

José María Orellana Macías

Hydrogeology Assessment and Groundwater Risk Analysis of Nitrate Pollution in the Gallocanta Basin (Spain)

Director/es

Causapé Valenzuela, Jesús Antonio
Perles Roselló, María Jesús
Merchán Elena, Daniel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

HYDROGEOLOGY ASSESSMENT AND
GROUNDWATER RISK ANALYSIS OF NITRATE
POLLUTION IN THE GALLOCANTA BASIN (SPAIN)

Autor

José María Orellana Macías

Director/es

Causapé Valenzuela, Jesús Antonio
Perles Roselló, María Jesús
Merchán Elena, Daniel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Geología

2022

Doctoral Thesis

Gallocanta

Berrueco

Laguna de
Gallocanta

**HYDROGEOLOGY ASSESSMENT AND
GROUNDWATER RISK ANALYSIS
OF NITRATE POLLUTION
IN THE GALLOCANTA BASIN (SPAIN)**

2619-1-0104

2619-1-0096

2619-1-0016

2619-1-0083

2619-1-0137

**JOSÉ MARÍA ORELLANA MACÍAS
2022**



Departamento de
Ciencias de la Tierra
Universidad Zaragoza

HYDROGEOLOGY ASSESSMENT AND GROUNDWATER RISK ANALYSIS OF NITRATE POLLUTION IN THE GALLOCANTA BASIN (SPAIN)

Dissertation presented by

JOSÉ MARÍA ORELLANA MACÍAS

In fulfilment of the requirements to obtain
a PhD degree from Universidad de
Zaragoza (Doctor por la Universidad de
Zaragoza)

Supervisors:

Dr. Jesús Causapé Valenzuela

Dra. María Jesús Perles Roselló

Dr. Daniel Merchán Elena

Zaragoza, 2022

Esta tesis ha sido elaborada en la modalidad de compendio de publicaciones, y consta de los siguientes trabajos publicados o aceptados para su publicación:

I. **Orellana-Macías, J. M.**, Merchán, D., & Causapé, J. (2020). Evolution and assessment of a nitrate vulnerable zone over 20 years: Gallocanta groundwater body (Spain). *Hydrogeology Journal*, 28(6), 2207–2221. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02184-0>

II. **Orellana-Macías, J. M.**, & Perles Roselló, M. J. (2020). A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit (Spain). *Boletín de La Asociación de Geógrafos Españoles*, (85). <https://doi.org/10.21138/bage.2885>

III. **Orellana-Macías, J. M.**, Perles Roselló, M. J., & Causapé, J. (2021). A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain). *Sustainability*, 13 (6321). <https://doi.org/10.3390/su13116321>

IV. **Orellana-Macías, J.M.**, Perles Roselló, M.J. (2022). Evaluación de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Aragón, España). *Cuadernos Geográficos*, 61 (1).

V. **Orellana-Macías, J.M.**, Perles Roselló, M.J. (2022). Assessment of risk and social impact to groundwater pollution by nitrates. Implementation in the Gallocanta Groundwater Body (NE Spain). *Water*, 14 (2):202. <https://doi.org/10.3390/w14020202>



Departamento de
Ciencias de la Tierra
Universidad Zaragoza

INFORME DE LOS DIRECTORES DE AUTORIZACIÓN PARA PRESENTAR LA TESIS DOCTORAL EN LA MODALIDAD COMPENDIO DE PUBLICACIONES

D. Jesús Antonio Causapé Valenzuela, Científico Titular del Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC), **Dña. María Jesús Perles Roselló**, Profesora Titular del Departamento de Geografía de la Universidad de Málaga, y **D. Daniel Merchán Elena**, Especialista en hidrología en Gestión Ambiental de Navarra,

AUTORIZAN

La presentación en la modalidad de compendio de publicaciones de la siguiente memoria de Tesis Doctoral, titulada “**Hydrogeology Assessment and Groundwater Risk Analysis to Nitrate Pollution in the Gallocanta Basin (Spain)**”, presentada por **D. José María Orellana Macías** para optar al grado de *Doctor por la Universidad de Zaragoza* con mención internacional, y certifican que ha sido realizada bajo su dirección/tutoría y se corresponde y adecua al Proyecto de Tesis aprobado por el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza con fecha 26 de octubre de 2016, y ratificado por la Comisión de Doctorado con fecha 1 de noviembre de 2016.

Y para que conste a los efectos oportunos expedimos la presente autorización.

En Zaragoza, a 18 de febrero de 2022

Director Tesis Doctoral

Directora Tesis Doctoral

Fdo. Dr. Jesús A. Causapé Valenzuela

Fdo. Dr^a. M^a Jesús Perles Roselló

Director Tesis Doctoral

Fdo. Dr. Daniel Merchán Elena

A mi familia

Esta tesis doctoral ha sido posible gracias al contrato de formación de personal investigador C137/2016, del Gobierno de Aragón. Los trabajos que aparecen han sido financiados por los proyectos CGL2015–66016-R, del Ministerio de Economía y Competitividad, y PID2019-108057RB-I00, del Ministerio de Ciencia e Innovación, ambos con participación de fondos FEDER (Unión Europea). El Instituto Geológico y Minero de España, organismo al que se asocian el contrato de formación de personal investigador y los proyectos de investigación, ha aportado apoyo institucional, logístico y económico.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no habría podido ser posible sin la ayuda y la colaboración de muchas personas, que, en mayor o menor medida, han aportado su conocimiento y experiencia al trabajo. En primer lugar, quiero agradecer a mi director, Jesús Causapé, por su ayuda, su constancia, su creatividad, y por transmitirme sus inquietudes y su forma de actuar tanto en la ciencia como en la vida. A mi directora, María Jesús Perles, por su ánimo y su confianza en mí desde antes de empezar este camino, y a mi director, Daniel Merchán, por su apoyo desde la distancia, y por sus consejos.

A los vigilantes de la Reserva Natural Dirigida de la Laguna de Gallocanta, por prestarse a ayudarnos a recopilar datos, enseñarnos los rincones de la laguna y facilitar nuestro trabajo. También a Miguel Ángel Bielsa, cuya ayuda desinteresada y su colaboración como fotógrafo y naturalista nos ha permitido conocer mejor la zona y divulgar nuestro trabajo con una mayor calidad, así como al Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza por permitirme hacer uso de las instalaciones cuando ha sido necesario.

A Javier Ramajo, Manuel Arce y Carlos Galé, por su dedicación y esfuerzos para poder desarrollar, describir y modelizar la geología y la hidrogeología de la zona de estudio. Sin sus conocimientos, su tiempo y su experiencia, este trabajo no se habría realizado.

Al personal del Instituto Geológico y Minero de España, especialmente a la Unidad Territorial de Zaragoza, Eduardo Garrido, Juan Cruz, Javier Lambán, Pablo Calvin, Jorge Jódar, Ruth Soto, Tania Mochales, Cristina Pérez, Samuel Zamora y Emilio Pueyo. Una especial mención merece Pilar Clariana, por su cercanía, su empatía y su predisposición siempre a ayudarme y enseñarme, y Pablo Sierra, con el que solo he tenido la oportunidad de coincidir unos meses, pero en quién he encontrado un compañero y amigo. También a Jorge Pey, antiguo compañero, y permanente compinche en nuestras inquietudes científicas, así como gran amigo y referente.

A mis amigos del Departamento de Geografía de la Universidad de Málaga, en especial a Francis Sortino y a Hugo Castro, con los que he compartido muy buenos momentos, intereses personales, profesionales, y que han sido un apoyo fundamental en muchas ocasiones con sus palabras de ánimo, su ayuda y sus consejos.

A Oralia Oropeza, de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su amabilidad y su predisposición a colaborar durante mi estancia, y a la que lamentablemente solo he podido conocer a través de una pantalla. Espero y deseo que podamos llegar a vernos en persona pronto. También a Rudy Rossetto, de la Scuola Superiore Sant'Anna (Italia), por prestarse a recibirme en mi estancia en Pisa, pero que acabó siendo una experiencia virtual.

A los coautores de otros trabajos sobre temas ambientales que he realizado en estos años y que no han sido incluidos en esta tesis les agradezco su colaboración, su comprensión ante mis dudas y el haberme transmitido sus

conocimientos, en especial a Luis Miguel Bautista, a Juan Carlos Alonso y a Blas Valero.

A Raphael Abrahão (Universidade Federal da Paraíba, Brasil) y Silke Cram (Universidad Nacional Autónoma de México, México) por actuar como evaluadores externos internacionales de esta tesis.

Durante el tiempo que he estado en Zaragoza he convivido con mucha gente, pero quiero destacar a Alex y a Dan, con quienes la convivencia se convirtió en algo más que compartir piso y a los que me llevo como grandes amigos. También quiero mencionar a los doctorandos del Departamento de Ciencias de la Tierra, que me han enseñado los misterios del frontón y con los que he compartido charlas e inquietudes.

Gran parte del tiempo que he pasado desconectando de la tesis ha sido encima del sillín de mi bici, o planeando dónde y cuándo hacerlo. Parte fundamental de eso han sido Borja y, sobre todo, mi amigo y cómplice José, a quién también le debo agradecer su ayuda con el diseño de la portada

A Victoria, por sus ideas para el diseño de la portada, y por hacer de pilar y compañera, a mi segunda familia, Manolo, Paqui, Elena y Laura, por recibirme siempre con los brazos abiertos. A mi familia en Málaga, por su aliento constante desde la distancia, a mi tía Toñi, por ser una segunda madre, a mis hermanos, Isabel y Pablo, por su cariño y comprensión, y ante todo a mis padres, por su apoyo incondicional desde niño, por desvivirse por nosotros y sostenernos siempre.

Finalmente, a mi abuela Matilde, por su vitalidad y amor, a mi abuelo Pepe, al que echo de menos todos los días, y a mis abuelos Antonio y Antonia, que tuvieron que salir del pueblo en busca de una vida mejor para los suyos y que no pudieron disfrutar de los logros de sus nietos. Esto habría sido imposible sin sus sacrificios y su amor. Va por ustedes.

Foreword

The present dissertation, including five published (or accepted for publication) papers in journals indexed in the Science Citations Index (SCI) adjusts to regulation regarding PhD Thesis as a compendium of published papers, approved by Zaragoza's University agreement concerning PhD Dissertations' regulations ("Acuerdo de 25/06/2020 del Consejo de Gobierno de la Universidad de Zaragoza por el que se aprueba el Reglamento sobre Tesis Doctorales"), requiring four published papers, with at least three in SCI journals. Chapters I, II, III, IV, and VIII are in Spanish, whereas chapters V, VI, VII, IX, and X are in English, as it is presented under the international mention ("Mención internacional en el título de doctor") and had required two positive reports from experts from non-Spanish scientific institutions.

Document structure

The document has been structured with a general introduction and the justification of the thematic unity of the publications, followed by the general objectives statement (Chapter I), and a description of the study area (Chapter II).

The next section, corresponding to the seven central chapters (III, IV, V, VI, VII, VIII, IX) are the publications (Chapters III and IV under review and chapters V to IX already published) and they delve into the partial objectives of the work.

Those chapters are composed by an initial page with publication data (bibliographic reference, impact factor, and journal ranking in the Journal of Citations Report 2020, last available in the moment of submitting this dissertation) followed by the publication itself as it appears in the journal. Each paper has approximately the following sections: introduction, study area, methodology, results, discussion, and conclusions. These seven chapters-publications are independent, although they relate each other since they have been developed in the same study zone and with the same global PhD Thesis objective.

Finally, Chapter X presents the joint discussion, integrating the results of the different chapters, and the final conclusions of the PhD Thesis.

ABSTRACT

Groundwater quality depends on the balance among natural characteristics of the aquifer system and the anthropogenic activities carried out in the area. The territorial land use model determines the groundwater quality status and its temporal evolution, whereas, on the contrary, groundwater quality may affect dependent human activities. In order to enhance a sustainable relationship between the natural potentiality of the system and the human activities, a holistic approach must be followed. This work is based on a deep knowledge of the hydrogeological functioning of the aquifers, with the aim of analysing its quality for the last forty years, under several changes in land uses. Based on this information, the determining factors of groundwater risk to pollution in the area are analysed, a methodology is proposed to assess and map this type of risk, and the effects of pollution over socio-economic activities that depends on groundwater are estimated.

The ultimate objective of this PhD Thesis was to study the hydrogeological functioning of the Gallocanta Lake System, and the spatial-temporal evolution of groundwater quality as the starting point to develop a method for assessing groundwater risk to pollution, especially nitrates, that fits to a rural territorial model. The partial objectives were the hydrogeological characterization of the basin, the evaluation of groundwater pollution under European Union's Directives, the analysis of the components of risk in the area (hazard, intrinsic vulnerability, social vulnerability and socio-economic impact), as well as the review of its usual methods of analysis and mapping in order to provide a new and better risk assessment method.

Regarding the sources of information used in this work, the endorheic Gallocanta Basin (540 km²) has been analysed based on qualitative and quantitative data. The geological and hydrogeological framework of the study have been based on previous studies and reports published by public administrations and researchers, which have been updated and reviewed by fieldwork. Additionally, the risk assessment has been carried out according to data obtained from national, regional and local official databases, as well as fieldwork.

The results could be separated in three research lines: contribution to the hydrogeological characterization of the Gallocanta System, spatial-temporal evolution of groundwater quality, and proposal of a method to assess groundwater risk to pollution by nitrates from agricultural sources.

According to the hydrogeological modelling, it has been proven the discharge of the Gallocanta Basin to the Piedra Basin and the Ortiz Basin (NO), and to the Jiloca Basin (SE), at the Ojos de Caminreal Springs. The estimated flow to the Piedra and Ortiz rivers was 4.77 Hm³/y, whereas the flow to the Jiloca River was 1.85 Hm³/y.

In relation to the diachronic analysis of the qualitative status at the Gallocanta Groundwater Body, overall, the average nitrate concentration within the whole study area increased from 57.2 mg L⁻¹ in 1999, before the implementation of the

action programmes related to the Nitrate Directive, to 62.4 mg L^{-1} in 2017. However, individually, after the implementation of the programmes, 24 % of the sampling points showed decreasing trends after the implementation of the action programmes.

Regarding to the risk analysis, a review of the hazard assessment methods to pollution is provided, and a new index is proposed to assess and map groundwater hazard to pollution by nitrates from agricultural sources, the so-called NIHI (Nitrogen Input Hazard Index). The hazard to groundwater pollution was low and moderate in 64 % of the study area according to several generic hazard indexes, whereas according to the NIHI specific hazard index, a 44 % of the area was classified as high hazard. The hazard classification proposed by the NIHI fits better to the real groundwater pollution status in the area.

The study also proposes a method to assess risk of pollution, which is based on the NIHI, the intrinsic vulnerability classification calculated by the modified DRASTIC index, which ranges between very low and high in the area, and a social vulnerability index that estimates a moderate vulnerability of the whole study area. According to this method, the risk level to groundwater pollution was high in 23 % of the study area, whereas the potential socioeconomic impact of that risk is moderate.

Thus, it is estimated a moderate and high potential risk level in 47 % of the study area. It is highlighted that the current quality control system and the strategies implemented to mitigate pollution in the area requires substantial changes and improvements at different levels. Starting from a deeper comprehension of the hydrogeology, to the rethinking of the methods used to assess risk components, as well as the effectiveness of the Nitrate Vulnerable Zone concept, the delimitation of those areas, and the territorial and social consequences of its implementation.

RESUMEN

La calidad de las aguas subterráneas en una zona depende del equilibrio entre las potencialidades naturales del sistema acuífero, y las actividades humanas que en ella se desarrollan. En un doble sentido, el modelo territorial de uso del suelo condiciona el estado de las aguas subterráneas y su evolución en el tiempo, a la vez que la calidad del recurso hídrico compromete la actividad humana dependiente del mismo. Para promover una relación sostenible entre la potencialidad natural y la actividad humana derivada, es necesario aplicar una perspectiva holística de la situación. En esta investigación se parte del conocimiento exhaustivo del funcionamiento hidrogeológico del sistema acuífero, para analizar a continuación cómo ha evolucionado su estado de contaminación hasta la actualidad en distintos escenarios de usos del suelo en el entorno. A partir de estos datos, se analizan y evalúan los factores condicionantes del riesgo de contaminación de aguas subterráneas en la zona, y se propone una metodología revisada para la evaluación y cartografía del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas y de las consecuencias de la misma sobre el medio humano que depende del recurso hídrico.

El objetivo final de esta tesis es estudiar el funcionamiento hidrogeológico del sistema de Gallocanta, y la evolución espacio-temporal del estado de contaminación de sus aguas subterráneas como punto de partida para proponer un procedimiento de evaluación del riesgo de contaminación, especialmente por nitratos de origen agrario, afín a un modelo territorial rural. Los objetivos específicos son, además de la caracterización hidrogeológica y de la estimación del nivel de contaminación del sistema, el análisis de los distintos componentes del riesgo en la zona (peligrosidad, vulnerabilidad intrínseca, vulnerabilidad del medio humano e impacto socio-económico de la contaminación), y la revisión de sus respectivos sistemas de evaluación y cartografía, para poder aportar una metodología de evaluación del riesgo renovada.

Respecto a las fuentes en las que se fundamenta la tesis, la cuenca endorreica de Gallocanta (540 km²) se estudia a partir de datos cuantitativos y cualitativos. La caracterización geológica e hidrogeológica de la zona se basa en trabajos previos elaborados por investigadores y organismos públicos, que se han revisado, completado y actualizado mediante trabajo de campo. Por otra parte, el análisis de cada uno de los componentes del riesgo se basa en datos adquiridos sobre el terreno y en la información disponible en bases de datos locales, regionales y nacionales de distintos organismos oficiales.

Los resultados obtenidos se refieren a tres líneas de análisis: aportaciones a la caracterización hidrogeológica del sistema de Gallocanta, evolución espacio-temporal del estado de contaminación de las aguas subterráneas y propuesta de una metodología revisada para la evaluación del riesgo de contaminación de acuíferos por nitratos de origen agrario.

En lo que se refiere a la modelización hidrogeológica del sistema, los resultados muestran la transferencia subterránea de la cuenca hidrológica de Gallocanta hacia las vecinas cuencas del río Jiloca, por los Ojos de Caminreal, y del sistema

Piedra-Ortiz, al noroeste. Hacia el Jiloca, se han estimado unas transferencias de 1,19 Hm³/año desde la cuenca endorreica de Gallocanta, mientras que las transferencias estimadas hacia el sistema Piedra-Ortiz han sido de 4,05 Hm³/año.

En relación al análisis diacrónico del estado cualitativo de las aguas subterráneas en la zona de estudio, en términos globales, para toda el área analizada, se observa que el valor medio de contaminación en los puntos de muestreo pasó de 57,2 mg L⁻¹ en 1999, justo antes de la implementación de los planes de acción basados en la Directiva de Nitratos, a 62,4 mg L⁻¹ en 2017. Sin embargo, si el análisis temporal se realiza a nivel individual, en cada uno de los puntos muestreados, se observa una tendencia decreciente de la concentración de nitratos en un 24 % de ellos, a partir de la implementación de los citados planes.

Respecto al análisis del riesgo, se aporta una revisión de los métodos de evaluación de la peligrosidad de contaminación, y se propone un índice propio llamado NIHI (Nitrogen Input Hazard Index) para la evaluación y cartografía de la peligrosidad de contaminación por nitratos de origen agrario. La peligrosidad obtenida para el área de estudio según varios índices de peligrosidad generalistas la clasifican entre baja y moderada en aproximadamente el 64 % de la zona de estudio, hecho que no se corresponde con los datos empíricos de contaminación observados en la zona, que muestran valores elevados de contaminantes como los nitratos. Los valores de peligrosidad obtenidos según el índice NIHI se ajustan en mayor medida al nivel de contaminación real en la zona, ya que un 44 % de ella se clasifica como de peligro alto.

En la investigación se propone un procedimiento para la evaluación global del riesgo de contaminación, calculado a partir de los valores de peligrosidad obtenidos mediante el índice NIHI, los valores de vulnerabilidad intrínseca estimados a través del índice DRASTIC Reducido, (que en la zona oscilan entre muy bajo y alto), y los de vulnerabilidad social, que considera la vulnerabilidad en la zona como Moderada. Según esta metodología, se estima que el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas es alto en un 23 % de la zona de estudio, mientras que el potencial impacto socioeconómico de dicho riesgo es moderado en toda la zona.

Se concluye que el nivel de afección por la contaminación del sistema acuífero de Gallocanta es elevado, como también lo es el nivel de riesgo potencial. Se observa igualmente que el actual sistema de evaluación de la calidad, y las estrategias aplicadas para el control de la contaminación en la zona requieren cambios importantes a distintos niveles, desde la profundización en el conocimiento hidrogeológico del sistema, hasta la reconceptualización de los métodos de evaluación de los componentes del riesgo, así como del término “zona vulnerable”, su delimitación, y sus implicaciones territoriales y sociales.

Índice

I. INTRODUCCIÓN

1. Impacto ambiental de las actividades humanas en las aguas	3
2. Gestión de las aguas y su sostenibilidad	5
3. Contaminación de las aguas por nitratos de origen agrario	6
4. Información hidrogeológica y evaluación del riesgo	8
5. Carencias, necesidades y retos para una gestión eficaz del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.	10
6. Objetivos de la investigación	11

II. ÁREA DE ESTUDIO

1. Localización geográfica	15
2. Clima	16
3. Geología	17
4. Agronomía	19
5. Problemas ambientales en la cuenca de Gallocanta	20

III. MODELO GEOLÓGICO 3D

1. Introducción	25
2. Materiales y Métodos	27
3. Geología del área de estudio	31
4. Resultados	36
5. Discusión	38
6. Conclusiones	40

IV. MODELIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA

1. Introducción	49
2. Materiales y Métodos	52
3. Resultados y Discusión	57
4. Conclusiones	63

V. EVOLUTION AND TRENDS IN GROUNDWATER QUALITY

Paper citation; journal impact factor, ranking and category.	73
Paper I. Evolution and assessment of a nitrate vulnerable zone over 20 years: Gallocanta groundwater body (Spain)	75

VI. RISK ANALYSIS I: SOURCES OF GROUNDWATER POLLUTION

Paper citation; journal impact factor, ranking and category. 93

Paper II. A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit (Spain) 95

VII. RISK ANALYSIS II: GROUNDWATER POLLUTION HAZARD BY NITRATES

Paper citation; journal impact factor, ranking and category. 139

Paper III. A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain). 141

VIII. RISK ANALYSIS III. SOCIAL VULNERABILITY TO GROUNDWATER POLLUTION

Paper citation; journal impact factor, ranking and category. 159

Paper IV. Evaluación de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Aragón, España) 161

IX. RISK ANALYSIS IV. GROUNDWATER RISK ASSESSMENT

Paper citation; journal impact factor, ranking and category. 185

Paper V. Assessment of risk and social impact to groundwater pollution by nitrates. Implementation in the Gallocanta Groundwater Body (NE Spain) 187

X. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

1. Joint Discussion 205

1.1 Hydrogeological settings 205

1.2 Groundwater quality: evolution and trends 208

1.3 Hazard assessment 209

1.4 Social vulnerability and risk assessment 210

2. Final conclusions 212

REFERENCES 217

APÉNDICE A: Cartas de aceptación de los artículos no publicados 225

APÉNDICE B: Renuncia expresa de otros coautores a presentar los artículos como parte de otras tesis doctorales en esta modalidad. 229

Índice de tablas y figuras

TABLAS

Tabla 3.1. Unidades Cartográficas del modelo geológico.	29
Tabla 3.2. Parámetros hidrodinámicos de las unidades cartográficas (CHE, 2003)	35
Tabla 4.1. Superficie, Precipitación, Evapotranspiración Potencial (ETP), Número de Curva (NC) y escorrentía obtenida para los principales barrancos en régimen estacionario.	55
Tabla 4.2. Balance hídrico en las lagunas de Gallocanta y La Zaida para a) escenario actual, b) escenario sin captaciones y c) escenario con reducción del 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa.	61

FIGURAS

Figura 2.1. Localización y topografía de la cuenca de Gallocanta	16
Figura 2.2. Diagrama ombrotérmico de Gallocanta para el periodo 1950-2018.	17
Figura 3.1. Cortes geológicos incluidos en el modelo geológico tridimensional. Modificados de CHE (2003)	30
Figura 3.2. Mapa geológico de Gallocanta	32
Figura 3.3. Unidades hidrogeológicas tridimensionales: Cuaternario, Terciario, Cretácico Superior, Utrillas, Jurásico, Keuper, Triásico Inferior-Paleozoico.	36
Figura 4.1. Localización del ámbito de modelización y discretización del modelo.	53
Figura 4.2. Modelo conceptual y su implementación en FREEWAT.	54
Figura 4.3. Valores piezométricos calculados y observados. La línea de puntos gris indica la recta 1:1.	57
Figura 4.4. Mapa de isopiezas para unidades hidroestratigráficas del Jurásico y Cretácico Superior.	58
Figura 4.5. Recarga, captaciones, intercambio con los barrancos y transferencia de agua subterránea ($\text{hm}^3/\text{año}$) entre la cuenca endorreica de Gallocanta incluida en el modelo y las cuencas vecinas del Piedra-Ortiz y Jiloca para el a) escenario actual, b) escenario sin captaciones y c) escenario con reducción de un 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa. Las flechas azules indican los procesos de entrada de agua al sistema, mientras que las flechas naranjas indican los procesos de salidas de agua del sistema.	60

I. INTRODUCCIÓN

1. Impacto ambiental de las actividades humanas en las aguas.

La protección de las aguas subterráneas y superficiales es en la actualidad un asunto global, que involucra tanto a países como a organizaciones supranacionales (UNESCO, 2019), y que se encuentra incluida entre los Objetivos de Desarrollo Sostenible y Agenda 2030 de las Naciones Unidas (Objetivo 6, Meta 6.6.), así como en la Estrategia para la Biodiversidad de aquí a 2030 de la Unión Europea (UE) y en el Pacto Verde Europeo (CE, 2020).

