorbido en fases sólidas (minerales de la arcilla y/o oxihidróxidos de hierro y aluminio, sin descartar otras), por lo que su aparición en las aguas subterráneas resulta poco frecuente. En el Acuífero de Madrid las aguas caracterizadas por un largo tiempo de permanencia constituyen medios alcalinos o con tendencia a la alcalinidad. De acuerdo con el estudio realizado, estas condiciones físico-químicas parecen ejercer un importante control en la liberación del arsénico por parte de las fases sólidas a las que se encontraría adsorbido, ya que estas aguas evolucionadas (que además son eminentemente sódicas) suelen caracterizarse por ser un medio muy efectivo para los procesos de intercambio aniónico. Bajo estas condiciones el arsénico puede ser fácilmente desorbido, entrando a formar parte de la fase acuosa. El anión desplazante podría ser el grupo OH⁻. Además, el arsénico se correlaciona bien con el vanadio, el flúor y el boro, elementos que también muestran una gran tendencia a formar aniones. Finalmente cabe resaltar que, aunque la hipótesis que aquí se plantea es la que más parece ajustarse a los datos observados, no se descarta la posible existencia de otros factores adicionales capaces de controlar la movilidad del arsénico y que serán objeto de futuras investigaciones.

Referencias

- Boyle, D.R. (1992). Effects of base exchange softening of fluoride uptake in groundwaters of the Moncton Sub-Basin, New Brunswick, Canada. In: Y.K. Kharaka and A.S. Maest (eds.), *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City, Utah*. A.A. Balkema, Rotterdam, 771-774.
- Boyle, D.R.; Turner, R.J.W.; Hall, G.E.M. (1998). Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 20, 199-212.
- Cadavid, S. (1977). Mapa estructural del techo del basamento del borde meridional de la Sierra de Guadarrama. *Boletín Geológico y Minero*. Vol. LXXXVIII-VI: 494-496.
- Coleto Fiaño (1994). *Modelización de la evolución química de las aguas subterráneas en las Facies de Transición de la Cuenca de Madrid*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 200 pp. (aprox.).
- Coleto, I.; Maestro, M.T. (1988). Recogida y conservación de muestras. Aguas subterráneas. Instrumentación, medida y toma de muestras. *Colección Tecnología del Agua*. Ed. Prensa XXI, S.A., 187-204.
- Custodio, E.; Llamas, M.R. (1983). *Hidrología Subterránea*. 2ª edición, ed. Omega, Barcelona, 2 vol., 2350 pp.
- Fernández Uría, A.J.; Fontes, J.C.; Herráez, I.; Llamas, M.R.; Rubio, P.L. (1985). Tridimensional groundwater chemical and isotopic variations as related to the Madrid aquifer flow system. *Estudios Geológicos*. Nº 41, 229-236.
- Fetter, C.W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 458 pp.
- Frost, R.R.; Griffin, R.A. (1977). Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 41, nº 1, 53-56.
- Hem, J.D. (1989). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters*. U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254, Washington, 263 pp.
- Hernández García, Mª E. (1999). *Estudio hidrogeológico, hidrogeoquímico y de contaminación del Acuífero Detrítico Terciario en las áreas urbana y periurbana de la Villa de Madrid*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 500 pp. (aprox.).
- Hubbert, M.K. (1940). The Theory of Ground Water Motion. *Journal of Geology*. Nº 48, 785-944.
- IGME (1982). *Atlas Hidrogeológico de la provincia de Madrid*. Instituto Geológico y Minero de España, Ministerio de Industria y Energía, Madrid, 5 mapas.
- IGME (1989). *Mineralogía de arcillas. Información complementaria al Mapa Geológico de España 1/50.000, Hoja de Madrid (559)*. Instituto Geológico y Minero de España, Ministerio de Industria y Energía, Madrid.
- ITGE (1997). *Guía operativa para la recogida, almacenamiento y transporte de muestras de aguas subterráneas destinadas al análisis químico y bacteriológico*. Instituto Tecnológico y Geominero de España, Madrid, 34 pp.
- Krajca, J.M. (ed.) (1989). *Water Sampling*. Ellis Horwood