Existe consenso sobre el impacto que las actividades humanas como la urbanización, la industria o las actividades agropecuarias tienen sobre las aguas superficiales y subterráneas (UNESCO, 2019; Mautner *et al.*, 2020). Por un lado, la extracción de recursos para usos antrópicos puede llevar asociada la sobreexplotación de los acuíferos, lo cual puede a su vez provocar problemas de contaminación (Foster y Chilton, 2003; Zhang *et al.*, 2019) y salinización (Alfarrah y Walraevens, 2018), mientras que, desde un punto de vista cualitativo, las actividades humanas son la principal amenaza para la calidad de las aguas (Romijn, 2004). Aunque en ocasiones dicha calidad en los ecosistemas de la naturaleza se puede deteriorar por procesos naturales, los usos del suelo y las actividades localizadas tanto en entornos urbanos como rurales pueden repercutir negativamente en la calidad de las aguas subterráneas debido, entre otros procesos, a la infiltración de sustancias contaminantes. Además, las presiones producidas por el ser humano en las masas de agua pueden durar mucho tiempo, ya que no solamente aumentan la contaminación, sino que también dificultan y ralentizan la velocidad de recuperación de las mismas.

Las fuentes de contaminación son variadas, ya que prácticamente cualquier tipo de actividad o infraestructura construida por el ser humano puede comprometer la calidad del agua subterránea si se dan las condiciones necesarias (Zaporozec, 2004). Esta variedad también se observa en la toxicidad de los potenciales contaminantes de cada actividad, que incluyen tanto a aquellos relacionados con la fertilización de los cultivos en zonas eminentemente agrícolas y ganaderas, como nitratos (Capri *et al.*, 2009), fosfatos (Rao y Prasad, 1997), o pesticidas (Foster *et al.*, 1991), como a otros compuestos como serían los metales pesados en zonas con actividad minera e industrial (Kumar *et al.*, 2020), intrusión marina en zonas costeras (Costall *et al.*, 2020), e incluso los denominados contaminantes emergentes en zonas urbanas (Stuart *et al.*, 2011) y rurales (Zandaryaa y Mateo-Sagasta, 2018). No obstante, aunque los impactos de ciertos contaminantes, como los fertilizantes, pesticidas y herbicidas utilizados

por la agricultura, sean menos visibles, estos pueden llegar a ser tan peligrosos como otros de origen industrial, debido a su acumulación (Romijn, 2004).

Al diferenciar las fuentes de contaminación en función de su tipología, pueden distinguirse fuentes puntuales y fuentes difusas. Las primeras hacen referencia a los puntos de emisión fácilmente identificables en el espacio (tanques de almacenamiento de residuos, puntos de emisión de aguas residuales, etc.), y son fáciles de localizar, catalogar, tratar, o, en su caso, aislar del ecosistema a través de medidas de control y gestión. En cambio, las fuentes difusas son aquellas en las que la emisión tiene lugar en un área relativamente extensa, siendo, por tanto, actividades complejas de mitigar, controlar y aislar, ya que la entrada de los contaminantes ocurre tanto vertical, a través de infiltración, como horizontalmente, a través del lixiviado de las sustancias hacia cursos de agua que las arrastran a otros lugares aguas abajo. Por lo tanto, en muchos casos, estas fuentes son las grandes amenazas para producir la contaminación de las aguas subterráneas ya que la zona de origen puede localizarse a kilómetros de distancia de donde se encuentra la masa de agua subterránea afectada.

Entre las fuentes de contaminación difusa, las zonas agrícolas son consideradas como las principales (Novotny, 1999), debido principalmente a la utilización de fertilizantes y herbicidas y al desarrollo de la agricultura de regadío. Entre los contaminantes de origen agrícola más comunes se encuentran las sales (García-Garizábal *et al.*, 2014; Merchán *et al.*, 2015), los pesticidas (Pérez-Lucas *et al.*, 2018) y los nutrientes, especialmente los nitratos (Mateo-Sagasta *et al.*, 2017; Causapé, 2009; Abrahão *et al.*, 2011)

La intensidad de la contaminación difusa en áreas agrícolas depende de la tipología de cultivos, siendo mayor en áreas extensas de monocultivo. En comparación al monocultivo, la rotación de cultivos tradicionales, las zonas de pastos o los cultivos ecológicos presentan una menor probabilidad de emisión (Foster *et al.*, 2002). Otros aspectos a tener en cuenta son el tipo de cultivo, las características del suelo, el manejo hídrico de las parcelas o la tipología de los agroquímicos aplicados.

Por lo tanto, en el contexto actual, en un mundo cada vez más urbanizado, con una demanda creciente de zonas de cultivo y con una población en aumento, la cual necesita mayores recursos hídricos y sistemas de gestión del agua más eficaces, la apuesta por el manejo sostenible de las aguas superficiales y subterráneas y la protección de la calidad de los recursos hídricos es un aspecto fundamental en las políticas ambientales tanto en los países desarrollados como en aquellos actualmente en desarrollo.

2. Gestión de las aguas y su sostenibilidad.

La contaminación de las aguas puede definirse como la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres directamente asociados a los acuáticos (Texto Refundido de la Ley de Aguas, Real Decreto Legislativo, 1/2001). La gestión sostenible de las aguas, tanto superficiales como subterráneas, tiene que estar basada, por un lado, en la prevención de la sobreexplotación de los recursos hídricos, especialmente los subterráneos y, por otro lado, en la prevención de la contaminación originada por las actividades humanas (Smith *et al.* 2016).

Según datos publicados por la Unión Europea, el 75 % de la población que vive en los países miembros depende de las aguas subterráneas para su abastecimiento (EC, 2008). Según esta misma organización internacional, en 2018, el 74 % de las masas de agua subterránea de los países miembros presentaban un buen estado cualitativo, mientras que ese porcentaje alcanzaba el 90 % en relación al buen estado cuantitativo (EEA, 2018).

A nivel global, aproximadamente el 67 % de las aguas subterráneas extraídas se utilizan para riego, el 22 % para usos domésticos y el 11 % para actividades industriales (van der Gun, 2012), por lo tanto, es en la gestión y en la mejora de la eficacia de los riegos donde existe una mayor posibilidad de mejora en relación a la sostenibilidad de la explotación de las aguas subterráneas. A este respecto, dada la incertidumbre generada por el contexto actual de Cambio Climático en cuanto a las disponibilidades hídricas a corto y medio plazo, se está trabajando en la mayor eficiencia de los riegos (Rai *et al.*, 2017) y en la reutilización más segura de aguas residuales que han pasado por un proceso de depuración previo y que vuelven a ser útiles para su uso como aguas de riego (Mateo-Sagasta *et al.*, 2013; Natasha *et al.*, 2020), especialmente en regiones áridas y semi-áridas donde la necesidad de agua es aún más acuciante.

A nivel comunitario/europeo, existen una serie de Directivas de la Unión Europea encargadas de la protección y la gestión sostenible de las aguas en el territorio de los países miembros. La Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) es la base sobre la que se articula la política comunitaria en lo que se refiere a la protección de las aguas superficiales y subterráneas, ya que actúa como eje vertebrador de las políticas de protección del agua en los países miembros.

Esta directiva fue implementada debido a la creciente presión derivada del continuo crecimiento en la demanda de agua de buena calidad, estando entre sus objetivos la prevención del deterioro, la protección y la mejora del estado cualitativo de los ecosistemas acuáticos, y el uso sostenible del agua basado en la protección de los recursos hídricos disponibles (CE, 2000). Relacionadas con la Directiva Marco del Agua se han publicado otras directivas que han servido para afianzar la política hídrica de la Unión Europea. Algunos ejemplos son la Directiva para la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura, conocida como la Directiva de Nitratos (91/676/CEE), la Directiva de Protección de las Aguas Subterráneas contra la contaminación y el deterioro (2006/118/CE), la Directiva 96/61/CE relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación o la Directiva 2020/2184 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

Estas directivas colocan a las aguas subterráneas como objeto de protección primordial, dada su naturaleza como recurso natural valioso, su relevancia como el recurso hídrico más sensible e importante de la Unión Europea, y el hecho de que sean la fuente principal del suministro de agua para uso humano en su territorio (CE, 2006). Desde un punto de vista cualitativo, la protección de las aguas subterráneas está sustentada por su utilización como como fuente de agua potable en el presente o en el futuro, de forma que su protección impida un deterioro en su nivel de calidad y garantice que dichos niveles no den lugar a impactos y a riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Para ello, entre otras medidas, establecen criterios para valorar el buen estado químico de las aguas, normas de calidad, y valores umbrales. Para dicho fin, se plantea la necesidad de utilizar redes de control de calidad de las aguas subterráneas que sirvan como fuente de datos para el análisis de la evolución del estado químico en las masas de agua y la evaluación de las tendencias.

3. Contaminación de las aguas por nitratos de origen agrario

Como se ha mencionado, la protección de las aguas es un asunto primordial, abordado tanto desde el ámbito científico y académico, como desde el legislativo, por entidades nacionales y supranacionales en muchas zonas del planeta. Actualmente, la rápida urbanización de nuevas zonas, la industrialización y la intensificación de la agricultura, con el fin de satisfacer la creciente demanda de alimentos por parte de la población, lleva asociado el deterioro de una parte importante de los recursos hídricos, bien por sobreexplotación para abastecimiento humano y riegos, o bien por la pérdida de calidad química de las aguas, hasta el punto que su utilidad pueda verse comprometida. Esta pérdida de calidad suele venir provocada por la introducción de contaminantes de origen

antrópico en los sistemas hídricos. La variedad, tipología y nocividad de dichos contaminantes es amplia, así como su tiempo de residencia en el sistema y sus potenciales afecciones ambientales y sanitarias.

Entre los contaminantes más comunes se encuentran los nitratos (NO_3^-), debido a su estabilidad, su alta solubilidad y su movilidad (Zhang *et al.* 2015). De forma natural, la concentración en las masas de aguas es relativamente baja ($< 10 \text{ mg L}^{-1}$), por lo que concentraciones más altas suelen estar asociadas a un origen antropogénico externo (Gu *et al.*, 2018). La alta movilidad del nitrato presente en el suelo hace que este sea fácilmente lixiviado y arrastrado por el agua de lluvia o los retornos de los riegos, y que se acumule en masas de agua superficiales o subterráneas. Su concentración puede tener serias repercusiones ambientales (Hornung, 1999; Evanylo *et al.*, 2008) y llegar a ser nocivas para la salud humana (Chen *et al.*, 2016, Adimalla, 2020).

Las fuentes de emisión de nitratos pueden localizarse en entornos urbanos, relacionadas con puntos de emisión de residuos domésticos (Jin *et al.*, 2004; Zendehbad *et al.*, 2019) e industriales (Zhang *et al.*, 2015) no obstante las actividades agrícolas se consideran la principal fuente de contaminación (Novotny, 1999), debido a la fertilización nitrogenada y al uso de abonos orgánicos procedentes de actividades ganaderas. Las zonas agrícolas que son fertilizadas con estos productos actúan como una fuente de contaminación difusa, que es compleja de mitigar, controlar e incluso estimar.

Las altas concentraciones de nitratos que se registran en determinadas masas de agua tienen consecuencias especialmente preocupantes cuando afectan a aguas que son destinadas a abastecer a la población, ya que el suministro puede verse seriamente comprometido, con la consecuente afección a la población. En dichos casos, aparece como principal objetivo la garantía de la salud de la población, por lo que la mejora en la red de control y de la información hidrogeológica se sitúa en la base de los procesos de gestión y control.

Recientemente, en el marco de la Unión Europea, se han planteado una serie de estrategias frente a la contaminación difusa por nitratos en línea con la Estrategia de Biodiversidad para 2030, en el marco del Pacto Verde Europeo, que contribuyen a abordar el problema. Entre sus objetivos, estas estrategias incluyen conseguir el objetivo de «contaminación cero» en relación a los flujos de nitrógeno procedentes de fertilizantes, garantizando al mismo tiempo que las tierras de cultivo no pierdan fertilidad (CE, 2020). Para ello, se plantea la reducción mínima del 20 % en el uso de fertilizantes, que implicarían una reducción del 50 % en las pérdidas de nutrientes. Estas medidas tienen que

basarse en la ejecución plena de la legislación medioambiental pertinente, informando a los Estado miembros las reducciones de los aportes de nutrientes que son necesarias, siempre basado en una fertilización equilibrada y una gestión sostenible de la fertilización durante todo el ciclo de vida del nitrógeno. Dichos objetivos deben alcanzarse antes de finales de 2030, mientras que el límite determinado por la Directiva Marco del Agua para alcanzar los objetivos ambientales en las masas de agua se establece a finales de 2027.

De esta forma, tanto en la Estrategia de Biodiversidad para 2030 de la Unión Europea como en el Pacto Verde Europeo, se apuesta por la implementación de prácticas sostenibles, como el fomento de técnicas agrícolas que contribuyan a la sostenibilidad de la naturaleza y de la agricultura a largo plazo. Para ello, la colaboración de administraciones y agricultores es esencial, así como la obtención de información fiable a través de redes de control y seguimiento.

4. Información hidrogeológica y evaluación del riesgo

La información hidrogeológica es fundamental para cualquier estudio que incluya la evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. Además, también es un requisito para el establecimiento de las condiciones iniciales de funcionamiento y en la construcción del modelo conceptual en la implementación de modelos hidrogeológicos que simulen el funcionamiento del sistema.

La modelización hidrogeológica se emplea ampliamente como una herramienta adicional en el estudio y el análisis de la sostenibilidad ambiental y el riesgo (De Schepper *et al.*, 2014; Gordzynskyi y Svidzinska, 2017). La capacidad que tienen los modelos de simulación hidrogeológica para reconstruir situaciones pasadas y representar escenarios actuales es muy útil para simular escenarios futuros en los que las condiciones climáticas y de gestión hídrica serían diferentes.

Estos modelos acoplados de flujos subterráneos se construyen a partir de los datos obtenidos en campañas de muestreo, con la instalación de equipos distribuidos por la extensión de la masa de agua que se quiere estudiar (De Schepper *et al.*, 2014). No obstante, la información de partida también puede fundamentarse en los datos de las redes de control de organismos públicos e instituciones encargadas de la gestión y el control de los recursos hídricos subterráneos y superficiales, las cuales suelen ofrecer series de datos suficientemente largas y robustas (Cannata *et al.*, 2017). Estas redes tienen como objeto principal el diagnóstico de las masas de agua, cumpliendo con lo establecido en las Directivas de la Unión Europea relativas al control, seguimiento y protección de las aguas subterráneas.

La dependencia de la población de los recursos hídricos subterráneos y la protección para garantizar su calidad está estrechamente relacionada con la implementación de evaluaciones ambientales que incluyan el análisis del riesgo, que analizan su naturaleza y determinan sus niveles (Lacasse, 2013). Esta evaluación se basa en el análisis de los componentes del riesgo, que incluyen los peligros o amenazas, la vulnerabilidad del medio y la presencia de elementos que puedan estar expuestos y sean dependientes, y proporciona las bases para llevar a cabo medidas de protección de las aguas subterráneas (Daly *et al.*, 2004).

La evaluación ambiental del riesgo de contaminación se sustenta sobre información de todo tipo, tanto hidrogeológica, como geológica, topográfica, edáfica, geomorfológica y relativa al uso del suelo. Además, se complementa con datos socioeconómicos y territoriales que permiten incluir una visión holística del territorio y un análisis integral y completo de la zona de estudio.

Tradicionalmente, la evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas sigue un enfoque en el que se analiza el origen del contaminante, el medio por el que es transportado, y el acuífero en el que se deposita o que se ve afectado (Zaporozec, 2004). En esta línea, la información proporcionada por los modelos hidrogeológicos, como el funcionamiento regional y local de los acuíferos, las direcciones de flujo, o las condiciones intrínsecas de los mismos (espesor, profundidad, litología, etc.) son condicionantes fundamentales para explicar la vulnerabilidad intrínseca de la zona, condicionando, por tanto, la valoración resultante del riesgo. Así lo reflejan los numerosos índices creados para la clasificación de la vulnerabilidad intrínseca de los acuíferos a la contaminación: DRASTIC (Aller *et al.* 1987), EPIK (Doerfliger *et al.* 1999), GOD (Foster *et al.* 2002), COP (Vías *et al.*, 2006), LU-IV (Arauzo, 2016), etc., los cuales se basan en las características intrínsecas de los acuíferos y su entorno. También destacan otros índices específicos para ciertos contaminantes, como los nitratos, entre los que cabe mencionar el índice NLHI (Birkle *et al.*, 2005), el NHI (O'Geen *et al.*, 2020) o el VINAS (Rebolledo *et al.*, 2016).

De esta forma, la integración de un modelo hidrogeológico del funcionamiento de las aguas subterráneas y su complementación con un análisis integral del riesgo pueden ser utilizados para el desarrollo de una metodología dirigida a evaluar la sostenibilidad ambiental del territorio, a la vez que se abordan las actuales carencias, necesidades y retos para una gestión eficaz del riesgo de contaminación en las aguas subterráneas.

5. Carencias, necesidades y retos para una gestión eficaz del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

El estudio del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas tiene un enfoque eminentemente aplicado, teniendo como principal objetivo y utilidad su uso por parte de científicos y autoridades competentes para gestionar y prevenir escenarios potenciales de contaminación con repercusiones territoriales sobre la población o la naturaleza. En los últimos años, los estudios de peligrosidad, vulnerabilidad y riesgo se han convertido en una de las herramientas más útiles para la prevención y el control de la contaminación de las aguas subterráneas (Foster *et al.*, 2002; Shrestha *et al.*, 2016).

En este contexto, los aspectos relativos a la prevención presentan una serie de deficiencias que tienen como consecuencia la ineficacia de las medidas y los programas implementados. Al analizar las causas de esas deficiencias, se observa que muchas de ellas tienen que ver con una mala conceptualización de base tanto de los métodos para cartografiar y delimitar peligrosidad, vulnerabilidad y riesgo, tal y como han observado autores como Arauzo (2016), y se muestra en esta tesis (Capítulo VII). A este respecto, la voluntad integradora de los índices de peligrosidad y vulnerabilidad tiende a infravalorar ciertos usos y actividades al compararlas con otras cuya nocividad es mayor. Este es el caso de la agricultura, tal y como se analiza en los capítulos VI y VII, de forma que ciertas actividades se consideran como más peligrosas a pesar de su menor probabilidad de ocurrencia, mientras que zonas agrícolas en las que existe un flujo casi constante de contaminante tienen un rango inferior. Además, en el caso de los índices de peligrosidad, la cuantificación del contaminante potencialmente emitido es compleja en fuentes de contaminación difusa, que sin embargo han de ser clasificadas en los mismos rangos que las fuentes puntuales.

Por otra parte, las causas de las deficiencias en la implementación de las medidas también tienen su base en la errónea conceptualización al definir las unidades de diagnóstico en las que fundamentar la prescripción de medidas correctas de gestión, es decir, en una incorrecta delimitación de las Zonas Vulnerables a Nitratos. Esta misma idea ha sido apoyada por autores como Arauzo *et al.* (2011) o Arauzo y Martínez-Bastida (2015), que han abordado las consecuencias de una incorrecta delimitación de dichas zonas de protección.

Tal y como se recoge en la legislación europea y española aprobada en los últimos años, la necesidad de mejorar la eficacia en la gestión del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas se erige como un reto a alcanzar por parte de los países miembros, apoyados en los organismos competentes y con

la colaboración de los trabajos técnicos y de investigación desarrollados en diferentes zonas de estudio. No en vano, en muchos casos, la falta de eficacia de las medias y las normas impuestas está relacionada con la falta de control del cumplimiento de la legislación. A nivel europeo, a pesar del sólido marco legislativo en materia medioambiental, se ha observado que su aplicación sobre el terreno sufre recurrentes retrasos (CE, 2020). Por lo tanto, la UE, en el marco de la Estrategia de la UE sobre la biodiversidad de aquí a 2030, se marca como objetivo reforzar la aplicación y el control del cumplimiento de su legislación, a través de la estrecha colaboración con los Estados miembros, pero también con las agencias medioambientales y las administraciones competentes,

De esta forma, las metodologías presentadas en los siguientes capítulos de esta tesis pretenden, entre otras cosas, favorecer la implementación y el control de la legislación comunitaria en materia de contaminación de aguas subterráneas a través a una mejor evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, la cual conlleve a una mejor delimitación de las áreas a gestionar.

6. Objetivos de la investigación

En el contexto presentado, se intenta responder a las siguientes preguntas de investigación:

- ¿Cómo funciona hidrogeológicamente el sistema acuífero de Gallocanta? ¿Cómo influye el modelo hidrogeológico en el riesgo de contaminación (o en la transmisión de contaminantes)?
- ¿Cómo ha evolucionado la calidad del agua en el sistema en el pasado en distintos escenarios de uso del suelo? ¿Cuál es el estado de contaminación del sistema en la actualidad?
- ¿Qué factores son determinantes del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas en entornos rurales?
- ¿Son los métodos de evaluación y cartografía de los distintos componentes del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas mejorables? ¿Qué carencias presentan?
- ¿Qué mejoras deben realizarse para abordar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas con una perspectiva integrada que permita una gestión más eficaz del problema?

Para responder a dichas preguntas, el objetivo principal de esta tesis fue estudiar el funcionamiento hidrogeológico del sistema de Gallocanta, y la evolución espacio-temporal del estado de contaminación de sus aguas subterráneas como

punto de partida para proponer un procedimiento de evaluación integral del riesgo de contaminación, especialmente por nitratos de origen agrario, afín a un modelo territorial rural. Dicho análisis integral del riesgo incluye la evaluación pormenorizada de sus componentes: peligrosidad, vulnerabilidad y exposición.

Los objetivos parciales, los cuales han sido tratados en las diferentes publicaciones que componen la base principal de esta tesis han sido:

- Revisar y ampliar el modelo de funcionamiento hidrogeológico de la cuenca de Gallocanta, para lo cual ha sido necesario realizar una revisión geológica de la zona con el objetivo de mejorar la información existente y que sirviera de soporte inicial para el modelo conceptual del nuevo modelo hidrogeológico (Capítulos III y IV)
- Analizar la evolución y las tendencias en los niveles de contaminación por nitratos de la masa de agua subterránea de Gallocanta en distintos escenarios de usos del suelo (Artículo 1; Capítulo V)
- Examinar las propuestas metodológicas existentes para el análisis de la peligrosidad de contaminación de las aguas subterráneas y detectar sus carencias. Evaluar e inventariar las posibles fuentes potenciales de contaminación en la cuenca de Gallocanta (Artículo 2; Capítulo VI).
- Desarrollar e implementar una metodología específica revisada para cartografiar la peligrosidad de contaminación de las aguas subterráneas por nitratos de origen agrario, y aplicarla en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Artículo 3; Capítulo VII).
- Revisión metodológica de evaluación de la vulnerabilidad del medio humano a la contaminación de las aguas subterráneas, y aplicación a la masa de agua subterránea de Gallocanta (Artículo 4; Capítulo VIII)
- Realizar una propuesta para la evaluación integral del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas a los nitratos de origen agrario. Aplicación en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Artículo 5; Capítulo IX).

Todos los capítulos que componen esta tesis se han llevado a cabo en la misma zona de estudio. El hilo conductor que los une es la mejora de los métodos de evaluación cartográfica del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, para la obtención de mapas prescriptivos y preventivos más eficaces en la gestión del problema. Se ha pretendido, como conjunto, obtener una visión holística del funcionamiento hidrogeológico del sistema, así como de su estado ambiental.

II. ÁREA DE ESTUDIO

1. Localización geográfica

La zona de estudio es la cuenca hidrográfica de la laguna de Gallocanta, entre las provincias de Zaragoza, Teruel (ambas en Aragón), y Guadalajara (en Castilla-La Mancha). Se trata de una cuenca endorreica de 540 km², en el límite suroccidental de la cuenca hidrográfica del río Ebro, la cual ocupa la mayor parte del cuadrante nororiental de la península ibérica (Figura 2.1). Una de las características principales de la zona de estudio es la diferente extensión de la cuenca superficial y la cuenca subterránea, siendo esta última una cuenca de 223 km² y estando prácticamente comprendida en su totalidad dentro de la cuenca superficial (CHE, 2003).

La cuenca de Gallocanta se encuentra en la zona de confluencia de las ramas aragonesa y castellana del Sistema Ibérico, y su altitud oscila entre 990 msnm en su parte más baja, y los 1.400 msnm de las cotas más altas, en las sierras de Santa Cruz, en el límite nororiental, y en la Sierra de Caldereros y Menera, al sur. Sin embargo, el terreno es mayoritariamente plano, limitándose las mayores pendientes a las zonas de montaña que conforman los bordes de la cuenca. En la cuenca se desarrolla un complejo lagunar endorreico, pudiéndose observar numerosas lagunas de tamaño variable, no obstante, en la parte más baja de la zona de estudio, como es característico en cuencas endorreicas, se encuentra la mayor de ellas, la laguna de Gallocanta. Se trata de la laguna salada más grande de Europa, con una extensión de 19,2 km², 7,7 km de longitud en su parte más larga y 2,8 km en su parte más ancha, y su orientación es noroeste-sureste.

Desde un punto de vista hidrológico, existen una red de barrancos y arroyos con un marcado carácter estacional que alimentan a la laguna y que tienen su origen en los bordes montañosos nororientales (Sierra de Santa Cruz - Valdelacasa) y suroccidental (Sierra Menera). Estos barrancos únicamente se activan cuando las precipitaciones superan un umbral, y en la mayoría de ocasiones, debido a la poca pendiente del terreno, el agua se infiltra antes de alcanzar la masa de agua de la laguna. Los principales barrancos son el barranco del Royo y la Acequia Madre, que nacen en la Sierra de Santa Cruz - Valdelacasa, y la rambla de Pozuelos, que nace en la Sierra de Menera. Dado que las precipitaciones son el principal aporte de agua en la cuenca, al igual que ocurre con la red de barrancos, la laguna de Gallocanta tiene un marcado carácter estacional, y a lo largo de la historia ha alternado épocas de sequía con periodos húmedos (Losada, 2005; Galván, 2011).

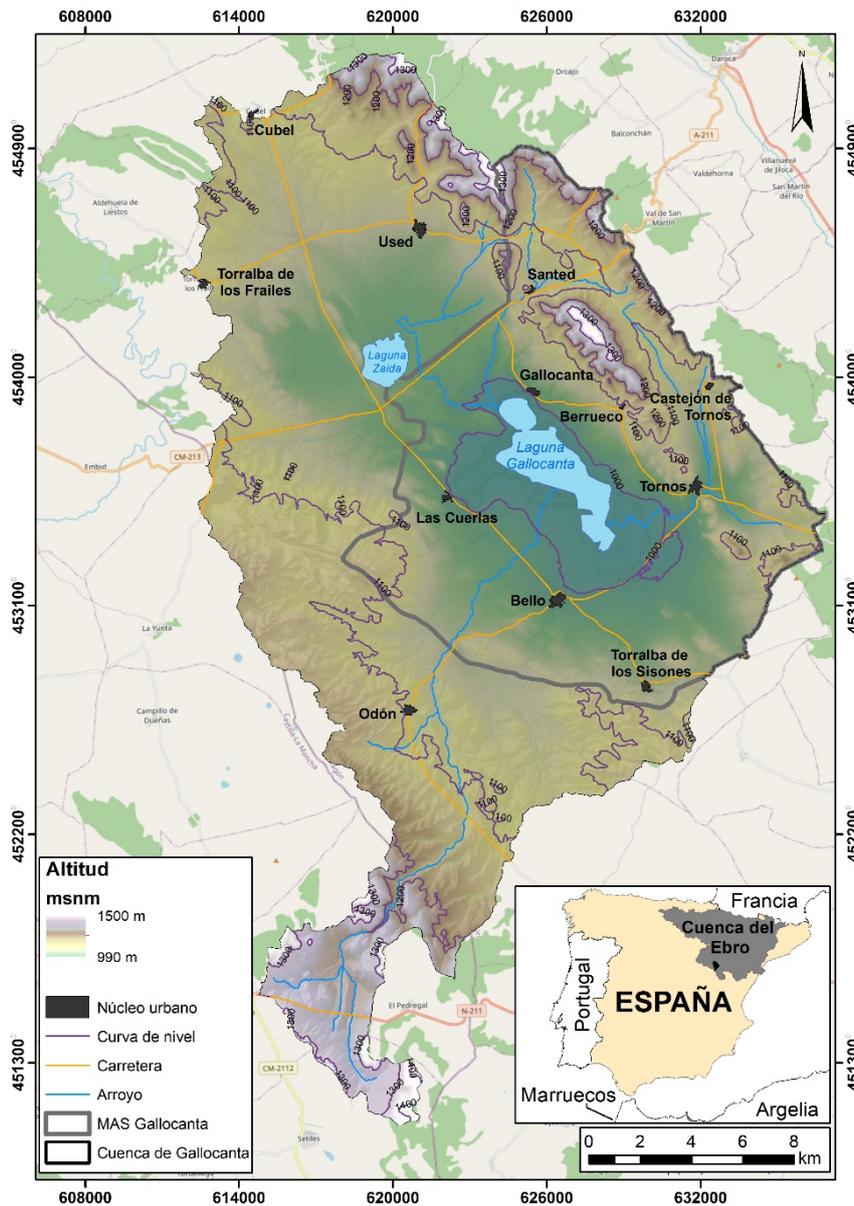


Figura 2.1. Localización y topografía de la cuenca de Gallocanta

2. Clima

El clima de la zona de estudio puede clasificarse como Mediterráneo semiárido, con una fuerte influencia altitudinal y continental. A partir de los datos recogidos por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) en las estaciones del entorno de Gallocanta, la precipitación media anual para el periodo 1950-2018 fue de alrededor de 440 mm, encontrándose el máximo de precipitación en primavera y otoño. El resto del año, las precipitaciones son escasas, especialmente en verano, cuando se producen en forma de fuertes tormentas (Figura 2.2) que suelen ir acompañadas de granizo, y en invierno, cuando caen en forma de nieve.

Por su parte, la temperatura media es de 11,6 °C, existiendo una gran amplitud térmica, debido al carácter continental de la zona y a la influencia de la altitud. En verano, las temperaturas pueden alcanzar hasta 40 °C, mientras que en invierno se han observado mínimas de hasta -25 °C en localidades como Bello.

Además, la zona se encuentra frecuentemente bajo la influencia de un viento moderado y fuerte de componente noroeste y norte, conocido en toda la región como cierzo, que puede alcanzar velocidades constantes de hasta 90 km/h.

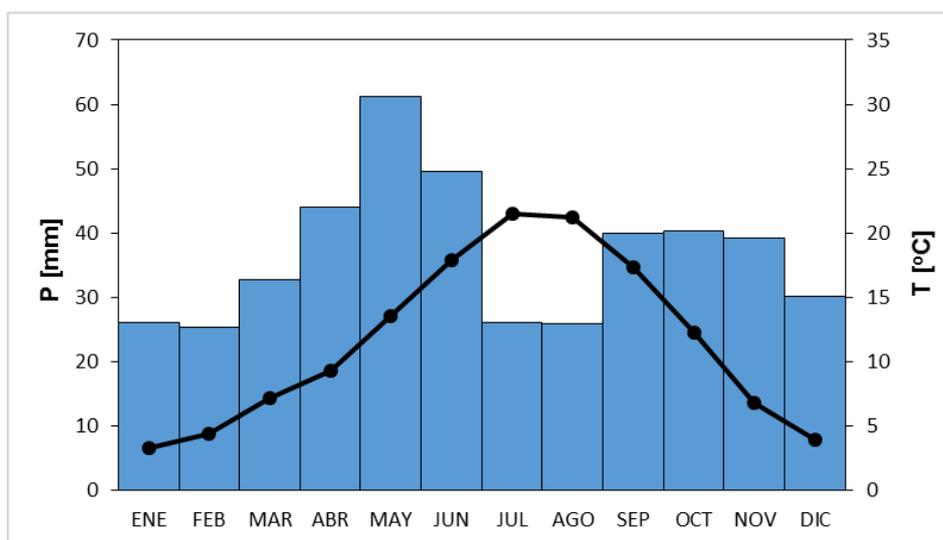


Figura 2.2. Diagrama ombrotérmico de Gallocanta para el periodo 1950-2018.

3. Geología

El origen de la cuenca endorreica de Gallocanta fue propuesto por Gracia *et al.* (1999). Dicho origen es fundamentalmente morfológico, debido a la erosión kárstica sobre los materiales mesozoicos del borde occidental y suroccidental durante el Mioceno superior y el Plioceno. Esta erosión se desarrolló verticalmente afectando a rocas carbonatas y solubles, sin embargo, cuando alcanzó los materiales insolubles de edad triásica (Keuper), empezó a desarrollarse de forma lateral u horizontal, sobre las superficies de erosión de las mismas rocas carbonatadas cretácicas y jurásicas que se encontraban sobre el Keuper, dando lugar a un polje (Gracia *et al.*, 1999).

Esta evolución de la cuenca es simultánea al desarrollo de otras formas de erosión sobre materiales mesozoicos que dieron lugar a formas kársticas como dolinas o sumideros que pueden actuar como lagunas temporales de tamaño variable (conocidas en la zona como «navajos»). De hecho, en general, la cuenca de Gallocanta puede considerarse como un complejo multilagunar en el que la laguna de Gallocanta es la masa de agua de mayor entidad, pero existen otras de menor entidad en su misma cuenca, como las lagunas de Guialguerrero

o la Zaida, así como multitud de navajos y lagunas de poca extensión y forma redondeada, la mayoría de ellas de agua dulce. La evolución de la cuenca endorreica también implica la acumulación de sedimentos y depósitos en las zonas más bajas, arrastrados por los barrancos del entorno, y donde se localizan las lagunas. Esto favorece la acumulación de dichos materiales, formando abanicos aluviales, conos de deyección y otras formas de sedimentación fluvial en los bordes lagunares, especialmente en el entorno la laguna de Gallocanta.

Desde un punto de vista estratigráfico, se observan una serie de rocas que van desde los materiales paleozoicos ordovícicos hasta los sedimentos lagunares del holoceno. Los materiales paleozoicos se limitan a las zonas montañosas del borde oriental de la cuenca, en las Sierra de Pardos, Santa Cruz y Valdelacasa. Son materiales profundamente metamorfizados y fracturados, de naturaleza pizarrosa-cuarcítica, pudiendo observarse varias formaciones: Borrachón, Deré, Santed, Cuarcita Armoricana y Alternancia Inferior (CHE, 2003; Hernández *et al.*, 1980; Olivé *et al.*, 1980, Portero y Del Olmo, 1981).

En algunas zonas del sector occidental de la cuenca se disponen materiales terciarios aislados entre sí, en estructuras sinclinales sobre rocas cretácicas y, esporádicamente, sobre jurásicas, dado su carácter discordante (CHE, 2003). Desde un punto de vista hidrogeológico, el terciario es esencialmente impermeable en sus facies más lutíticas, excepto si se encuentra sobre facies conglomeradas, como los materiales paleógenos, donde puede dar lugar a pequeños acuíferos.

Durante el Holoceno comienza la acumulación de sedimentos en el fondo de la laguna (Pérez, 2015). En dicho fondo, formado principalmente por arcillas y margas, precipitan sales, carbonatos y sulfatos, que provocan la hipersalinidad de las aguas de la laguna, a pesar de que los aportes hídricos sean de agua dulce. Estos sedimentos son de edad cuaternaria y ocupan casi toda la parte central de la cuenca (Luzón *et al.*, 2007), entre los materiales paleozoicos del borde oriental (Sierra de Santa Cruz-Valdelacasa), y los afloramientos mesozoicos de la mitad más occidental. Desde un punto de vista hidrogeológico, estos conforman una unidad con características comunes, conocida como acuífero cuaternario de Gallocanta, que permite su explotación en pequeñas cantidades para usos agrícolas o ganaderos.

La mitad occidental de la zona de estudio está principalmente constituida por materiales y estructuras cretácicas, pertenecientes a las estribaciones meridionales del Sistema Ibérico, y a una serie de plataformas carbonatadas, en las que destacan los conjuntos dolomíticos de Villa de Vés, Ciudad Encantada y

Pantano de la Tranquera. Estos conjuntos presentan una intensa karstificación, por lo que pueden catalogarse como materiales de alta permeabilidad en la zona de estudio.

Las características geológicas y estructurales de la cuenca de Gallocanta y su entorno se describen con mayor profundidad en el Capítulo III, dedicado en exclusiva a la revisión geológica de la zona y al desarrollo de un modelo geológico tridimensional.

Desde un punto de vista hidrogeológico, la masa de agua subterránea de Gallocanta (en adelante, MAS de Gallocanta) es un sistema multicapa, compuesto por varios acuíferos con diferentes características, pero conectados entre sí. Los acuíferos más importantes son el ya mencionado acuífero cuaternario de Gallocanta, que funciona como un acuífero libre, ocupa la parte baja de la cuenca y los alrededores de la laguna de Gallocanta y está formado por materiales de relleno como arenas, depósitos aluviales, y sedimentos lacustres; y el acuífero mesozoico, compuesto por materiales con diferentes características hidrodinámicas, y en el que se pueden diferenciar calizas y dolomías del Muschelkalk que se extienden a los pies de las sierras de Pardos, Santa Cruz y Valdelacasa, materiales dolomíticos y calizas del Jurásico, arenas de la facies Utrillas y calizas y margas del cretácico superior (CHE, 2016). Las características y el funcionamiento hidrogeológico del sistema son explicadas en profundidad en el Capítulo IV, en el que se muestra un modelo hidrogeológico.

4. Agronomía

Desde hace décadas, la mayor parte de la superficie de la cuenca de Gallocanta ha estado ocupada por cultivos extensivos de secano. Estos cultivos se extienden por las amplias zonas prácticamente planas que ocupan la zona central de la cuenca, así como por los piedemontes en los sectores oriental, septentrional y meridional. La superficie arable ha permanecido relativamente constante desde hace décadas, alrededor de los 360 km² (Corine Land Cover), estando más de un 95 % dedicada al cultivo extensivo de secano y a pastos.

Los principales cultivos extensivos de secano en la zona son los cereales de invierno (trigo, cebada, centeno), cultivos forrajeros como la alfalfa, y el girasol. Por otra parte, también existen zonas de regadío, alrededor de unos 4,5 km², en los que se producen trigo, cebada y patata, apareciendo también pequeñas extensiones de maíz. La técnica más común es el riego por aspersión, la mayor parte de las parcelas de regadío se localizan en la parte suroriental de la laguna,

en los municipios de Las Cuerlas, Bello y Torralba de los Sisones y son regadas con agua proveniente de los acuíferos cuaternario y mesozoico.

En los últimos años, varios de los municipios en la cuenca han llevado a cabo reestructuraciones de sus campos de cultivo a través de concentraciones parcelarias (Las Cuerlas en 2019; Bello en 2019; Gallocanta en 2020), lo cual ha llevado aparejado un cambio en la superficie de regadío que debe ser observado y analizado en un futuro cercano.

Respecto a la actividad ganadera, las actividades de ganadería extensiva están en franco declive desde hace décadas, permaneciendo de forma esporádica en algunos puntos, relacionadas principalmente con cabañas ovinas de pequeño tamaño que pastan en la zona de estudio durante todo el año. Simultáneamente, en los últimos años han proliferado granjas de ganado porcino en varios municipios de la zona de estudio. El tamaño de dichas granjas es variable, oscilando desde unas decenas de cabezas de ganado, a cientos de ellas, y siendo Torralba de los Sisones, Bello y Cubel los municipios en los que el número de explotaciones es mayor.

5. Problemas ambientales en la cuenca de Gallocanta

En 1991, la Unión Europea aprobó la Directiva de Nitratos (91/676/EEC) con el objetivo de proteger las masas de agua subterráneas y superficiales de la contaminación causada por los nitratos de origen agrario. En dicha Directiva se establece una concentración de 50 mg/L como el límite para declarar una masa de agua como afectada. Para la protección y mitigación de los daños en las masas de agua, la Directiva insta a los países miembros a declarar áreas de protección, llamadas Zonas Vulnerables a la contaminación por Nitratos (ZVN). Estas pueden definirse como aquellas zonas que drenen sus aguas a una masa de agua contaminada o en riesgo de estarlo, contribuyendo así a la contaminación de dichas aguas (EEC, 1991). En estas áreas, los países están obligados a implementar programas de control, mitigación y recuperación con el objetivo de reducir la contaminación en la masa de agua en cuestión. Estos planes son revisados y actualizados al menos cada 4 años. Además, siguiendo la Directiva de Nitratos, tienen que aprobarse códigos de buenas prácticas agrícolas, aunque su cumplimiento por parte de los agricultores es voluntario, por lo que no siempre son efectivos.

A nivel nacional, la transposición de la Directiva de Nitratos fue implantada en España con la aprobación del Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos

procedentes de fuentes agrarias. Recientemente, dicha normativa ha sido actualizada y ampliada a través del Real Decreto 47/2022, de 18 de enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. Este decreto tiene su razón de ser en la necesidad de conseguir una respuesta más contundente al problema de la contaminación difusa en el territorio español, en base a los pobres resultados obtenidos hasta el momento contra este problema, lo que ha conllevado advertencias y sanciones a España por parte de la Comisión Europea, llegando a denunciarla ante la Corte de Justicia de la Unión Europea por la insuficiente implementación de la Directiva de Nitratos.

Siguiendo la Directiva de Nitratos y el Real Decreto 261/1996, en 1997, parte de la masa de agua subterránea de Gallocanta (Unidad Hidrogeológica nº 09.44) fue la primera masa de agua declarada como afectada en Aragón, y ligada a ella, la primera ZVN, junto con la Unidad Hidrogeológica nº 09.37 Jalón-Huerta (BOA, 1997). Desde entonces, se han sucedido cinco programas de actuación (2000, 2005, 2009, 2013, y 2021) incluyendo actualizaciones de las superficies protegidas y cambios en las prácticas de fertilización, pero la situación actual de los acuíferos que componen la masa de agua de Gallocanta sigue lejos de alcanzar los niveles de concentración recogidos en la legislación.

A este respecto, la situación se ve agravada por el carácter endorreico de la cuenca y sus características climáticas (clima semi-árido mediterráneo), que hacen que la zona sea especialmente vulnerable a la contaminación debido a las bajas precipitaciones, la alta evaporación y la lenta tasa de renovación del agua (Schütt, 1998).

La protección de las aguas subterráneas en la masa de agua subterránea de Gallocanta adquiere una mayor relevancia dado el alto valor ambiental y ecológico de la zona. No en vano, la protección ambiental en la laguna y su entorno se ve ampliada por diferentes figuras de protección centradas en salvaguardar su calidad ambiental, ecológica y paisajística. Desde 2006, la zona se encuentra reconocida como Reserva Natural Dirigida (Ley 11/2006, del Gobierno de Aragón). Además, tanto la laguna como su área circundante están reconocidas como Humedal Ramsar y Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA), estando también incluida en la red Natura 2000.

Dadas sus características y su localización, el entorno de la laguna de Gallocanta emerge como un punto de paso clave en la migración de ciertas especies de aves, siendo la más emblemática de ellas la grulla común (*Grus grus*).

III. MODELO GEOLÓGICO 3D

Resumen

Los modelos geológicos tridimensionales representan la geología sub-superficial a partir del desarrollo de estructuras geológicas en 3D como una extensión de los mapas geológicos.

Los objetivos de este capítulo han sido actualizar la información geológica previa de la cuenca de Gallocanta a partir de la ampliación del área de estudio y el desarrollo de un modelo tridimensional.

El objetivo final ha sido obtener un modelo geológico tridimensional que mejore el conocimiento del modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico de la cuenca, de forma que pueda servir para posteriormente desarrollar un modelo hidrogeológico de la zona de estudio.

Se ha digitalizado y georreferenciado un gran volumen de información geológica de diferentes fuentes y se ha construido el modelo tridimensional en MOVE 2017.

El resultado obtenido muestra la efectividad de los análisis tridimensionales como herramientas para la reconstrucción geológica de áreas complejas, por lo que la creación de un modelo geológico tridimensional puede servir de base para futuras investigaciones geológicas e hidrogeológicas abordadas en capítulos posteriores.

1. Introducción

Los modelos tridimensionales muestran la geología sub-superficial a través de la reconstrucción tridimensional de las estructuras geológicas como una extensión de los mapas geológicos (Wellmann *et al.*, 2019). En las últimas décadas, la cartografía y la modelización (geomodelización) tridimensional se ha desarrollado profusamente como una herramienta para definir de forma precisa las condiciones sub-superficiales (Turner y Gable, 2007), y dicho desarrollo ha sido posible gracias a las mejoras tecnológicas e informáticas (Berg y Thorleifson, 2001). Los modelos tridimensionales se usan para solventar las incertidumbres relacionadas con aspectos medioambientales y antropogénicos, especialmente desde una perspectiva económica (Haldar, 2018), y han demostrado su utilidad en campos como la prospección de hidrocarburos (Zhuang, 2013), la exploración de geología estructural y tectónica (Thornton *et al.*, 2018), la creación de catálogos con la localización de terremotos (Béthoux *et al.*, 2016) o el uso sostenible de las aguas subterráneas y su protección (Berg y Thorleifson, 2001; Artimo *et al.*, 2003; Turk *et al.*, 2015). Recientemente, la modelización también ha contribuido a afrontar problemáticas ambientales y de infraestructuras, como el almacenamiento de residuos radiactivos (Mont Terri Project, 2017) o la construcción de grandes infraestructuras (Vanneschi *et al.*, 2014).

En relación a la gestión de las aguas subterráneas, la geomodelización ha sido ampliamente utilizada como *input* en la modelización numérica (Jørgensen *et al.*, 2015) para estimar los recursos subterráneos (Hassen *et al.*, 2016) y fomentar su sostenibilidad y protección (Ross *et al.*, 2005; Howahr, 2016), así como para simular los flujos y las direcciones de las aguas subterráneas (Ballesteros *et al.*, 2015; Malard *et al.*, 2015). Además, ofrecen información fundamental para la modelización de instalaciones de aprovechamiento geotermal de las aguas subterráneas (Guglielmetti *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2020).