- Series in Water and Wastewater Technology, 200 pp. (aprox.).
- Llamas, M.R. (1986). Las Aguas Subterráneas de Madrid: Esperanzas y Preocupaciones, Datos e Incertidumbres, Posibles Líneas de Acción. *Jornadas sobre la explotación de aguas subterráneas en la Comunidad de Madrid. Plan Integral de Aguas de Madrid*. Canal de Isabel II y Comunidad de Madrid, Madrid, vol. 12, 11-36.
- Llamas, M.R.; López Vera, C.F. (1975). Estudio sobre los recursos hidráulicos subterráneos del área metropolitana de Madrid y su zona de influencia: avance de las características hidrogeológicas del Terciario Detrítico de la Cuenca del Jarama. *Agua*. Nº 88, 36-55.
- Llamas, M.R., Villarroja, F.; Hernández García, Mª E. (1996). Causes and Effects of Water Restrictions in Madrid during the Drought of 1990/93. *Hydrology and Hydrogeology of Urban and Urbanizing Areas. 1996 AIH Annual Meeting*. American Institute of Hydrology, Boston, Massachusetts, April, 21-26, WQD10-19.
- López Vera, F. (1977). Modelo de sedimentación de los materiales detríticos de la fosa de Madrid. *XXXII Congreso Luso-Español para el Progreso de la Ciencia*. Vol. 42, nº 4, 257-266.
- Martínez Alfaro, P.E. (1977). *Hidrogeología de los materiales Terciarios y Cuaternarios de la Cuenca del río Manzanares*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, vol. 1, 300 pp. (aprox.).
- Martínez Alfaro, P.E. (1980). Un primer análisis de la permeabilidad y el grado de anisotropía de los materiales detríticos de la Fosa del Tajo. *Boletín Geológico y Minero*. Vol. 91, 645-648.
- Martínez Alfaro, P.E. (1982). *Análisis del funcionamiento del Sistema hidrogeológico de la Fosa del Tajo mediante un modelo digital tridimensional*. Premio de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid, 122 pp.
- Matthess, G. (1982). *The properties of groundwater*. Wiley-Interscience, 406 pp.
- Mcarthur, J.M.; Ravenscroft, P.; Safiulla, S.; Thirlwall, M.F. (2001). Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research*. Vol. 37. Nº 1: 109-117.
- Nickson, R.; McArthur, J.; Burgess, W.; Ahmed, K.M.; Ravenscroft, P.; Rahman, M. (1998). Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*. Vol. 395: 338.
- Nordstrom, D.K.; McCleskey, R.B.; Ball, J.W. (2001). Processes governing arsenic geochemistry in the thermal waters of Yellowstone National Park. *U.S. Geological Survey Workshop: Arsenic in the Environment*. February 21-22, Denver, Colorado, USA, 4 pp.
- Paul, B.K.; De, S. (2000). Arsenic poisoning in Bangladesh: a geographic analysis. *Journal of the American Water Resources Association*. Vol. 36, Nº 4, 799-809.
- Pierce, M.L.; Moore, C.B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16, 1247-1253.
- Robertson, F.N. (1989). Arsenic in ground-water under oxidizing conditions, south-west United States. *Environment geochemistry and health*. Vol. 11, 171-185.
- Scaif, M.R.; McNabb, J.F.; Dunlap, W.J.; Cosby, R.L.; Fryberger, J. (1981). *Manual of groundwater sampling procedures*. NWWA/EPA Series, NWWA, USA, 93 pp.
- Schlottmann, J.L.; Breit, G.N. (1992). Mobilization of As and U in the Central Oklahoma Aquifer, USA. In: Y.K. Kharaka and A.S. Maest (eds.), *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction*. Vol. 1, *Low Temperature Environments*, 7: 835-838.
- Schreiber, M.E.; Simo, J.A.; Freiberg, P.G. (2000). Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal*. Vol. 8: 161-176.
- Smedley, P.L.; Edmunds, W.M.; Pelig-Ba, K.B. (1996). Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health. In: Appleton J.D.; Fuge, R.; McCall, J. (eds.). *Environmental Geochemistry and Health*. Geological Society Special Issue nº 113. Chapman and Hall. New York: 163-181.
- Stauffer, R.E.; Thompson, J.M. (1984). Arsenic and antimony in geothermal waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 48: 2547-2561.
- Tóth, J. (1963). A Theoretical analysis of Groundwater Flow in Small Drainage Bassins. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 68, Nº 16, 4795-4812.
- UNE-EN ISO 5667-3 (1996). *Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y la manipulación de muestras*. Versión oficial, en español, de la Norma Europea EN-ISO 5667-3 de fecha diciembre de 1995, que a su vez adopta íntegramente la Norma Internacional ISO 5667-3:1994, AENOR, 39 pp.
- Welch, A.H.; Lico, M.S.; Hughes, J.L. (1988). Arsenic in ground water of the Western United States. *Ground Water*. Vol. 26, Nº 3, 333-347.

Recibido: Febrero 2002

Aceptado: Junio 2002