Kessler *et al.* (2007) subrayan que un modelo geológico robusto es esencial para entender el marco hidrogeológico de una zona, siendo la base sobre la cual se desarrolla un buen modelo hidrogeológico. Por su parte, Robins *et al.* (2005), también señalan que el marco geológico y el modelo conceptual de los recursos hídricos subterráneos deberían ser analizados de forma conjunta para prevenir errores e incongruencias entre la estructura geológica y la hidrogeología. De esta forma, el exceso de simplificación de las estructuras geológicas en los modelos de aguas subterráneas puede llevar a resultados irreales y conclusiones poco fiables (Kessler *et al.*, 2007), por lo que cuanto mayor sea la precisión de la

descripción geológica usada como información de entrada en la modelización, mejores serán los resultados que se obtengan.

Una parametrización geológica detallada de un área no solo consiste en la descripción de las estructuras geológicas, pliegues, y fallas, sino que también incluye la distribución, espesor, extensión, estratigrafía y sedimentología de los materiales (Artimo *et al.*, 2003). El objetivo de dicha parametrización geológica es ofrecer una imagen lo más detallada posible de la geología sub-superficial, y un modelo geológico conceptual que sea fiable y pueda ser utilizado para la investigación y la gestión territorial.

Como se ha descrito en el capítulo anterior, la zona de estudio incluye la mayor parte de la cuenca endorreica de la laguna de Gallocanta. El área es fundamentalmente plana, lo que favorece el desarrollo de masas de agua efímeras de tamaño variable en aquellas partes donde el sustrato rocoso es impermeable. Este es el caso de la laguna de Gallocanta, que se encuentra en la parte más baja de la cuenca, pero también de otras masas de aguas de menor tamaño que proliferan en la zona.

Las características geológicas de la cuenca de Gallocanta han sido estudiadas en las últimas décadas por varios autores. Villena (1969) elaboró el primer mapa geológico de la zona, y el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) cartografió la geología de la zona en el marco del proyecto MAGNA (Bascones y Martín, 1979; Del Olmo y Portero, 1980; Hernández *et al.*, 1980a, 1980b; Olivé *et al.*, 1980, Portero *et al.*, 1980).

En los siguientes años, los estudios geológicos se centraron en aspectos geomorfológicos y sedimentarios (Gracia, 1990a, 1990b, 1992, 1995; Schütt, 1998, Luzón *et al.*, 1999; Pérez *et al.*, 1999). Estos trabajos siguieron la interpretación geológica propuesta por Hernández y Aranegui (1926) y Dantín (1941), que consideraron la depresión de Gallocanta como un *graben* desarrollado por la actividad de una falla localizada en el límite noreste de la cuenca. Esta interpretación fue refutada por Gracia *et al.* (1999), quién probó que la cuenca era un gran polje kárstico controlado estructuralmente y desarrollado por la disolución de las rocas carbonatadas durante el Pleistoceno Superior. Según esta interpretación, la disolución vertical cesó cuando alcanzó el sustrato impermeable triásico que se extiende bajo los materiales carbonatados, momento en el que empezó a extenderse horizontalmente (Gracia *et al.*, 1999), favoreciendo el desarrollo de masas de aguas como la laguna de Gallocanta. La laguna se formó hace unos 12.200 años, en el Pleistoceno (Burjachs *et al.*, 1996) y su evolución ha sido analizada a partir del estudio de los sedimentos

lagunares y de la morfología de las terrazas perilagunares (Schütt, 2000; Pérez *et al.*, 2002; Mayayo *et al.*, 2003, Luzón *et al.*, 2007, Castañeda *et al.*, 2015).

En 2003, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) publicó una descripción geológica detallada de la zona de estudio (CHE, 2003). Dicho estudio incluía toda la información geológica, hidrogeológica y geomorfológica disponible hasta el momento, así como otros datos ambientales, que sirvieron para crear un amplio y detallado modelo hidrogeológico de la cuenca. En ese trabajo, los autores desarrollaron un nuevo mapa geológico que incluía ocho cortes geológicos perpendiculares a la orientación del Sistema Ibérico (NO-SE), localizados en la parte central de la cuenca.

A pesar de la existencia de algunas incertidumbres y dudas estructurales, el trabajo de la CHE puede considerarse como el estudio más exhaustivo llevado a cabo en la zona desde una perspectiva geológica, hidrogeológica y ambiental. Sin embargo, después de veinte años, algunos datos pueden ser actualizados. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo es proponer una mejora del modelo anterior a partir de (1) la revisión y la extensión de la zona modelizada a la mayor parte de la cuenca de Gallocanta, y (2) el desarrollo de un nuevo modelo geológico tridimensional utilizando un software específico. Finalmente, el objetivo principal es obtener un modelo geológico detallado que permita desarrollar una mejor comprensión conceptual del sistema hidrogeológico de la cuenca, y que sirva de base para la construcción de un modelo hidrogeológico de detalle.

2. Materiales y métodos

El modelo geológico desarrollado está basado en el modelo previo desarrollado por la CHE y en la cartografía geológica MAGNA y GEODE publicada por el IGME. Como parte de la modelización geológica se ha creado un mapa geológico a escala 1:12.500, aunque en este capítulo se muestra a menor escala para facilitar la visualización. Dicho mapa se ha construido a partir de la combinación de trabajo de campo, los mapas geológicos MAGNA (Bascones y Martín, 1979; Del Olmo y Portero, 1983; Hernández *et al.*, 1980a, 1980b; Olivé *et al.*, 1980; Portero *et al.*, 1980), la cartografía GEODE del IGME (López Olmedo *et al.*, 2021), y el mapa a escala 1:25.000 desarrollado para el modelo hidrogeológico elaborado por la CHE (2003). Además, estos mapas han sido revisados y corregidos a partir del trabajo de campo. Una vez dispuesta toda la información recopilada, esta ha sido digitalizada y georreferenciada en un Sistema de Información Geográfica, y la información de sondeos de la red oficial de la CHE,

así como otra información estructural (p.ej. pliegues, fallas, etc.) también ha sido incluida para complementar la información geológica.

Con el objetivo de sintetizar y simplificar la información, los datos geológicos se han dividido en ocho unidades cartográficas, caracterizadas por su similitud litológica y sus parámetros hidrogeológicos. En cuanto a los cortes geológicos, se han utilizado los mismos cortes usados en el modelo previo desarrollado por la CHE (C1 a C8, Figura 3.1), y se han creado cuatro nuevos cortes (C0, CP, C2 BIS y C9, Figura 3.1). La información ha sido digitalizada y analizada usando MOVE 2017 (PETEX, 2017). El mismo software ha sido utilizado para desarrollar y cartografiar las líneas de base y los horizontes de las unidades hidrogeológicas consideradas, las cuales han sido posteriormente integradas en el modelo hidrogeológico.

2.1 Desarrollo del modelo geológico

El punto de partida para el desarrollo del modelo ha sido la revisión, corrección y actualización del mapa geológico. La información existente ha sido georreferenciada y digitalizada, y su procesamiento en formato *shapefile* como polígonos y líneas, representando las unidades geológicas y sus contactos, se ha realizado a través de MOVE 2017. Los datos han sido ajustados y ampliados para cubrir la mayor extensión posible de la cuenca de Gallocanta (Figura 3.2).

Como se ha mencionado previamente, se han delimitado una serie de unidades cartográficas: Unidad Cuaternario, Unidad Terciario, Unidad Cretácico Superior, Unidad Cretácico Inferior (Utrillas), Unidad Jurásico, Unidad Keuper, Unidad Triásica Media-Inferior (Buntsandstein-Muschelkalk), y Unidad Paleozoico. Las características de estas unidades se muestran con mayor profundidad en la Tabla 3.1. Una vez delimitadas las unidades cartográficas, se ha incluido en el mismo software la superficie topográfica de la zona de estudio a partir del Modelo Digital del Terreno a escala 1:50.000, disponible en la página web del Instituto Geográfico Nacional.

Por último, el espesor de cada horizonte, correspondiente a las unidades cartográficas, se completó con la información obtenida de los cortes geológicos, mediante trabajo de campo, y con los datos obtenidos de los modelos previos y de la información de sondeos realizados en la zona.

Tabla 3.1. Unidades Cartográficas del modelo geológico.

Era	Sistema	Series	Unidad Cartográfica	Unidad Estratigráfica	Litología	Espesor (m)
Cenozoico	Cuaternario	Holoceno	Cuaternario	Depósitos periglaciares	Arcillas, margas y calizas	10
		Pleistoceno superior		Depósitos aluviales	Areniscas, limos y arcillas	
		Pleistoceno medio		Abanicos aluviales	Conglomerados y areniscas	
		Pleistoceno inferior		Cuaternario indiferenciado	Brechas, gravas y depósitos de limo	
	Neógeno	Terciario	Abanicos aluviales distales	Arcillas y areniscas	90	
Paleógeno	Abanicos aluviales		Conglomerados y areniscas			
Mesozoico	Cretácico	Superior	Cretácico Superior	Fm. Pantano de la Tranquera / Ciudad Encantada	Brechas dolomíticas	600
					Calizas kársticas y dolomías	
				Fm. Margas de Casa Medina	Margas y calizas	
				Fm. Villa de Ves / Alatoz	Dolomías	
		Inferior	Cretácico Inferior (Utrillas)	Fc. Arenas de Utrillas	Arenas y arcillas	90
	Jurásico	Inferior	Jurásico	Fm. Cuevas Labradas	Calizas	200
				Fm. Cortes de Tajuña	Brechas y dolomías	
				Fc. Dolomía de Imón	Calizas y dolomías	
	Triásico	Superior	Keuper	Fc. Keuper	Arcillas y yesos	~250
		Medio	Triásico Medio-Inferior	Fc. Muschelkalk	Dolomías y margas	~200
Inferior		Fc. Buntsandstein		Areniscas y limolitas	~200	
Paleozoico	Ordovícico	Inferior-medio	Paleozoico	Fm. Borrachón	Areniscas cuarcíticas	-

Una vez creadas las unidades cartográficas se han digitalizado y añadido al modelo tridimensional 8 cortes geológicos con dirección SO-NE. Para ello, los cortes geológicos creados en el modelo previo elaborado por la CHE en 2003 se han corregido, actualizado y alargado para poder definir mejor el modelo. Además, se han creado 4 nuevos cortes (Figura 3.2).

Posteriormente, las fallas, los plegamientos y las líneas de los horizontes digitalizadas de los cortes geológicos tridimensionales se han proyectado sobre el modelo. Para ello, la herramienta *Extend* de MOVE 2017 se ha utilizado para extender aquellas fallas que afectan a varias unidades, así como para limitar aquellas que solo afectan a los materiales mesozoicos. Los límites de las estructuras diapíricas que afectan a los sedimentos triásicos se han ajustado hasta el límite de la unidad geológica adyacente, siempre según se observa en el mapa geológico.

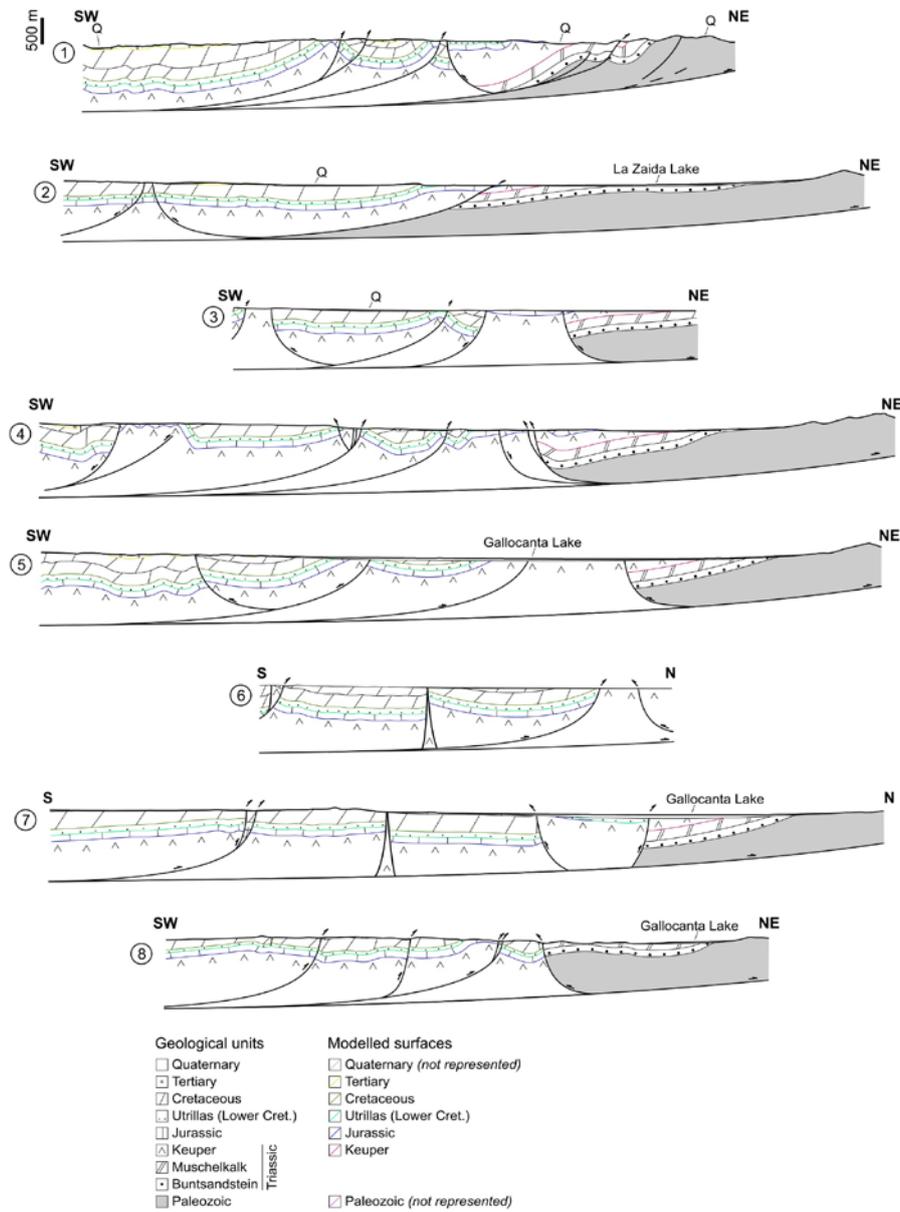


Figura 3.1. Cortes geológicos incluidos en el modelo geológico tridimensional. Modificados de CHE (2003)

3. Geología del área de estudio

La cuenca de Gallocanta se encuentra en el margen norte de la Rama Castellana del Sistema Ibérico, una cadena montañosa intraplaca resultante de la convergencia entre la placa euroasiática y la africana (Álvaro *et al.*, 1979; Capote *et al.*, 2002; De Vicente, 2004).

Las fallas laterales tardo-variscas con dirección NO-SE y NE-SO tienen un rol clave en la estructura interna del Sistema Ibérico (Arthaud y Matte, 1975). Su reactivación con fallas normales favoreció el desarrollo de gruesas cuencas sedimentarias durante el Mesozoico. La comprensión cenozoica produjo la inversión de las cuencas sedimentarias mesozoicas y generó cabalgamientos y fallas con una dirección predominante NO-SE (Capote *et al.*, 2002; De Vicente, 2004; Guimerà, 2018).

La alineación dominante en la parte NE divide bruscamente la zona en dos partes: un relieve tectónico que incluye el basamento varisco, y la depresión adyacente, que incluye la cubierta mesozoica-cenozoica y los depósitos del Holoceno de la laguna de Gallocanta (Figura 3.2). El basamento varisco se caracteriza por su plegamiento NO-SE, su esquistosidad y un grado bajo de metamorfismo (Bauluz *et al.*, 1998).

Por su parte, la cubierta mesozoica-terciaria incluye una serie de anticlinales y sinclinales, así como numerosas fallas inversas paralelas al anticlinal paleozoico principal (Figura 3.2). Además, las estructuras kársticas asociadas a los sedimentos del Triásico Superior, también pueden identificarse a los pies de los materiales paleozoicos.

En general, la zona está dominada por fallas inversas profundas que afectan la cubierta mesozoica-terciaria (Figura 3.2). Estas fallas buzcan hacia el suroeste en la parte noreste de la zona de estudio. Las capas se han desplazado en dirección noroeste, creando fallas inversas y cabalgamientos orientadas NO-SE (Figura 3.2), como resultado de un episodio de acortamiento NNE a NE durante la comprensión cenozoica (Liesa *et al.*, 2018). Hacia el centro y el sur de la depresión, estas fallas tienden a ser más verticales, relacionadas con estructuras diapíricas de sedimentos terciarios (Figura 3.2).

Los ángulos de buzamiento en los plegamientos son normalmente bajos, excepto en aquellos situados junto a las fallas. Finalmente, los materiales cenozoicos se superponen a los depósitos mesozoicos en el sector occidental de la zona de estudio (Figura 3.2).

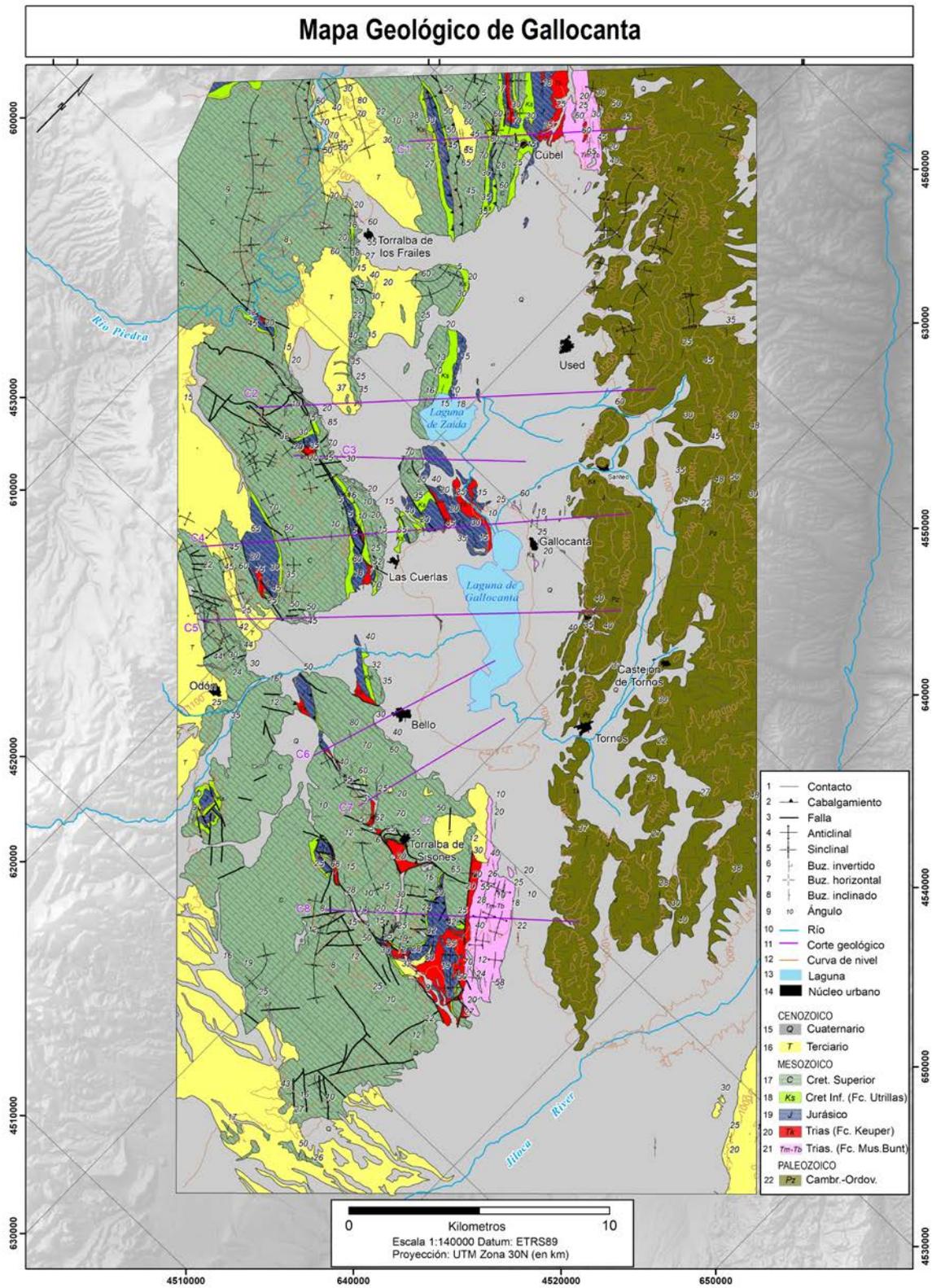


Figura 3.2. Mapa geológico de Gallocanta

3.1 Litoestratigrafía

El registro geológico del área de estudio va desde el Paleozoico hasta el Holoceno, principalmente con una orientación NO-SE. Se han diferenciado ocho unidades cartográficas, que se describen a continuación:

Los materiales paleozoicos son equivalentes a la unidad occidental asturleonera del Macizo Hespérico (Pérez *et al.*, 2004), y son similares a la unidad Badules definida por Lozte (1929) y Carls (1983). La edad de estos materiales oscila entre el Cámbrico Medio y el Ordovícico Inferior, e incluye diferentes formaciones que han sido consideradas como una sola unidad cartográfica en este trabajo. En ella, se incluyen cuarcitas y pizarras, alternadas con limolitas y areniscas. La parte superior de la Unidad Paleozoica (Formación Borrachón, edad Tremadoc), está compuesta por pizarras y limolitas grises, que se alternan con niveles poco espesos de areniscas con estratificación lenticular.

El registro triásico comienza con las facies Buntsandstein (Triásico Inferior). Es adyacente a los materiales paleozoicos, a los pies de la Sierra de Pardos-Santa Cruz (límite NE de la zona de estudio). Los mayores afloramientos se encuentran al norte de la laguna de Gallocanta, mientras que más al sur, se encuentran cubiertos por depósitos cuaternarios. Dada la poca extensión de dichos afloramientos, conforma una única unidad cartográfica con los materiales de las facies Muschelkalk. En esta unidad se incluyen conglomerados cuarcíticos, areniscas, lutitas versicolores y, ocasionalmente, arcillas de las facies Röt (Ramos, 1979).

Por su parte, los materiales de las facies Muschelkalk (Triásico Medio) afloran en el límite entre el Paleozoico y los depósitos cuaternarios, en una banda paralela a la orientación de las sierras de Pardos y Santa Cruz. En esta facies se incluyen dolomías que se alternan con margas dolomíticas y dolomías recristalizadas (Virgili *et al.*, 1977). Cerca de la zona superior, esta unidad cambia a una serie de dolomías tableadas y calizas micríticas con margas.

Las facies Keuper (Triásico Superior) incluyen arcillas y evaporitas, que en general se presentan intensamente plegadas, pasando de tener gran espesor a estar prácticamente ausentes debido a su comportamiento plástico. Además, estos materiales juegan un papel fundamental en la geología de la zona, ya que actúan como nivel de despegue de las estructuras suprayacentes y de las estructuras asociadas a fallas inversas.

Los materiales de la unidad cartográfica Jurásico se extienden en una estructura anticlinal por la parte central y occidental de la zona de estudio. Principalmente consisten en brechas dolomíticas y carniolas, y son de edad Rhaetiense-Hettangiense (Goy *et al.*, 1976). En algunas áreas, se observan calcarenitas y calizas bioclásticas con algunos niveles de margas del Sinemuriense-Pliensbachiense.

Los materiales de las facies Utrillas (Aguilar *et al.*, 1971) se solapan sobre las rocas jurásicas, y ocasionalmente, sobre materiales triásicos, en los flancos de las estructuras anticlinales donde aflora la Unidad Jurásica. También se encuentra presente en la parte baja de las laderas, bajo salientes y afloramientos de la Unidad Cretácica suprayacente. Está formada por conglomerados, arenas y arcillas, y su edad oscila entre el Albiense y el Cenomaniense. Dada su naturaleza poco consistente, es una unidad que puede mostrar variaciones en su espesor sedimentario.

La Unidad Cretácico Superior se corresponde con las estribaciones meridionales de la rama aragonesa del Sistema Ibérico, y consiste en una serie de plataformas carbonatadas. Muestran una intensa karstificación y tienen las mayores permeabilidades de la zona. La parte inferior de la unidad incluye margas, calizas y niveles de dolomías masivos (García *et al.*, 1989; Vilas *et al.*, 1982) y su edad oscila entre el Cenomaniense y el Turoniense. La parte superior está principalmente compuesta por dolomías y calizas con intercalaciones de margas, y son de edad Turoniense-Campaniense.

La Unidad Terciaria está compuesta por parches aislados que cubren parcialmente y de manera discordante las estructuras mesozoicas. Puede separarse en dos grupos, según sus características litológicas y tectónicas. El grupo más antiguo, formado por calizas, niveles de conglomerados calcáreos y arenas es de edad Paleógeno, mientras que el más reciente es del Mioceno e incluye arcillas sin consolidar y fragmentos de cuarcitas. Finalmente, la Unidad Cuaternario, de edad Holoceno, está principalmente compuesta por series detríticas y representa los depósitos del lago (Luzón *et al.*, 2007).

3.2 Hidrogeología

La formación Borrachón (Tremadoc) incluyen principalmente pizarras y limolitas que pueden considerarse como impermeables. En cualquier caso, las fracturas de estos materiales facilitan la transmisión del agua, lo que permite que proliferen los manantiales y las pequeñas surgencias conectadas a acuíferos de pequeño tamaño sobre cuarcitas.

Al pie de los afloramientos paleozoicos, los carbonatos triásicos y los sedimentos detríticos forman pequeños acuíferos localizados en la franja noreste de la cuenca, canalizando el agua desde las zonas altas hacia la laguna. La unidad Keuper es la base impermeable de los acuíferos que se sitúan sobre ella, y en algunas zonas tiende a formar anticlinales y estructuras diapíricas que condicionan las direcciones de los flujos, especialmente al oeste y al sur de la laguna.

Por su parte, el Jurásico es el principal acuífero carbonatado de la zona de estudio, con parámetros de permeabilidad muy altos debido a la fracturación y karstificación de los materiales. Sobre él, las arcillas de las facies Utrillas tienen un carácter fundamentalmente impermeable, funcionando como una unidad de baja conductividad hidráulica, actuando como acuitardo, y dificultando el flujo entre las unidades carbonatadas que se extienden por debajo (Unidad Jurásico) y por encima (Unidad Cretácico Superior). Respecto a esta última unidad, los niveles de margas que la componen presentan una intensa fracturación, y todas las formaciones que la componen están profundamente karstificadas, lo que hace que actúen como un solo acuífero.

Finalmente, los materiales cenozoicos de la Unidad Terciaria son fundamentalmente impermeables, aunque las facies conglomeráticas y arenosas actúan puntualmente como acuitardos, permitiendo su explotación como pequeños acuíferos locales, mientras que los depósitos cuaternarios forman una unidad acuífera independiente, compuesta por una serie de formaciones relacionadas directamente con la laguna de Gallocanta.

Los parámetros hidrodinámicos de cada una de las unidades se muestran en la Tabla 3.2. Los parámetros de conductividad hidráulica han sido modificados a partir de los valores descritos en CHE (2003), mientras que los parámetros de almacenamiento han sido obtenidos de la misma fuente.

Tabla 3.2. Parámetros hidrodinámicos de las unidades cartográficas (CHE, 2003)

Unidad Cartográfica	Conductividad hidráulica (m/d)		Almacenamiento	
	KX-KY	KZ	SS	SY
Cuaternario	20	0,5	0,25	0,6
Terciario	0,01	0,00005	0,0001	0,001
Cretácico Superior	1	0,1	0,005	0,005
Cretácico Inferior Utrillas	0,02	0,0001	0,0001	0,001
Jurásico	5	0,5	0,00005	0,015
Keuper	0,0001	0,0001	0,0000001	0,001
Triásico Medio-Inferior	1	0,005	0,00005	0,005
Paleozoico	0	0	0	0

4. Resultados

Los principales resultados obtenidos son el mapa geológico de la zona de estudio y el modelo geológico tridimensional. Las ocho unidades cartográficas delimitadas en función de sus características hidrogeológicas se han creado tridimensionalmente de forma individual (Figura 3.3).

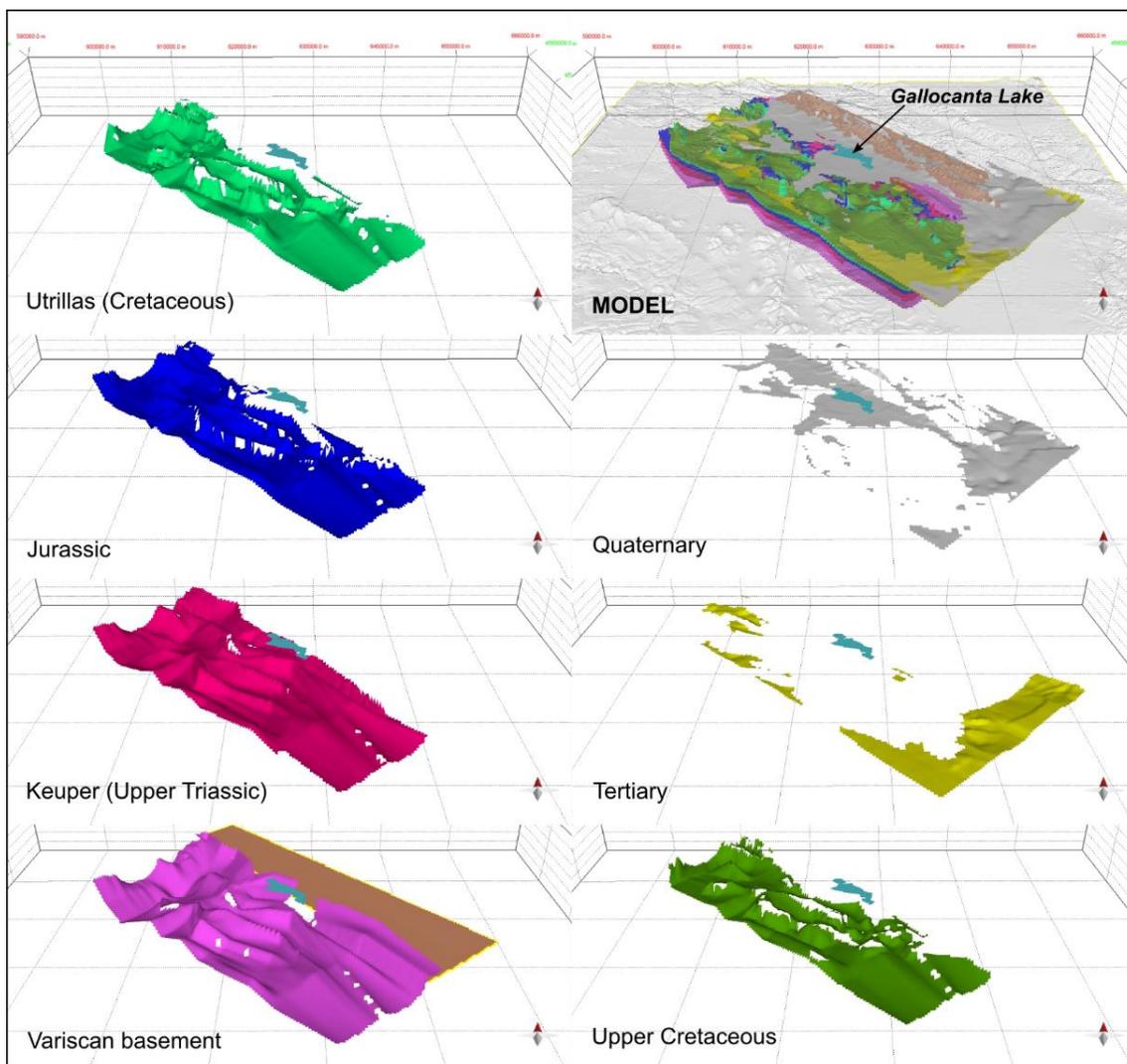


Figura 3.3. Unidades hidrogeológicas tridimensionales: Cuaternario, Terciario, Cretácico Superior, Utrillas, Jurásico, Keuper, Triásico Inferior-Paleozoico.

La unidad modelizada más antigua es el basamento varisco. Incluye la parte superior de los materiales paleozoicos, inferida de los cortes geológicos, de datos de sondeos y de los mapas geológicos previos. Para la modelización tridimensional, también incluye los materiales de la Unidad Triásico Inferior (Facies Buntsandstein y Muschelkalk).

Basado en la bibliografía, el grosor de esta unidad no excede los 200 m, y su rol en el modelo hidrogeológico es limitado. Los materiales carbonatados del Muschelkalk actúan como pequeños acuíferos locales en el sector oriental de la laguna, favoreciendo los flujos desde las montañas hacia los depósitos cuaternarios, y transfiriendo flujos hacia el norte y el sur de la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta.

La base del Keuper puede identificarse en amplias zonas del área de estudio. En los lugares en los que se ubican estructuras diapíricas, esta unidad puede llegar a aflorar y condiciona el flujo de aguas subterráneas desde los acuíferos mesozoicos. La superficie del Keuper se encuentra a poca profundidad en el sector oriental, y actúa como barrera impermeable de los flujos subterráneos bajo la laguna de Gallocanta. Además, cuando no se encuentra afectada por accidentes tectónicos, puede alcanzar espesores de varias decenas de metros. Desde el punto de vista de la modelización, la superficie de esta unidad se ha considerado como la base del modelo hidrogeológico, dado su carácter fundamentalmente impermeable.

La Unidad Jurásica se extiende sobre las facies Keuper y delimita la base del acuífero jurásico. Su geometría se define por los plegamientos NO-SE y el grosor de los materiales sedimentarios está determinado por numerosas fallas inversas. La presencia de estructuras diapíricas que ascienden hacia la superficie controla la extensión de la unidad.

La parte menos profunda de la unidad se localiza alrededor de la laguna de la Zaida, siendo responsable del aporte subterráneo de esta masa de agua endorreica. El espesor de esta unidad no excede los 200 m, y los horizontes del modelo tridimensional definen la base del principal acuífero del modelo.

La Unidad Cretácico Inferior (Utrillas) es una unidad discordante que se extiende sobre la Unidad Jurásico, y su espesor oscila entre 60 y 90 m. Su carácter discordante determina la geometría de la unidad en relación a la Unidad Jurásico bajo ella, y a la Unidad Cretácico Superior sobre la misma. Al igual que la Unidad Jurásico, esta unidad está afectada por estructuras diapíricas.

En el modelo tridimensional, esta unidad presenta un límite inferior irregular, y desde un punto de vista hidrogeológico puede interpretarse como una unidad de baja permeabilidad debido a su heterogeneidad litológica (arenas, conglomerados y arcillas).

En relación a la Unidad Cretácico, representa la base del acuífero del Cretácico Superior. Los afloramientos cretácicos son extensos en la mayor parte de la franja occidental de la zona de estudio. Al norte, estos afloramientos se localizan en la cuenca del río Piedra, hacia el cual drena parte de la zona modelizada.

En los alrededores de la laguna de Gallocanta, esta unidad muestra una suave inclinación hacia el este y el sur, drenando parcialmente hacia la cuenca del río Jiloca. En algunos puntos, el espesor de esta unidad puede alcanzar varios centenares de metros (hasta 600 m), siendo la unidad de mayor potencia, y representando el segundo acuífero más importante de la zona de estudio.

La Unidad Cenozoica (Terciaria) se extiende sobre los materiales cretácicos en zonas al oeste y el sur de la zona modelizada. Su conexión con los depósitos cuaternarios es poco habitual, sugiriendo que las litologías cenozoicas profundas están aisladas y se limitan a los cauces de los ríos y las lagunas, aunque su permeabilidad es baja. Su espesor es variable, aunque se estima una profundidad media inferior a 100 m.

Finalmente, la Unidad Cuaternario se extiende a lo largo de la parte sur y central de la zona de estudio. Esta unidad alcanza una mayor profundidad al sur de la laguna de Gallocanta, y se encuentra cubierta por depósitos lagunares del Pleistoceno (depósitos perilagunares, y sedimentos aluviales), mientras que, al norte y al sur de la laguna, los sedimentos corresponden a abanicos aluviales y glaciares relacionados con los relieves paleozoicos.

El espesor de la unidad apenas alcanza los 30 m de forma muy puntual, siendo la profundidad media de unos 10 m. Su disposición alrededor de la laguna determina que la unidad tenga un papel importante en el comportamiento hidrogeológico del sistema y en las características de los flujos.

5. Discusión

5.1 Actualización del modelo geológico

El modelo geológico obtenido puede considerarse una actualización de la cartografía desarrollada en trabajos previos, aumentando el nivel de detalle y corrigiendo ciertas imprecisiones de los mapas anteriores. Además, la expansión de la zona modelizada hasta cubrir la mayor parte de la cuenca hidrográfica de la laguna de Gallocanta puede considerarse un avance en sí mismo en comparación a los modelos geológicos previos.

Por otra parte, el uso de un software de modelización tridimensional permite alcanzar un mayor nivel de precisión en términos de definición y extensión de los horizontes propuestos, los cuales corresponden a la base y el techo de las unidades cartográficas delimitadas.

La extensión de la superficie basal de la Unidad Jurásico, la cual es la base real del sistema hidrogeológico de la zona de estudio ha sido delimitada con mayor precisión, y su morfología determina tanto la dirección de los flujos en la zona de estudio como parte de las entradas hacia la laguna de Gallocanta. Dicha morfología está influenciada por la tectónica y la distribución de los materiales impermeables de las facies Keuper en la base del acuífero, formadas por arcillas y evaporitas.

El mapa geológico obtenido también delimita los afloramientos de forma más detallada en comparación a trabajos previos como los de Gracia *et al.* (2002) o CHE (2003), donde la información en algunas zonas no alcanza tanto nivel de detalle. En particular, se han cartografiado algunos de los pequeños afloramientos triásicos (Facies Buntsandstein y Muschelkalk) en los alrededores de la laguna de Gallocanta. En relación a los afloramientos de las facies Keuper, su extensión y espesor han sido revisadas detalladamente con el objetivo de evitar sobreestimaciones y delimitaciones inadecuadas.

En esta misma línea, también se ha prestado una atención especial a los materiales mesozoicos, debido a su papel esencial en el funcionamiento hidrogeológico de la cuenca. Las características de los afloramientos cretácicos en toda la parte occidental de la cuenca de estudio se han definido de forma precisa, y la interacción y dirección de buzamiento de los materiales jurásicos tanto al norte como al sur de la zona modelizada han sido analizados con el objetivo de determinar las direcciones de flujo potenciales del acuífero jurásico regional de la zona.

5.2. Implicaciones del nuevo mapa geológico

Respecto a las implicaciones del desarrollo del nuevo modelo geológico tridimensional y su utilidad para la construcción de un modelo hidrogeológico gracias a la definición de los límites de las unidades hidrogeológicas, se puede definir la geometría de la base de los acuíferos, por lo que se pueden estimar los puntos de descarga y las direcciones de flujo. Además, como se verá en el capítulo IV, se pueden estimar los flujos subterráneos entre la cuenca endorreica de Gallocanta y las cuencas vecinas de los ríos Piedra-Ortiz y Jiloca.

Por lo tanto, a partir del modelo geológico se puede construir un modelo hidrogeológico robusto que permita profundizar en algunas de las principales incertidumbres del sistema hidrogeológico de Gallocanta.

Entre estas incertidumbres se sitúa la posible descarga de la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta hacia la cuenca del río Jiloca a través de los Ojos de Caminreal. Este manantial actuaría como el área preferencial de descarga de la cuenca de Gallocanta en el sector sur. El flujo es determinado por la presencia subterránea de los materiales del Keuper y las estructuras diapíricas. Además, en la parte septentrional del modelo, puede identificarse un área extensa en la cual la dirección del flujo se dirige hacia el sistema Piedra-Ortiz, siendo variable la divisoria de aguas en función del nivel piezométrico en los materiales carbonatados.

6. Conclusiones

La modelización geológica ha permitido delimitar la geología de la cuenca de Gallocanta y las estructuras geológicas del sistema acuífero multicapa que alimenta a la laguna de Gallocanta. El desarrollo de un modelo tridimensional sirve de sustento para la creación de un modelo hidrogeológico, abordado en el Capítulo IV.

La precisión del modelo geológico tridimensional obtenido permite probar la efectividad de los softwares de modelización tridimensional como una herramienta útil para la reconstrucción geológica de un área con una estructura geológica compleja, como es el caso del Sistema Ibérico.

Al comparar el modelo obtenido con los modelos previos, la presencia de diapiros de materiales del Keuper y de rocas triásicas se ha solventado de una forma más precisa y realista, al igual que la delimitación de las unidades geológicas, fallas y plegamientos.

Por lo tanto, el modelo geológico tridimensional ha permitido estimar los límites hidrogeológicos del área de estudio, los cuales son evaluados en el capítulo relativo al modelo hidrogeológico de la zona de estudio (Capítulo IV).

A partir del modelo geológico, se atisban dos conexiones hidrogeológicas en la zona de estudio: hacia el norte, conectando la cuenca de Gallocanta con el sistema Piedra-Ortiz, con una delimitación variable, y hacia el sur, con el río Jiloca a través de los ojos de Caminreal. Ambas conexiones hidrogeológicas potenciales serán analizadas con profundidad en el siguiente capítulo.

Referencias

Aguilar, M. J., Ramírez del Pozo, J., & Riba, O. (1971). Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico inferior en la zona de Utrillas-Villarroya de los Pinares (Teruel). *Estudios Geológicos*, 27, 497–512.

Alvaro, M., Capote, R., & Vegas, R. (1979). Modelo de evolución geotectónica para. *Acta Geológica Hispánica*, 14, 172–177.

Arthaud, F., & Matte, P. (1975). Les décrochements tardi-hercyniens du sud-ouest de l'europe. Geometrie et essai de reconstitution des conditions de la deformation. *Tectonophysics*, 25(1–2). [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(75\)90014-1](https://doi.org/10.1016/0040-1951(75)90014-1)

Artimo, A., Mäkinen, J., Berg, R. C., Abert, C. C., & Salonen, V. P. (2003). Three-dimensional geologic modeling and visualization of the Virttaankangas aquifer, southwestern Finland. *Hydrogeology Journal*, 11(3), 378–386. <https://doi.org/10.1007/s10040-003-0256-6>

Bascones, L. & Martín, D. (1979). Mapa Geológico de España, E.1:50.000 nº 515 (El Pobo de Dueñas). Segunda serie (MAGNA). IGME.

Bauluz, B., Fernandez-Nieto, C., & Gonzalez Lopez, J. M. (1998). Diagenesis-very low-grade metamorphism of clastic Cambrian and Ordovician sedimentary rocks in the Iberian Range (Spain). *Clay Minerals*, 33(3), 373–393. <https://doi.org/10.1180/000985598545697>

Ballesteros, D., Malard, A., Jeannin, P. Y., Jiménez-Sánchez, M., García-Sansegundo, J., Meléndez-Asensio, M., & Sendra, G. (2015). KARSYS hydrogeological 3D modeling of alpine karst aquifers developed in geologically complex areas: Picos de Europa National Park (Spain). *Environmental Earth Sciences*, 74(12), 7699–7714. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4712-0>

Berg, R. C., & Thorleifson, H. (2001). Geological Models for Groundwater Flow Modeling. En *35th Annual Meeting. North-Central Section. Geological Society of America* (p. 72). Normal: Illinois State Geological Survey.

Béthoux, N., Theunissen, T., Beslier, M. O., Font, Y., Thouvenot, F., Dessa, J. X., ... & Guillen, A. (2016). Earthquake relocation using a 3D a-priori geological velocity model from the western Alps to Corsica: Implication for seismic hazard. *Tectonophysics*, 670, 82–100. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.12.016>

Burjachs, F., Rodó, X., & Comín, F. (1996). Gallocanta: Ejemplo de secuencia Palinológica en una laguna efímera. En B. Ruiz Zapata (Ed.), *Estudios Palinológicos. XI Simposio de Palinología* (pp. 25–29). Alcalá de Henares: Universidad de Alcalá de Henares.

Capote, R., Muñoz, J. A., Simón, J. L., Liesa, C. L., & Arlegui, L. E. (2002). Alpine tectonics I: the Alpine system north of the betic cordillera. En W. Gibbons & T.

Moreno (Eds.), *The Geology of Spain* (pp. 367–400). London: The Geological Society.

Carls, P. (1983). La zona Asturoccidental-Leonesa en Aragón y el Macizo del Ebro como prolongación del Macizo Cantábrico. En IGME (Ed.), *Libro Jubilar J.M. Ríos* (pp. 11–32). Madrid.

Castañeda, C., Javier Gracia, F., Luna, E., & Rodríguez-Ochoa, R. (2015). Edaphic and geomorphic evidences of water level fluctuations in Gallocanta Lake, NE Spain. *Geoderma*, 239–240, 265–279. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.005>

CHE. (2003). *Establecimiento de las normas de explotación de la Unidad Hidrogeológica "Gallocanta" y delimitación de los perímetros de protección de la laguna*. Zaragoza.

Dantín, J. (1941). La laguna salada de Gallocanta (Zaragoza). *Estudios Geográficos*, 3, 269–303.

De Vicente, G. (2004). Estructura alpina del Antepaís Ibérico. En A. Vera, J (Ed.), *Geología de España* (pp. 587–634). Madrid: SGE-IGME.

Del Olmo, P. & Portero, J. M. (1980). Mapa geológico de la hoja nº 464 (Used). Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Segunda serie (MAGNA), Primera edición. IGME.

García, A., Segura, M., Calonge, A., & Carenas, B. (1989). Unidades estratigráficas para la organización de la sucesión sedimentaria del Aptiense-Cenomaniense de la Cordillera Ibérica. En J. A. Vera (Ed.), *División de unidades estratigráficas en el análisis de cuencas* (Vol. 2, pp. 303–333). Madrid: Revista de la Sociedad Geológica de España.

Goy, A., Gómez, J., & Yebenes, A. (1976). El jurásico de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica (Mitad Norte) I: Unidades litoestratigráficas. *Estudios Geológicos*, 32, 391–423.

Gracia, F. J. (1990a). Dinámica Litoral en la Laguna de Gallocanta (Cordillera Ibérica Central). En *I Reunión Nacional de Geomorfología* (pp. 267–276). Teruel: Sociedad Española de Geomorfología.

Gracia, F. J. (1990b). Evolución geomorfológica reciente de la Laguna de Gallocanta (Cordillera Ibérica Central). En *I Reunión Nacional de Geomorfología* (pp. 277–289). Teruel: Sociedad Española de Geomorfología.

Gracia, F. J. (1992). Papel de la karstificación en la evolución cuaternaria de la Laguna de Gallocanta (provincia de Zaragoza). En *Actas del III Congreso Geológico de España* (pp. 58–62). Salamanca: Sociedad Geológica Española.

Gracia, F. J. (1995). Shoreline forms and deposits in Gallocanta Lake (NE Spain). *Geomorphology*, 11, 323–335. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-555X\(94\)00080-B](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-555X(94)00080-B)

Gracia, F. J., Gutiérrez, F., & Gutiérrez, M. (1999). Evolución geomorfológica del polje de Gallocanta (Cordillera Ibérica). *Revista de La Sociedad Geológica de España*.

Guglielmetti, L., Comina, C., Abdelfettah, Y., Schill, E., & Mandrone, G. (2013). Integration of 3D geological modeling and gravity surveys for geothermal prospection in an Alpine region. *Tectonophysics*, 608(November), 1025–1036. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.07.012>

Guimerà, J. (2018). Structure of an intraplate fold-and-thrust belt: The Iberian chain. A synthesis. *Geologica Acta*, 16(4), 427–438. <https://doi.org/10.1344/GeologicaActa2018.16.4.6>

Haldar, S. K. (2018). Exploration Modeling. In S. K. B. T.-M. E. (Second E. Haldar (Ed.), *Mineral Exploration (Principles and Applications)* (pp. 195–209). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814022-2.00010-1>

Hassen, I., Gibson, H., Hamzaoui-Azaza, F., Negro, F., Rachid, K., & Bouhlila, R. (2016). 3D geological modeling of the Kasserine Aquifer System, Central Tunisia: New insights into aquifer-geometry and interconnections for a better assessment of groundwater resources. *Journal of Hydrology*, 539, 223–236. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.05.034>

Hernández, F., & Aranegui, P. (1926). La laguna de Gallocanta y la geología de sus alrededores. *Boletín de La Real Sociedad Española de Historia Natural*, 26, 419–429.

Hernández, A., Olivé, A., Moissenet, E., Carls, P., Sdzuy, K., & Kolb, S. (1980a). Mapa geológico de la hoja nº 465 (Daroca). Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Segunda serie (MAGNA), Primera edición. IGME.

Hernández, A., Olivé, A., Pardo, G., Villena, J., & Moissenet, E. (1980b). Mapa geológico de la hoja nº 491 (Calamocha). Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Segunda serie (MAGNA), Primera edición. IGME.

Howahr, M. (2016). Water Board of Oldenburg and East Frisia (OOWV) - 3D Geological Models - Application in water resource management and groundwater protection. En *3rd European 3D Geological Modelling meeting* (pp. 1–28). Wiesbaden.

Jørgensen, F., Høyer, A. S., Sandersen, P. B. E., He, X., & Foged, N. (2015). Combining 3D geological modelling techniques to address variations in geology, data type and density - An example from Southern Denmark. *Computers and Geosciences*, 81, 53–63. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.04.010>

Kessler, H., Mathers, S., Lelliott, M., Hughes, A., & Macdonald, D. (2007). Rigorous 3D geological models as the basis for groundwater modelling. En H. Thorleifson, R. C. Berg, & H. A. J. Russell (Eds.), *Three-dimensional geologic mapping for groundwater applications. Workshop extended abstracts* (pp. 27–32). Denver: Minnesota Geological Survey.

Liesa, C. L, Casas, A. M. & Simón, J. L. (2018). La tectónica de inversión en una región intraplaca: la Cordillera Ibérica. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 31 (2), 23–50

López Olmedo et al. 2021 Cartografía Continua Geológica de la Cordillera Ibérica (Z1700) a escala 1:50000 GEODE.

Lotze, F. (1929). Stratigraphie un Tektonik des Keltiberischen Grundgebirges (Spanien). *Abhandlungen Der Gesellschaft Der Wissenschaften in Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, 14(2), 1–320.

Luzón, A., Pérez, A., Mayayo, M. J., Soria, A. R., Sánchez Goñi, M. F., & Roc, A. C. (2007). Holocene environmental changes in the Gallocanta lacustrine basin, Iberian Range, NE Spain. *Holocene*, 17(5), 649–663. <https://doi.org/10.1177/0959683607078994>

Luzón, A., Pérez, A., Roc, A. C., Soria, A. R., Mayayo, M. J., & Sánchez, J. (1999). Subambientes sedimentarios del sector noroeste de Gallocanta, Provincia de Zaragoza. *Geogaceta*, 26, 55–58.

Malard, A., Jeannin, P. Y., Vouillamoz, J., & Weber, E. (2015). Approche intégrée pour la délimitation des bassins d'alimentation et la modélisation du réseau de conduits des systèmes karstiques: application au jura tabulaire Suisse. *Hydrogeology Journal*, 23(7), 1341–1357. <https://doi.org/10.1007/s10040-015-1287-5>

Mayayo, M. J., Luzón, A., Soria, A. R., Roc, A. C., Sánchez, J., & Pérez, A. (2003). Sedimentological evolution of Holocene Gallocanta Lake, NE Spain. En B. Valero (Ed.), *Limnogeology in Spain: a tribute to Kerry Kelts* (pp. 359–384). Madrid: Departamento de Publicaciones del CSIC.

Mont Terri Project (2017). *3D geological model*. <https://www.mont-terri.ch/en/geology%20/3D-geological-model.html>

Olivé, A., Moissenet E., Hernández Samaniego A., Pardo G., & Villena J. (1980). Mapa Geológico de España, E.1:50.000 nº 516 (Monreal del Campo). Segunda serie (MAGNA). IGME.

Pérez-Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Martínez Catalán, J. R., Martínez Poyatos, D., ... & Azor, A. (2004). Macizo Ibérico. En J. A. Vera (Ed.), *Geología de España* (pp. 21–25). Madrid: SGE-IGME.

Pérez, A., Luzón, A., Roc, A. C., Soria, A. R., Mayayo, M. J., & Sánchez, J. A. (2002). Sedimentary facies distribution and genesis of a recent carbonate-rich saline lake: Gallocanta Lake, Iberian Chain, NE Spain. *Sedimentary Geology*, 148(1–2), 185–202. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00217-2)

Pérez, A., Roc, A. C., Luzón, A., Soria, A. R., Mayayo, M. J., & Sánchez, J. (1999). Cartography and interpretation of facies from the recent saline lake of Gallocanta, Iberian Range, NE Spain. En *Abstracts 19th IAS Regional European Meeting of Sedimentology* (p. 197). Copenhagen: IAS.

PETEX (2017). <https://www.petex.com/products/move-suite/>

Portero, J.M., Del Olmo, P., Pardo, G., & Villena J. (1980). Mapa Geológico de España, E.1:50.000 nº 490 (Odón). Segunda serie (MAGNA). IGME.

Ramos, A. (1979). *Estratigrafía y paleografía del pérmico y triásico al oeste de Molina de Aragón (Prov. de Guadalajara)*. Universidad Complutense de Madrid.

Robins, N. S., Rutter, H. K., Dumbleton, S., & Peach, D. W. (2005). The role of 3D visualisation as an analytical tool preparatory to numerical modelling. *Journal of Hydrology*, 301(1), 287–295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.05.004>

Ross, M., Parent, M., & Lefebvre, R. (2005). 3D geologic framework models for regional hydrogeology and land-use management: A case study from a Quaternary basin of southwestern Quebec, Canada. *Hydrogeology Journal*, 13(5–6), 690–707. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0365-x>

Schütt, B. (1998). Reconstruction of Holocene paleoenvironments in the endorheic basin of Laguna de Gallocanta, Central Spain by investigation of mineralogical and geochemical characters from lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology*, 20(3), 217–234. <https://doi.org/10.1023/A:1007924000636>

Schütt, B. (2000). Holocene paleohydrology of playa lakes in northern and central Spain: a reconstruction based on the mineral composition of lacustrine sediments. *Quaternary International*, 73/74, 7–27. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(00\)00062-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1040-6182(00)00062-8)

Thornton, J. M., Mariethoz, G., & Brunner, P. (2018). Erratum: Publisher Correction: A 3D geological model of a structurally complex Alpine region as a basis for interdisciplinary research (Scientific data (2018) 5 (180238)). *Scientific Data*, 6(1), 325. <https://doi.org/10.1038/s41597-019-0298-9>

Turk, J., Malard, A., Jeannin, P. Y., Petrič, M., Gabrovšek, F., Ravbar, N., ... & Sordet, V. (2015). Hydrogeological characterization of groundwater storage and drainage in an alpine karst aquifer (the Kanin massif, Julian Alps). *Hydrological Processes*, 29(8), 1986–1998. <https://doi.org/10.1002/hyp.10313>

Turner, A. K., & Gable, C. W. (2007). A review of geological modeling. En H. Thorleifson, R. C. Berg, & H. A. J. Russell (Eds.), *Three-dimensional geologic mapping for groundwater applications. Workshop extended abstracts* (pp. 81–85). Denver: Minnesota Geological Survey.

Vanneschi, C., Salvini, R., Massa, G., Riccucci, S., & Borsani, A. (2014). Geological 3D modeling for excavation activity in an underground marble quarry in the Apuan Alps (Italy). *Computers and Geosciences*, 69, 41–54. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2014.04.009>

Vilas, L., Más, J. R., García, A., Arias, C., Alonso, A., Melendez, N., & Rincón, R. (1982). Ibérica Suroccidental. En A. García (Ed.), *El Cretácico de España* (pp. 457–514). Madrid: Universidad Complutense de Madrid.

Villena, J. (1969). Mapa geológico de la Laguna de Gallocanta (Teruel-Zaragoza) y sus alrededores. En *V Reunión grupo Esp. Sedimentología*. Pamplona.

Virgili, C., Sopena, A., Ramos, A., & Hernando, S. (1977). Problemas de la cronoestratigrafía del Triás en España. *Cuadernos Geología Ibérica*, 4, 57–88.

Wellmann, F., Schaaf, A., de la Varga, M., & von Hagke, C. (2019). From Google Earth to 3D Geology Problem 2: Seeing Below the Surface of the Digital Earth. En A. Billi & Á. B. T.-D. en S. G. y T. Fagereng (Eds.), *Problems and Solutions in Structural Geology and Tectonics* (Vol. 5, pp. 189–204). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814048-2.00015-6>

Zhu, Z., Lei, X., Xu, N., Shao, D., Jiang, X., & Wu, X. (2020). Integration of 3D geological modeling and geothermal field analysis for the evaluation of geothermal reserves in the Northwest of Beijing Plain, China. *Water (Switzerland)*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/w12030638>

Zhuang, H. (2013). *Dynamic Well Testing in Petroleum Exploration and Development (Second Edi)*. Waltham: Elsevier.

IV. MODELIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA.

Resumen

La correcta gestión y protección frente a potenciales contaminantes de las aguas subterráneas obliga a tener un elevado conocimiento de su comportamiento. En este sentido, la modelización hidrogeológica de Gallocanta, de alto valor ecológico pero amenazada por la contaminación por nitratos, pretende analizar sus condiciones en relación al riesgo de contaminación y su propagación.

El modelo desarrollado en código MODFLOW en régimen estacionario, una vez calibrado y validado, dibuja una divisoria de aguas que las dirige desde Gallocanta hacia las vecinas cuencas del Piedra-Ortiz (4,05 hm³/año) y el Jiloca (1,19 hm³/año), con pequeñas transferencias a la laguna (0,02 hm³/año), cuya dinámica está prácticamente condicionada por la aportación superficial y la evaporación. Ello condiciona que, a pesar de la presencia de nitratos en los acuíferos, la laguna no se encuentre amenazada y sufra una progresiva salinización. Los escenarios simulados en ausencia de captaciones o de disminución de la recarga-escorrentía influyen en los flujos transferidos tanto hacia las cuencas vecinas como sobre las lagunas.

Una vez construido un modelo robusto validado en régimen estacionario, este debe ser el soporte hacia un modelo en régimen transitorio que permita simular escenarios de naturalización del sistema, gestión sostenible y Cambio Climático.

1. Introducción

Las aguas subterráneas están reconocidas como uno de los recursos naturales más importantes (Van der Gun, 2012). No obstante, debido a su vulnerabilidad y a la presión de las actividades humanas, el conocimiento sobre su funcionamiento y las dinámicas naturales a las que se ven sometidas es fundamental para su correcta gestión y uso sostenible. En este contexto, los estudios hidrogeológicos basados en la modelización subterránea de los sistemas acuíferos adquieren especial relevancia, tanto en lo referente a la atención de las demandas de agua, como para la comprensión del complejo comportamiento hidrogeológico de ciertos sistemas.

La simulación a través de modelos matemáticos es una herramienta que se utiliza para representar diferentes procesos del ciclo hidrológico (Hartmann *et al.*, 2012; De Schepper *et al.*, 2014; Chiogna *et al.*, 2018; Kaddoura *et al.*, 2021). En general, esos modelos están basados en procesos matemáticos complejos que contemplan aspectos físicos del funcionamiento hidrológico de un sistema, y son implementados en campos diversos (Bittner *et al.*, 2020). Su utilidad incluye ámbitos tan diversos como la estimación de los recursos subterráneos en acuíferos sobreexplotados (Kallioras *et al.*, 2010), la sostenibilidad y el impacto ambiental de actividades como la agricultura sobre las aguas subterráneas (Su *et al.*, 2021), o la evaluación del riesgo de contaminación física (Ferguson y Woodbury, 2004; Gunawardhana *et al.*, 2015) o química (Gao *et al.*, 2018; Pérez-Indoval *et al.*, 2021) de un acuífero.

En general, los modelos de funcionamiento de las aguas subterráneas actúan como el marco de trabajo para sintetizar y aglutinar la información del área de estudio y la conceptualización de los procesos hidrogeológicos que en ella ocurren. No obstante, estos modelos son una simplificación de la realidad (Doherty, 2015), por lo que la complejidad natural del sistema no puede ser representada de forma completa, lo que hace que dichos modelos tengan un cierto nivel de incertidumbre que debe ser evaluado y considerado al interpretar los resultados (Anderson *et al.*, 2015).

En las últimas décadas se han lanzado varios códigos para la modelización de las aguas, basados en diferentes métodos y algoritmos. Estos programas han ido evolucionando con el paso de los años, las mejoras tecnológicas y el aumento de la capacidad computacional de los equipos. Muchos de esos programas se han basado en códigos abiertos para facilitar su expansión y la utilización por parte de otros usuarios de forma gratuita.

En base a sus importantes características medioambientales, su relevancia desde un punto de vista socioeconómico y sus particularidades hidrogeológicas, los humedales y las lagunas interiores han sido uno de los principales objetos de estudio de la modelización hidrogeológica. Un ejemplo de ello son los trabajos desarrollados en el marco de la plataforma FREEWAT (Dadaser-Celik y Celik, 2017; Grodztnskyi y Svidzinska, 2017; Perdikaki *et al.*, 2017). El desarrollo de esta plataforma surgió como una iniciativa enmarcada en el programa HORIZON 2020, para promover y facilitar la implementación de las directivas de la Unión Europea relativas a las aguas (Rossetto *et al.*, 2015).

En este capítulo se ha seleccionado como zona de estudio la cuenca endorreica de la laguna de Gallocanta, un entorno eminentemente rural, y con un complejo sistema de funcionamiento hidrogeológico. Por sus particularidades y características, la laguna de Gallocanta y su entorno han sido objeto de estudio en numerosos trabajos desde diferentes ámbitos como la geología estructural (Gracia *et al.*, 1999), la geomorfología (Schütt, 1998), la sedimentología (Pérez *et al.*, 2002), la edafología (Luna *et al.*, 2016) o la hidrología (Kuhn *et al.*, 2011). Además, la hidrogeología de la zona también ha sido estudiada en las últimas décadas, principalmente por administraciones ligadas a la gestión del agua.

La hidrogeología de la cuenca de Gallocanta fue estudiada por IGME (1981) en el marco del Plan de Investigación de Aguas Subterráneas. Este trabajo incluye una individualización en subsistemas acuíferos en el que se identifica el subsistema acuífero Piedra-Gallocanta, aproximadamente coincidente con la cuenca endorreica de Gallocanta.

El Servicio Geológico de la Dirección General de Obras Públicas, en 1988, realizó un estudio regional de las unidades hidrogeológicas ligadas a los acuíferos que alimentan al río Jiloca (SG DGOH, 1988a). Este estudio aportó un modelo conceptual geológico del valle del alto Jiloca en el que se involucran transferencias subterráneas procedentes de la cuenca de Gallocanta. Las posteriores investigaciones geofísicas del Servicio Geológico de la Dirección General de Obras Públicas (SG DGOH, 1988b), confirmadas en los sondeos realizados por SGOP (1995), detectaron la interrupción en profundidad de los grandes acuíferos mesozoicos en el accidente de Caminreal, lo que revela el importante papel hidrogeológico de esta estructura como una barrera a los flujos regionales de los acuíferos aguas arriba.

En 2003, de nuevo la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) realizó una revisión exhaustiva de la información disponible, mejoró notablemente el

conocimiento de la geología local de este ámbito, incorporó nueva información foronómica de estaciones de aforo y meteorológicas construidas *ad hoc* para el proyecto, e implementó un modelo matemático de simulación de flujo con el código MODFLOW (CHE, 2003). Este trabajo constituyó un notable impulso al conocimiento hidrogeológico de la laguna de Gallocanta y dotó de una sólida base técnica para el establecimiento de las primeras normas de explotación de la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta (MAS de Gallocanta).

A efectos de la modelización, CHE (2003) consideró todos los bordes de la MAS de Gallocanta como cerrados y fijos, asumiendo con ello que la práctica totalidad de los procesos hidrológicos que atañen a la laguna están circunscritos al ámbito geográfico de la modelización. La descarga del sistema se produciría mayoritariamente por la evaporación en lámina libre sobre la laguna y por evapotranspiración capilar en su zona circundante.

Actualmente puede considerarse que el modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico de Gallocanta es maduro, si bien la complejidad de tratar la variabilidad temporal de las divisorias hidrogeológicas constituye un hito todavía no abordado. En este sentido, el modelo que se presenta en este trabajo aporta como novedad la simulación del carácter móvil de estos límites como medio para mejorar el conocimiento de la transferencia subterránea entre la cuenca de Gallocanta y las cuencas del Piedra-Ortiz y del Jiloca. Para ello, el objeto de la calibración se ha centrado en los acuíferos regionales responsables de las transferencias subterráneas hacia las cuencas adyacentes de los ríos Piedra y Jiloca (acuíferos calcáreos del Jurásico y Cretácico Superior).

Este análisis de las condiciones de contorno del sistema hidrogeológico de Gallocanta tiene especial relevancia en el análisis del riesgo de contaminación y de su propagación a áreas en cuencas adyacentes, dado que las aguas subterráneas de la cuenca de Gallocanta están afectadas por contaminación de origen agrícola.

Por lo tanto, el objetivo del modelo hidrogeológico presentado es la contribución al desarrollo de criterios técnicos y científicos para entender mejor el funcionamiento hidrogeológico del sistema de Gallocanta, para así aportar nuevos conocimientos sobre la propagación de la contaminación y su impacto en los acuíferos de las cuencas adyacentes. Adicionalmente este trabajo será la base de futuros estudios de modelización hidrogeológica que analicen el flujo y transporte de las aguas subterráneas del sistema de Gallocanta en régimen transitorio.

2. Materiales y métodos

Para la modelización hidrogeológica del sistema de Gallocanta se seleccionó la plataforma FREEWAT, que funciona como un complemento instalable en QGIS (De Filippis *et al.*, 2017; Rosseto *et al.*, 2019) permitiendo aunar las facilidades de pre-procesamiento y post-procesamiento de información espacial de un Sistema de Información Geográfica, con la construcción de modelos de simulación basados en el código MODFLOW.

En la cuenca de Gallocanta se solapan varios niveles acuíferos que se extienden más allá de los límites de la cuenca hidrológica superficial, por lo tanto, la zona modelizada se ha conceptualizado como un acuífero multicapa con conexiones entre los principales niveles permeables (Jurásico, Cretácico Superior y Cuaternario).

Además, los niveles calcáreos del Muschelkalk constituyen un acuífero profundo cuya geometría y papel hidrogeológico son menos conocidos. La geometría geológica de la zona se ha explorado en el Capítulo III, sirviendo de base para las actividades desarrolladas en el presente capítulo.

Entre estos niveles permeables existen formaciones de permeabilidad media-baja a baja, como las del Cretácico Inferior, de carácter detrítico y con conglomerados, areniscas y lutitas, que forman parte de las facies Utrillas y se extienden entre los niveles Jurásico y Cretácico Superior. Por su parte, los materiales arcillosos del Keuper, que se extienden fundamentalmente bajo el Cuaternario y puntualmente bajo los acuíferos carbonatados del Mesozoico, se han considerado de muy baja permeabilidad.

Finalmente, el Paleozoico, constituido por pizarras y cuarcitas, se ha considerado como el yacente impermeable de todo el conjunto. La estructura geológica está definida por una serie de cabalgamientos, en los que el Keuper es el nivel de despegue, lo que le confiere un notable papel como barrera hidrogeológica en algunos sectores.

Para la modelización, se ha construido una malla de modelización rectangular, con celdas de 250 m x 250 m (171 filas x 88 columnas), que ocupa la mayor parte de la cuenca endorreica de Gallocanta, y parte de las cuencas vecinas del Piedra-Ortiz y Jiloca (Figura 4.1). El modelo es tridimensional, compuesto por ocho capas que representan las unidades cartográficas descritas en el capítulo III. Por su escasa entidad, irrepresentable a la escala del modelo, el Buntsandstein se adhirió al Muschelkalk conformando una única unidad.

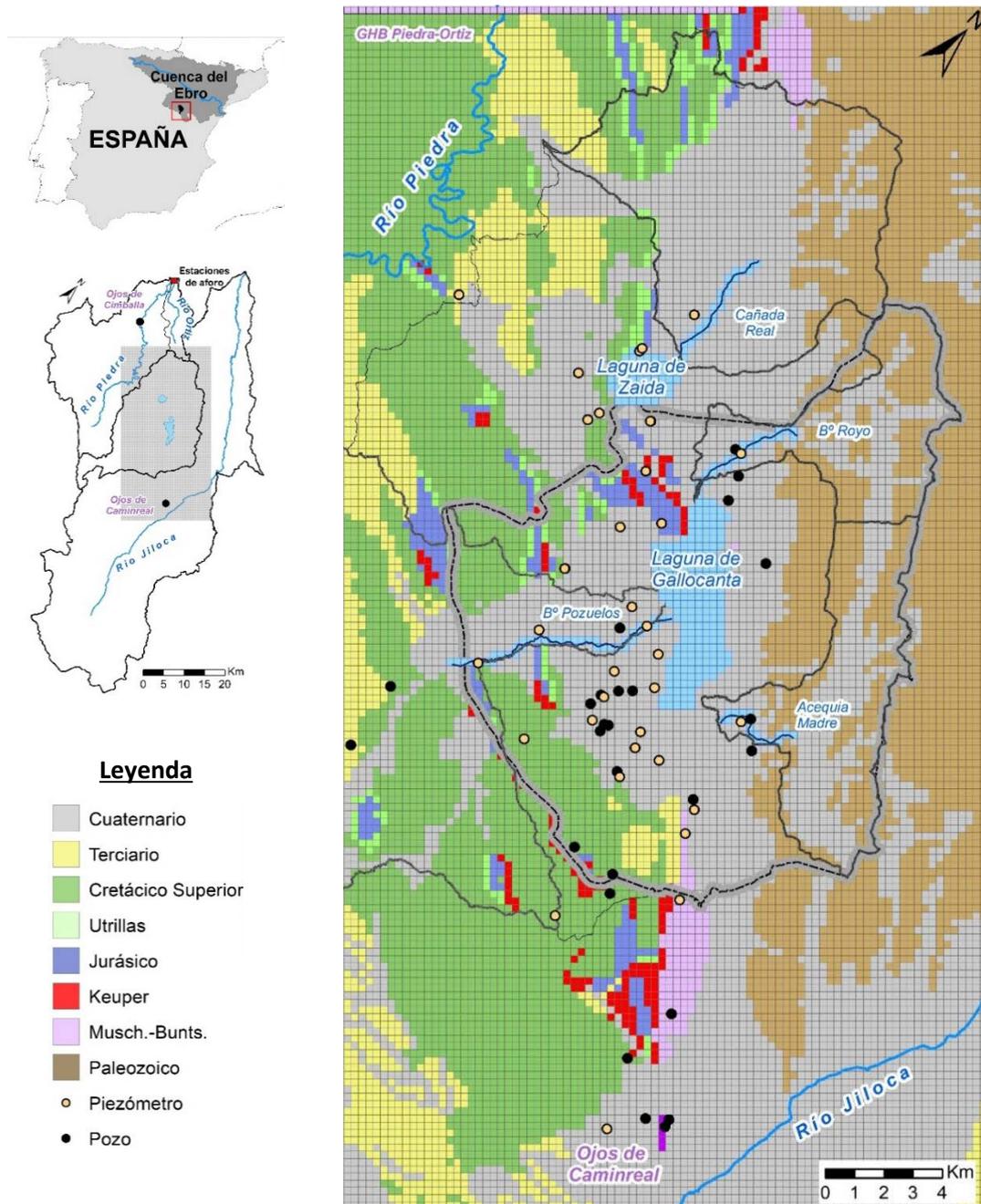


Figura 4.1. Localización del ámbito de modelización y discretización del modelo.

De esta forma, se han utilizado una serie de módulos para simular las entradas y las salidas en el sistema de Gallocanta (Figura 4.2). Se ha implementado la recarga en el modelo (Módulo RCH) considerando un reparto espacial en función de los parámetros hidrodinámicos de los materiales aflorantes. La infiltración sobre afloramientos calcáreos del Jurásico (permeabilidad alta) y Cretácico Superior (permeabilidad media) se ha asignado tomando los valores propuestos en CHE (2013), de 0,496 mm/día y 0,225 mm/día respectivamente, calculados mediante un balance hidrometeorológico que fue calibrado a partir de datos piezométricos en puntos de la red de control que monitorizan estos acuíferos.

Para los acuíferos detríticos se han empleado las estimaciones realizadas en CHE (2003), con valores de 0,0411 mm/día para el cuaternario y 0,0274 mm/día para Terciario y facies Utrillas. De este mismo estudio se obtuvo la recarga del Muschelkalk (0,093 mm/día), mientras que, para el Keuper y el Paleozoico, se consideró una recarga nula.

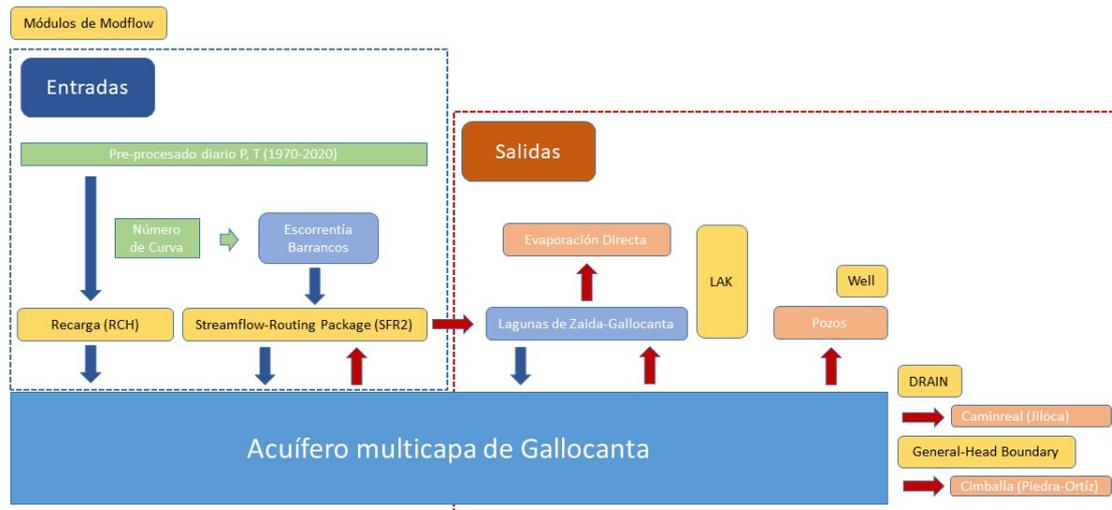


Figura 4.2. Modelo conceptual y su implementación en FREEWAT.

Una segunda entrada considerada en la modelización hace referencia a las entradas a las lagunas a través de precipitación directa (1 mm/día; AEMET 1970-2020), mientras que las salidas de las mismas mediante evaporación en lámina libre se establecen en 5 mm/día, estimada por CHE (2003).

Adicionalmente, en las lagunas desembocan barrancos aportando su caudal. Para la laguna de Gallocanta se han considerado los barrancos de el Royo, la Acequia Madre y la Rambla de Pozuelos, mientras que hasta la Zaida llegan barrancos que, con un sistema de años alternos, derivan artificialmente su agua hacia Gallocanta a través de la Cañada Real, pero que, al ser un modelo estacionario, se consideró su modelización natural con destino final en la Zaida.

La escurrentía superficial de estos barrancos se ha estimado mediante el método del Número de Curva (SCS, 1972). Este se basa en la estimación directa de la escurrentía superficial generada por un evento de lluvia a partir de las características del suelo, de su uso y de su cubierta vegetal. Así cada sistema suelo-vegetación tiene una respuesta frente a la infiltración que se identifica por un parámetro único. Esta toma valores comprendidos entre 0 (escurrentía mínima) y 100 (escurrentía máxima) que ha sido evaluado a partir de la cobertura de usos de suelo Corine 2018, según la metodología descrita en CEDEX (2003).

La escorrentía obtenida (Tabla 4.1) fue contrastada con los caudales medidos algunos años en estaciones de aforo existentes en los barrancos de El Royo y la Acequia Madre.

Tabla 4.1. Superficie, Precipitación, Evapotranspiración Potencial (ETP), Número de Curva (NC) y escorrentía obtenida para los principales barrancos en régimen estacionario.

Barranco	Superficie	Precipitación ⁽¹⁾	ETP ⁽²⁾	NC	Escorrentía
	km ²	mm/año	mm/año	---	m ³ /d
La Cañada Real	101	454	832	64	620
El Royo	31	499	832	80	1674
Acequia Madre	39	425	824	74	553
Rambla Pozuelos	152	376	825	62	177

⁽¹⁾ Media periodo 1970/2020 obtenida de red de estaciones de AEMET.

⁽²⁾ Método Hargreaves (Hargreaves y Samani, 1985).

Dado que a través del lecho de los barrancos también puede haber un intercambio hídrico con los acuíferos, para su modelización se ha empleado el módulo Direct Runoff Package (SFR2), que permite realizar un balance detectando tramos ganadores o perdedores en relación con los acuíferos. La escorrentía no infiltrada de los barrancos se dirige hacia las lagunas de la Zaida (Cañada Real) y Gallocanta (Barrancos de el Royo, Acequia Madre y Rambla de Pozuelos).

Respecto a las salidas hidráulicas del modelo, se incluyeron las captaciones de agua (Modulo Well). Para simplificar la modelización de los 99 pozos inventariados por CHE se tuvieron en cuenta 29 de ellos, que representaron el 80% de las extracciones estimadas a partir de los volúmenes de concesión.

Además de la recarga y las extracciones del sistema mediante captaciones, el modelo considera la interacción de los acuíferos con las lagunas de Gallocanta y de la Zaida (Modulo LAK), realizando un balance entre las entradas y salidas a dichas las lagunas. Este módulo considera las posibles transferencias subterráneas de agua entre las lagunas y los acuíferos.

Para ser coherentes con el modelo conceptual basado en estudios precedentes, la posible salida de agua subterránea hacia la cuenca del Jiloca, identificadas en los Ojos de Caminreal, se han simulado con el módulo DRAIN, implementando una elevación del dren que se corresponde con la cota de los manantiales (Figura 4.1.).

Una de las salidas más importantes considerada en la modelización es la transferencia subterránea hacia los ríos Piedra-Ortiz, que se generan en su mayor parte en los afloramientos jurásicos y cretácicos de la cabecera de estos ríos y se drenan principalmente en los Ojos de Cimballa, que se encuentran fuera del ámbito de la modelización (Figura 4.1).

Para la simulación de esta transferencia se ha implementado el paquete General Head Boundary (GHB) constituyendo un elemento clave en la calibración del modelo. Así pues, se estimaron los caudales base de los ríos Piedra en Nuévalos y Ortiz (Estaciones de Aforo 9008 y 9129; www.chebro.es) mediante el programa Part, integrado en el USGS GW Toolbox (Barlow *et al.*, 2014).

Se ha estimado que un 93 % de la aportación media de estos ríos es subterránea. Suponiendo que la contribución es proporcional a sus áreas de recarga, entre 5 y 8 hm³/año podrían proceder del ámbito del modelo. Por ello se han acotado los drenajes subterráneos en función de la relación entre el área de recarga total de estas cuencas y el área de recarga en el ámbito de la modelización. Adicionalmente a este dato, para calibrar el modelo se utilizaron 31 piezómetros (Head Observation Package) cuyos registros medios del periodo 1979-2020 (www.chebro.es) fueron comparados estadísticamente con los resultados obtenidos por el modelo.

Durante el proceso de calibración se detectaron discrepancias importantes en los piezómetros del jurásico cercanos a la laguna de la Zaida, lo cual sugiere la existencia de otro accidente geológico en profundidad (posiblemente un cabalgamiento ciego despegado a nivel del Keuper), que condiciona el funcionamiento hidrogeológico parcialmente independizando del sector norte en función del estado de llenado de los niveles del Jurásico. Este accidente, pendiente de confirmar por nuevos estudios de prospección geológica, fue simulado hidrogeológicamente formando una barrera de permeabilidad reducida en el Jurásico de la zona.

Una vez validado el modelo, se han realizado simulaciones en régimen estacionario sin captaciones de agua subterránea (estado natural), y otras simulaciones con un descenso del 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa a las lagunas, como una primera aproximación al posible efecto del Cambio Climático, tal y como se prevé en el entorno del Mediterráneo (Saadi *et al.*, 2015; MedEEC, 2019).

3. Resultados y Discusión

3.1 Validación del modelo

El modelo arrojó una transferencia de agua desde su ámbito a las cuencas del Piedra-Ortiz de $6,72 \text{ hm}^3/\text{año}$ que es un valor del orden estimado a partir del caudal base de estos ríos y su proporción a las áreas de recarga (entre 5 y $8 \text{ hm}^3/\text{año}$).

El cálculo del índice Nash-Sutcliffe Efficiency con los valores calculados y observados en 31 piezómetros otorga un valor de 0,8 que según Moriasi *et al.* (2007) supone un buen ajuste. Los niveles piezométricos del acuífero cuaternario varían en un limitado rango de cota con pequeñas diferencias entre valores observados y calculados (Figura 4.3).

Las cotas piezométricas del Cretácico Superior, Jurásico e incluso Muschelkalk fueron bien simuladas distribuyéndose a lo largo de la línea 1:1 con valores tanto por encima como por debajo de ella. De la regresión entre valores observados y calculados por el modelo se desprende que existe una relación estadísticamente significativa ($p < 0,05$). El estadístico R^2 indica que el modelo es capaz de explicar el 81 % de la variabilidad de los valores observados.

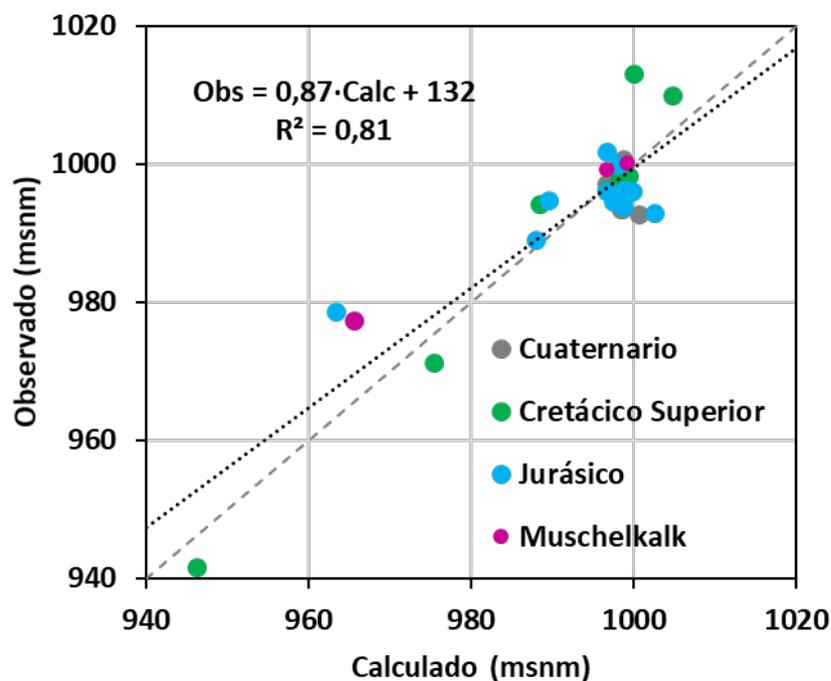


Figura 4.3. Valores piezométricos calculados y observados. La línea de puntos gris indica la recta 1:1.

3.2. Análisis de las piezometrías.

El mapa de isopiezas del acuífero jurásico obtenido en régimen estacionario dibuja una divisoria de aguas al oeste de la laguna de Gallocanta, cerca del barranco de Pozuelos, lo que indica que desde ella el flujo se mueve por un lado hacia el NO, dirección al sistema Piedra-Ortiz y por el otro hacia el SE, dirección a los Ojos de Caminreal (Figura 4.4). El cabalgamiento deducido en el entorno de la Zaida rompe la continuidad en la dirección del flujo y el gradiente hidráulico.

Respecto al acuífero cretácico, el patrón es muy similar, con la divisoria de aguas prácticamente coincidente con la del Jurásico, lo que parece indicar una posible conexión entre los dos acuíferos. Para el acuífero cretácico, el efecto del cabalgamiento ya no es tan manifiesto y se detecta un flujo subterráneo marginal en dirección a la laguna de Gallocanta, canalizado a través de los recubrimientos cuaternarios.

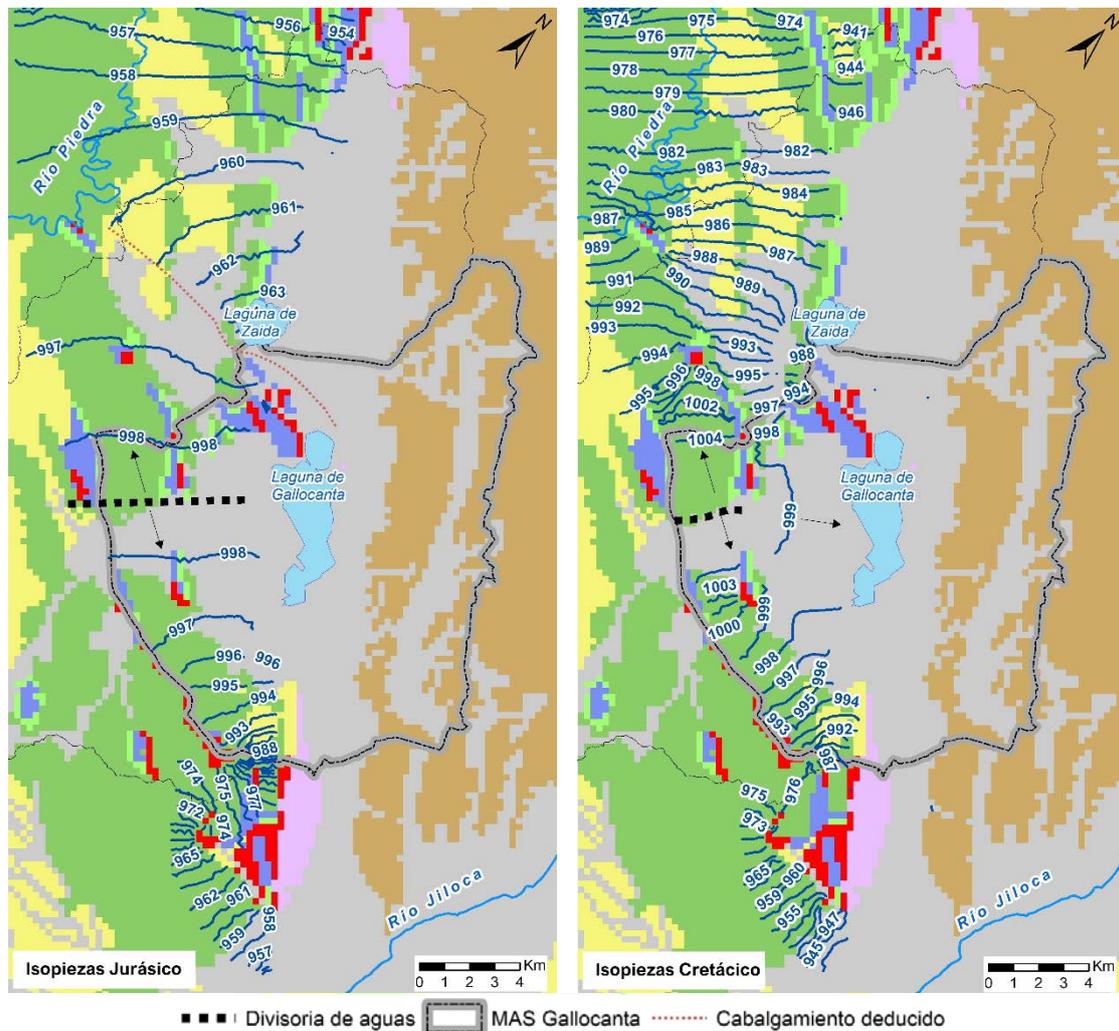


Figura 4.4. Mapa de isopiezas para unidades hidroestratigráficas del Jurásico y Cretácico Superior.

En ambos casos, la divisoria de aguas está desplazada unos 2,5 km al sur del límite considerado para la definición de la MAS de Gallocanta. Se trata realmente de un amplio sector en el que la piezometría del acuífero jurásico, y especialmente en el acuífero cretácico, definen un tramo de unos 5,5 km de longitud en dirección NO-SE con un gradiente piezométrico muy bajo ($< 0,02 \%$). Esta disposición piezométrica en forma de domo con un amplio ápice de muy bajo gradiente es el ámbito previsible de divagación de la divisoria hidrogeológica entre los flujos NO-SE.

Finalmente, la piezometría del Cuaternario perilagunar está en relación directa con el nivel de llenado de la laguna de Gallocanta, y su disposición temporal está fuertemente condicionada por el carácter estacional de la misma. Por tanto, los procesos de evaporación en lámina libre sobre la laguna y de evapotranspiración capilar que tienen lugar en su entorno, o en el propio vaso, cuando su nivel de llenado es muy bajo, tienen una marcada impronta estacional que no es tratable en régimen estacionario.

En el esquema hidrogeológico regional, los flujos hacia la laguna son relativamente pequeños, si bien son de gran importancia para el sostén del ecosistema asociado a la misma. Estos flujos deberán ser tratados específicamente en la modelización en régimen transitorio. Además, el acuífero Muschelkalk es un acuífero profundo en su mayor parte, del que se dispone poca información hidrogeológica. En superficie sólo se dispone de información en la estrecha banda de afloramiento adosada a las sierras paleozoicas.

3.3. Balance hídrico.

La cuenca endorreica de Gallocanta incluida en el ámbito de la modelización contabiliza una recarga de agua de $5,74 \text{ hm}^3/\text{año}$, de los cuales $0,89 \text{ hm}^3/\text{año}$ (15,5 % de la recarga) se han estimado que salen de los sistemas acuíferos por las captaciones de pozos, fundamentalmente para regadío, abastecimiento de ganado y abastecimiento urbano.

El 70 % de la recarga ($4,05 \text{ hm}^3/\text{año}$) se trasvasarían al sistema Piedra-Ortiz, y el 20 % ($1,19 \text{ hm}^3/\text{año}$) a la cuenca del Jiloca (Figura 4.5), existiendo una discrepancia del 6,5 % más de salidas que de entradas obtenidas por el modelo. En relación a la conexión entre los barrancos y los acuíferos, el modelo ha cuantificado las entradas por infiltración de los barrancos a la cuenca de Gallocanta en $0,02 \text{ hm}^3/\text{año}$, mismo valor que el drenaje de los acuíferos por esos mismos barrancos, con lo que el balance neto es nulo.

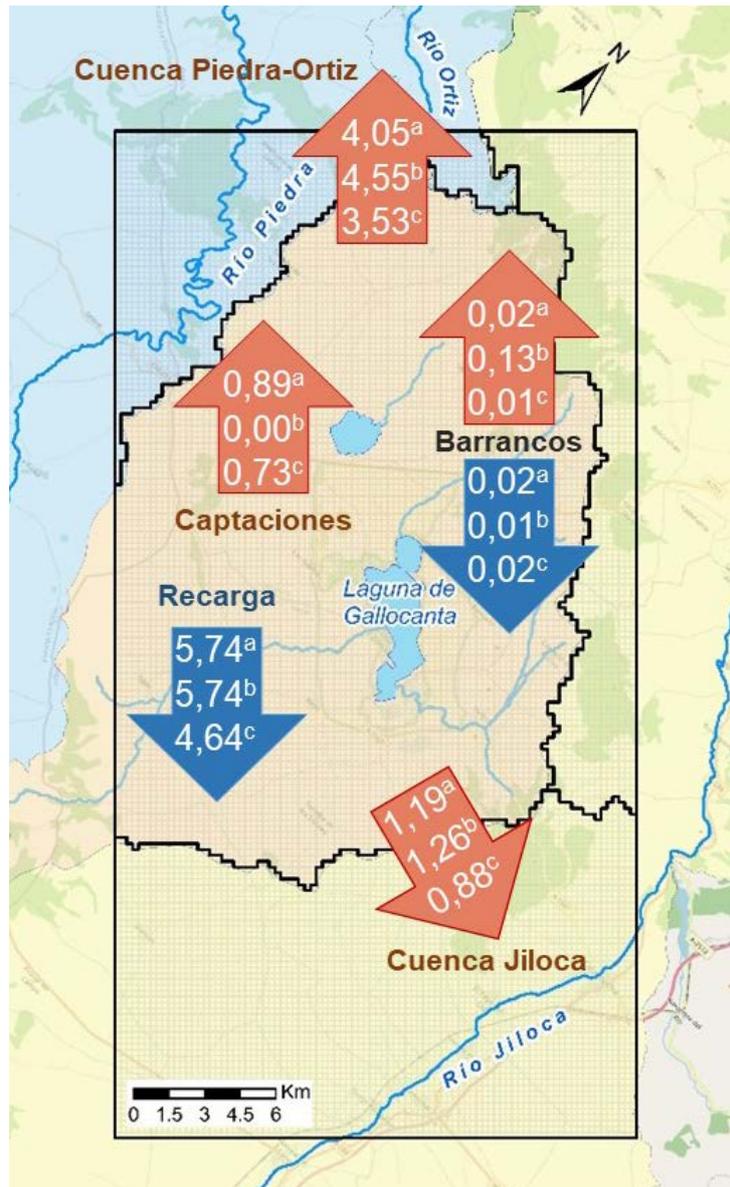


Figura 4.5. Recarga, captaciones, intercambio con los barrancos y transferencia de agua subterránea ($\text{hm}^3/\text{año}$) entre la cuenca endorreica de Gallocanta incluida en el modelo y las cuencas vecinas del Piedra-Ortiz y Jiloca para el a) escenario actual, b) escenario sin captaciones y c) escenario con reducción de un 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa. Las flechas azules indican los procesos de entrada de agua al sistema, mientras que las flechas naranjas indican los procesos de salidas de agua del sistema.

Los resultados de transferencia de agua entre las cuencas son sensiblemente inferiores a los estimados en el PIAS (IGME, 1981), que fueron 15 y 8 $\text{hm}^3/\text{año}$ hacia Jiloca y Piedra-Ortiz, respectivamente. Posteriormente, en el caso del Jiloca se redujeron a 7 $\text{hm}^3/\text{año}$ en DGOH y CHE (1990), lo que supone un valor mucho más cercano al cuantificado por el presente modelo. Por su parte, el modelo precedente (CHE, 2003) no consideró transferencia de agua a las cuencas vecinas ya que su ámbito de modelización se centró al entorno más próximo a la laguna de Gallocanta.

El hecho de que las salidas hacia el Piedra-Ortiz sean superiores a las salidas hacia el Jiloca se basa en la disposición de los materiales jurásicos al norte de la laguna de Gallocanta, y a la presencia de los materiales impermeables del Keuper. Si bien estos materiales no llegan a aislar la conexión hidráulica entre el entorno de la laguna de la Zaida y los alrededores de la laguna de Gallocanta, sí dificultan el flujo hasta el punto de que los piezómetros al norte de dicha laguna presentan niveles más bajos y un comportamiento diferente. Esta característica ya fue observada por CHE (2003) en su modelización, considerándose entonces esta conexión como un límite móvil, que oscila y varía su posición en función del nivel piezométrico.

En el caso de las descargas subterráneas hacia el Jiloca, hay que tener en cuenta que el accidente de Caminreal desempeña un papel hidrológico regional clave como barrera negativa. Los Ojos de Caminreal son una zona de surgencias donde confluyen los aportes de acuíferos mesozoicos del valle del Jiloca con los aportes procedentes de Gallocanta, que según el modelo supondrían un 17 % de los 7 hm³/año estimados para el manantial en DGOH y CHE (1990).

En cuanto al balance en las lagunas (Tabla 4.2), al margen de la precipitación directa y la escorrentía, el modelo cuantifica un pequeño aporte de agua subterránea (0,02 Hm³/año) que apenas supone un 1,4 % de las entradas a la laguna de Gallocanta.

Tabla 4.2. Balance hídrico en las lagunas de Gallocanta y La Zaida para a) escenario actual, b) escenario sin captaciones y c) escenario con reducción del 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa.

Componente		Escenario	Gallocanta	Zaida
E-ENTRADAS (hm ³ /año)	Precipitación	a	0,29	0,05
		b	0,34	0,05
		c	0,25	0,04
	Escorrentía	a	1,15	0,22
		b	1,27	0,22
		c	0,87	0,17
	Flujo Subterráneo	a	0,02	0,00
		b	0,09	0,00
		c	0,03	0,00
S-SALIDAS (hm ³ /año)	Evaporación	a	1,47	0,23
		b	1,72	0,23
		c	1,55	0,22
	Flujo Subterráneo	a	0,00	0,07
		b	0,00	0,06
		c	0,00	0,07
Discrepancia=200·[(E-S)/(E+S)]		a	-0,7	-10,2
		b	-1,2	-7,1
		c	-30,1	-32,8

En cambio, la laguna de la Zaida no recibe aportes subterráneos si no que se evacúa agua a través de los acuíferos suponiendo un 23 % de las salidas totales. El modelo otorga un volumen a las lagunas de Gallocanta y Zaida de 0,58 y 0,07 hm³/año, respectivamente.

En relación a los escenarios simulados para evaluar posibles situaciones futuras en la gestión del agua, y contextos ambientales asociados al Cambio Climático, el escenario *b* simula el funcionamiento hidrogeológico sin bombeos en los pozos (Tabla 4.2). En este escenario no solo aumenta las salidas hacia el Piedra-Ortiz (4,55 hm³/año) y hacia el Jiloca (1,26 hm³/año), sino que el balance entre infiltración y drenaje de los barrancos es ganador (0,12 hm³/año) aportando más agua por escorrentía, particularmente a la laguna de Gallocanta (1,27 hm³/año).

Adicionalmente a la llegada de una mayor escorrentía a la laguna de Gallocanta, la ausencia de captaciones conlleva también un mayor flujo subterráneo entrante (0,06 hm³/año) lo que el modelo cuantifica en un mayor volumen de agua en la laguna (0,72 hm³/año) que implica un incremento en la superficie inundada y con ello de la precipitación directa (0,34 hm³/año) y evaporación en lámina libre (1,72 hm³/año).

Como contraposición, el escenario *c*, que simula el descenso de un 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa, provocaría un descenso del 13 % y 16 % en las transferencias de agua hacia el Piedra-Ortiz y Jiloca, respectivamente (Figura 4.5), a pesar de que las extracciones de las captaciones disminuyen un 18 % debido a que algunos pozos quedan secos. La infiltración de los barrancos sigue siendo la misma, si bien el drenaje del acuífero por ellos se reduce a la mitad como consecuencia del descenso del nivel piezométrico. En este último escenario las lagunas se ven especialmente afectadas por la disminución de sus aportes a través de las escorrentías de los barrancos (Tabla 4.2).

La incertidumbre del modelo en este último escenario es mayor, debido fundamentalmente al aumento de la incertidumbre en la estimación de la evaporación en lámina libre. En ello incide la relación entre el volumen y la superficie de agua de las lagunas, que deberá ser abordado con una mayor definición geométrica mediante el refinamiento de la discretización espacial de las celdas que representan las lagunas. Otro factor en el que se necesita mayor conocimiento es la relación entre la tasa de evaporación y la salinidad de la laguna en condiciones de muy baja aportación. Estos factores serán tenidos en cuenta en la modelización en régimen transitorio.

4. Conclusiones

Una vez calibrado el modelo, se ha validado aceptablemente con unas salidas hacia el sistema Piedra-Ortiz acordes a las estimaciones de los aportes deducidos de caudal base de estos ríos, y hacia el Jiloca acordes con el caudal de los manantiales de Caminreal. Adicionalmente, los niveles medios observados en 31 piezómetros fueron replicados razonablemente por el modelo, si bien, se simuló un accidente geológico en el Jurásico cercano a la laguna de la Zaida que sería necesario confirmar con prospecciones geológicas.

A diferencia de modelos anteriores de Gallocanta, el presente trabajo posibilita que las divisorias de aguas sean móviles. En régimen estacionario esta divisoria es prácticamente coincidente para el acuífero jurásico y cretácico apuntando hacia una conexión entre ambos.

Así pues, salvo un pequeño flujo del acuífero cretácico que se dirige a la laguna de Gallocanta, el resto del flujo subterráneo de los acuíferos cretácico y jurásico se dirige desde la divisoria de aguas en el entorno de la rambla de Pozuelos hacia las vecinas cuencas del Piedra-Ortiz y Jiloca. El modelo cuantifica esta transferencia de agua en régimen estacionario en 4,05 y 1,19 Hm³/año, respectivamente, lo que puede implicar una transferencia significativa también en contaminantes agrarios desde la Zona Vulnerable a la Contaminación por Nitratos de Gallocanta (Gobierno de Aragón, 2021).

Por otra parte, la no coincidencia de la divisoria de aguas con los límites de la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta invita también a hacer una reflexión sobre su diseño y toda la normativa legislada a partir de ella.

Las pequeñas entradas de agua subterránea a la laguna de Gallocanta (1,4 % de las entradas) demuestran su dependencia de las escorrentías superficiales a la vez que justifican la escasa concentración de nitrato que presentan sus aguas. De lo contrario, las aguas de la laguna podrían tener un grave problema ambiental, pues no presenta salidas a través de los acuíferos, siendo su única salida la evaporación.

Esto provoca una progresiva salinización y una nula tasa de renovación. Como contrapunto, un 23 % del agua de la Zaida se evacúa subterráneamente lo que le confiere ser una laguna de agua dulce que posibilita ser cultivada en años alternos.

El modelo estacionario actual, más enfocado al estudio regional, no ha permitido analizar con detalle la relación entre el acuífero cuaternario y la laguna de Gallocanta debido al marcado carácter estacional de la relación entre ambos sólo se puede abordar en régimen transitorio. No obstante, el Cuaternario puede jugar un papel de conexión de los acuíferos subyacentes con la laguna de Gallocanta, que como se ha cuantificado, no representa volúmenes importantes dentro del esquema regional.

Por su parte, la simulación de la ausencia de captaciones conlleva, en régimen estacionario, incrementos en las transferencias a las cuencas vecinas (12 % para Piedra-Ortiz y 6 % para el Jiloca), así como una mayor llegada de agua, tanto superficial como subterránea, a la laguna de Gallocanta, que aumentaría su extensión un 18 %.

En contraposición, la simulación de un descenso del 20 % en la recarga, escorrentía y precipitación directa, implica descensos en las transferencias a las cuencas vecinas del 13 % para el sistema Piedra-Ortiz y del 16 % para la cuenca del Jiloca), así como una menor llegada de agua a las lagunas.

Por lo tanto, una vez construido un modelo conceptual robusto, validado en régimen estacionario, este debe ser el soporte hacia la ejecución de un modelo en régimen transitorio que permita simular escenarios de naturalización del sistema, gestión sostenible y Cambio Climático, tanto para los recursos hídricos como para potenciales contaminantes de la zona, especialmente el nitrato.

Referencias

- Anderson, M., Woessner, W. W., & Hunt, R. (2015). *Applied Groundwater Modeling, Second Edition: Simulation of Flow and Advective Transport*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-091638-5.00001-8>
- Barlow, P.M., Cunningham, W.L., Zhai, T., & Gray, M. 2014. U.S. *Geological Survey Groundwater Toolbox, a graphical and mapping interface for analysis of hydrologic data (version 1.0)—User guide for estimation of base flow, runoff, and groundwater recharge from streamflow data: U.S. Geological Survey Techniques and Methods*. <http://dx.doi.org/10.3133/tm3B10>.
- Bittner, D., Rychlik, A., Klöffel, T., Leuteritz, A., Disse, M., & Chiogna, G. (2020). A GIS-based model for simulating the hydrological effects of land use changes on karst systems – The integration of the LuKARS model into FREEWAT. *Environmental Modelling and Software*, 127(Noviembre 2019). <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2020.104682>
- CEDEX (2003). *Análisis de nuevas fuentes de datos para la estimación del parámetro número de curva: perfiles de suelos y teledetección, C-48*. Ministerio de Fomento.
- CHE (2003). *Establecimiento de las normas de explotación de la Unidad Hidrogeológica “Gallocanta” y delimitación de los perímetros de protección de la laguna*. Zaragoza.
- CHE (2013) *Plan hidrológico de la cuenca del Ebro (2010-2015). Anejo II Inventario de recursos hídricos*.
- Chiogna, G., Marcolini, G., Liu, W., Pérez Ciria, T., & Tuo, Y., 2018. Coupling hydrological modeling and support vector regression to model hydropeaking in alpine catchments. *Science of the Total Environment*. 633, 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.162>
- Dadaser-Celik, F., & Celik, M. (2017). Modelling surface water-groundwater interactions at the Palas Basin (Turkey) using FREEWAT. *Acque Sotteranee - Italian Journal of Groundwater*, 6(3), 53–60. <https://doi.org/10.7343/as-2017-288>
- De Filippis, G., Borsi, I., Foglia, L., Cannata, M., Velasco Mansilla, V., Vasquez-Suñe, E., ... Rossetto, R. (2017a). Software tools for sustainable water resources management: the GIS-integrated FREEWAT platform. *Rendiconti*

Online Della Società Geologica Italiana, 42, 59–61.
<https://doi.org/10.3301/ROL.2017.14>

De Schepper, G., Therrien, R., Refsgaard, J. C., & Hansen, A. L. (2014). Simulating coupled surface and subsurface water flow in a tile-drained agricultural catchment. *Journal of Hydrology*, 521, 374–388.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.035>

DGOH y CHE (1990). *Estudio de los recursos hidráulicos de los acuíferos relacionados con la provincial de Zaragoza*.

Doherty, J. (2015). *Calibration and Uncertainty Analysis for Complex Environmental Models*. Brisbane: Watermark Numerical Computing.
<https://doi.org/10.1111/gwat.12360>

Ferguson, G., & Woodbury, A. D. (2004). Subsurface heat flow in an urban environment. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 109(B2), 1–9.
<https://doi.org/10.1029/2003jb002715>

Gao, S., Zhu, Y., & Yan, K. (2018). Simulation and Prediction of Groundwater Pollution based on Modflow Model in a Certain Landfill. En *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 189,1–7.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/189/2/022030>

Gracia, F. J., Gutiérrez, F., & Gutiérrez, M. (1999). Evolución geomorfológica del polje de Gallocanta (Cordillera Ibérica). *Revista de La Sociedad Geológica de España*, 12 (3-4), 351-368.

Grodzynski, M., & Svidzinska, D. (2017). Modelling the impact of rural land use scenarios on water management: a FREEWAT approach to the Bakumivka catchment case study, Ukraine. *Acque Sotteranee - Italian Journal of Groundwater*, 6(3), 39–50. <https://doi.org/10.7343/as-2017-291>

Gobierno de Aragón (2021): ORDEN AGM/83/2021, de 15 de febrero, por la que se designan y modifican las Zonas Vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes agrarias en la Comunidad Autónoma de Aragón y por la que se aprueba el V Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables de Aragón

Gunawardhana, L. N., Kazama, S., & Al-Rawas, G. A. (2015). Simulating thermal pollution caused by a hypothetical groundwater heat pump system under

- different climate, operation and hydrogeological conditions. *Geothermal Energy*, 3(1), 1–15. <https://doi.org/10.1186/s40517-015-0037-1>
- Hargreaves, G.H y Samani, Z.A. (1985): Reference crop evapotranspiration from temperature. *Applied Engineering in Agriculture*, 1, 96–99.
- Hartmann, A., Lange, J., Weiler, M., Arbel, Y., & Greenbaum, N., 2012. A new approach to model the spatial and temporal variability of recharge to karst aquifers. *Hydrological Earth System Science*, 16 (7), 2219–2231.
- IGME (1981). *Estudio hidrogeológico del Sistema Acuífero nº 57, Mesozoico de Monreal-Gallocanta*.
- Kaddoura, M. F., Chosa, M., Bhalekar, P., & Wright, N. C. (2021). Mathematical modeling of a modular convection-enhanced evaporation system. *Desalination*, 510, 115057. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115057>
- Kallioras, A., Pliakas, F., & Diamantis, I. (2010). Simulation of groundwater flow in a sedimentary aquifer system subjected to overexploitation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 211(1–4), 177–201. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0291-6>
- Kuhn, N. J., Baumhauer, R., & Schütt, B. (2011). Managing the impact of climate change on the hydrology of the Gallocanta Basin, NE-Spain. *Journal of Environmental Management*, 92(2), 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.023>
- Luna, E., Castañeda, C., Gracia, F. J., & Rodríguez-Ochoa, R. (2016). Late Quaternary pedogenesis of lacustrine terraces in Gallocanta Lake, NE Spain. *Catena*, 147, 372–385. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.07.046>
- MedECC (2019). Risk associated to climate and environmental changes in the Mediterranean Region. A preliminary assessment by the MedECC Network. Science-policy interface-2019.
- Moriasi, D.N., Arnold, J. G., Van Liew, M.W., Binger, R.L., Harmel, R.D., & Veith, T.L. 2007. *Model Evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations*. American Society of Agricultural and Biological Engineers

- Perdikaki, M., Pouliaris, C., Borsi, I., Rossetto, R., & Kallioras, A. (2017). Management of coastal hydrosystems through the application of free and open source software tool FREEWAT. *European Water*, 57, 383–388.
- Pérez-Indoval, R., Rodrigo-Illarri, J., Cassiraga, E., & Rodrigo-Clavero, M. E. (2021). Numerical modeling of groundwater pollution by chlorpyrifos, bromacil and terbuthylazine. Application to the buñol-cheeste aquifer (Spain). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(7). <https://doi.org/10.3390/ijerph18073511>
- Pérez, A., Luzón, A., Roc, A. C., Soria, A. R., Mayayo, M. J., & Sánchez, J. A. (2002). Sedimentary facies distribution and genesis of a recent carbonate-rich saline lake: Gallocanta Lake, Iberian Chain, NE Spain. *Sedimentary Geology*, 148(1–2), 185–202. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00217-2)
- Rossetto, R., Borsi, I., & Foglia, L. (2015). FREEWAT: FREE and open source software tools for WATER resource management. *Rendiconti Online Societa Geologica Italiana*, 35(Junio), 252–255. <https://doi.org/10.3301/ROL.2015.113>
- Rossetto, R., De Filippis, G., Triana, F., Ghetta, M., Borsi, I., & Schmid, W. (2019). Software tools for management of conjunctive use of surface- and groundwater in the rural environment: integration of the Farm Process and the Crop Growth Module in the FREEWAT platform. *Agricultural Water Management*, 223(Agosto), 105717. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2019.105717>
- Saadi, S., Todorovic, M., Tanasijevic, L., Pereira, L.S., Pizzigalli, C., & Lionello, P. (2015). Climate change and Mediterranean agriculture: Impact on winter wheat and tomato crop evapotranspiration, irrigation requirements and yield. *Agricultural Water Management*, 147, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.05.008>
- Schütt, B. (1998). Reconstruction of Holocene paleoenvironments in the endorheic basin of Laguna de Gallocanta, Central Spain by investigation of mineralogical and geochemical characters from lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology*, 20(3), 217–234. <https://doi.org/10.1023/A:1007924000636>
- SG DGOH (1988a). *Delimitación de la Unidades Hidrogeológicas del territorio peninsular e islas Baleares y síntesis de sus características.*

SG DGOH (1988b). *Estudio geofísico realizado en el área de Gallocanta (Zaragoza)*.

Servicio Geológico de Obras Públicas - SGOP (1995). *Sobre los sondeos de reconocimiento y piezométricos construidos en la Cuenca Alta del río Jiloca (Teruel)*.

Soil Conservation Service SCS (1972): *National Engineering Handbook, Section 4. Hydrology*, US Department of Agriculture.

Su, Y., Yang, F., Chen, Y., Zhang, P., & Zhang, X. (2021). Optimization of groundwater exploitation in an irrigation area in the arid upper peacock river, nw china: Implications for sustainable agriculture and ecology. *Sustainability (Switzerland)*, 13(16). <https://doi.org/10.3390/su13168903>

van der Gun, J. (2012). Groundwater and global change: trends, opportunities and challenges. United Nations World Water Assessment Programme. <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002154/215496e.pdf>

V. EVOLUTION AND TRENDS IN GROUNDWATER QUALITY

PAPER I

Orellana-Macías, J. M., Merchán, D., & Causapé, J. (2020). Evolution and assessment of a nitrate vulnerable zone over 20 years: Gallocanta groundwater body (Spain). *Hydrogeology Journal*, 28(6), 2207–2221. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02184-0>

Impact factor: 3.178

Quartile and category: 36/98 (Water Resources)

J.M. Orellana-Macías was involved in the planning of the study, performed the statistical analysis, data interpretation and writing, with assistance from all co-authors



REPORT



Evolution and assessment of a nitrate vulnerable zone over 20 years: Gallocanta groundwater body (Spain)

J. M. Orellana-Macías^{1,2} · D. Merchán³ · J. Causapé¹ Received: 7 October 2019 / Accepted: 10 May 2020 / Published online: 27 May 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

Nitrate pollution from agricultural sources is one of the biggest issues facing groundwater management in the European Union (EU). During the last three decades, tens of nitrate vulnerable zones (NVZ) have been designated across the EU, aiming to make the problem more manageable. The Gallocanta Groundwater Body in NE Spain was declared as an NVZ in 1997, and after more than 20 years, significant improvements in water quality were expected to be observed. In the present study, the spatiotemporal trend of nitrate concentration within the Gallocanta NVZ in the last 38 years was assessed, and the effectiveness of the NVZ implementation was tested. Data from the official Ebro Basin Confederation monitoring network from 1980 to 2018 were used, and the results showed an increasing but fluctuating trend in nitrate concentration since 1980. Although a slight improvement was detected after the NVZ designation in 1997, the low rate of improvement would take decades to reach desirable levels in most of the area. The lack of update and control of action programmes, the inappropriate NVZ delimitation, and the influence of natural factors seem to be the reasons for the failure of the nitrate reduction measures. Currently, nitrate pollution and groundwater management are a matter of concern for the EU, so given the recurring problems in water supply in the area and the nonfulfillment of the goal of good quality status, more demanding measures are needed to be implemented in the short term.

Keywords Contamination · Endorreism · Groundwater management · Nitrate · Spain

Introduction

Nitrate pollution in surface water and groundwater has been related to human activities in many countries across the world

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10040-020-02184-0>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ J. M. Orellana-Macías
jm.orellana@igme.esD. Merchán
eremad@hotmail.comJ. Causapé
j.causape@igme.es

- 1 Geological Survey of Spain—IGME, C/ Manuel Lasala 44 9B, 50006 Zaragoza, Spain
- 2 Department of Earth Sciences, University of Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain
- 3 Department of Engineering, IS-FOOD Institute (Innovation & Sustainable Development in Food Chain), Public University of Navarre, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona, Spain

(e.g. Kyllmar et al. 2005; Liu et al. 2005; Matzeu et al. 2017; Serio et al. 2018). Nitrate (NO_3^-) concentrations found naturally in groundwater are low, but there are increases in concentration, mainly associated with anthropogenic factors such as agricultural fertilizer application, animal farming, and industrial and urban wastewater discharges (Liu et al. 2005; Dubrovsky et al. 2010). Whereas animal farming and industrial or urban discharges are relatively easy to mitigate, since they usually originate from point sources, NO_3^- leaching from agricultural sources is considered a nonpoint source (Sutton et al. 2011) and is harder to control and prevent. NO_3^- arising from diffuse agricultural sources has been recognized as one of the main causes of groundwater degradation (Sutton et al. 2011; Wick et al. 2012; Zhang et al. 2019).

The higher NO_3^- requirements of crops and the rising surface area of cultivated land, along with pressure to produce food at affordable prices and the ease of application of nitrogen fertilizers, have led to an increase in NO_3^- use during the last several decades (Di and Cameron 2002; Worrall et al. 2009; Sutton et al. 2011; Basso et al. 2016). Over application of nitrogen fertilizers takes place both in irrigated and rainfed areas, and the main consequence is the leaching of surplus

nitrogen from agricultural land to aquifers and surface water due to the high mobility of NO_3^- (Billen et al. 2013; Merchán et al. 2015; Serio et al. 2018). The impact of leaching varies considerably with climate conditions, type of soil, lithology, depth of the vadose zone, irrigation/fertilizer management practices, land use, depth to the water table, and topography, among others (Di and Cameron 2002; Quemada et al. 2013; Arauzo 2017).

High levels of NO_3^- have a negative impact, e.g. the eutrophication of water bodies and the development of methemoglobinemia in infants (USEPA 2007). As a consequence, the quality of surface water and groundwater for human use has been protected by several countries. In the USA and Canada, the NO_3^- limit in drinking water is 45 mg L^{-1} (USEPA 1996; Health Canada 2013), whereas the recommendation of the World Health Organization is a threshold of 50 mg L^{-1} (WHO 2011). In the European Union (EU), the Nitrates Directive 91/676/EEC aims to protect water bodies against pollution caused by nitrate from agricultural sources, and set the threshold at 50 mg L^{-1} to declare water bodies as affected (EEC 1991). If concentrations are within the range of $25\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$, the water body can be considered at risk and protection measures should be taken (BOE 1996). The Nitrates Directive also established that the European states should identify and designate protected areas based on NO_3^- concentration levels. The so-called nitrate vulnerable zones (NVZ) are defined as areas of land that drain into polluted water or waters at risk of pollution and which contribute to the pollution of those waters (EEC 1991). In these areas, action programmes must be implemented to deal with the pollution. Instead of appointing specific areas, the member states can decide to include all their agricultural territory under action programmes, as has been done in countries such as Austria, Denmark, Germany, Ireland or The Netherlands. In addition, member states are also required to establish codes of good agricultural practice (CPAP) to be implemented by farmers on a voluntary basis, action programmes within NVZs on a compulsory basis, and to carry out control programmes every 4 years.

Despite the important legislative effort, several studies have called into doubt the efficiency of this procedure, due to the significant differences in the way that NVZs are designated in each country, the voluntary basis of the application of the CPAP, and the ambiguous interpretation of the action programmes (e.g. Worrall et al. 2009; Arauzo and Martínez-Bastida 2015; Richard et al. 2018). The European Commission (EC) itself questions the effectiveness of the NVZ declaration and its action programmes (EC 2010; 2018) since the criteria are not explicit, and in some countries the declared zone is limited to small areas around the monitoring stations, which leads to declaring isolated or fragmented areas that are not a representation of the affected water bodies. According to the reports submitted by the

member states to the EC, in 2015 the total area declared as NVZ in Europe increased by 12% with respect to 2012, reaching $2,175,861 \text{ km}^2$, or ca. 61% of the agricultural land (EC 2018).

Assessment of the efficiency of the NVZ implementation across Europe has been traditionally carried out by the EC, focusing on a country scale. In 2003 and 2009, the International MonNO3 workshops took place focusing on monitoring the effectiveness of the Nitrates Directive action programmes in different countries (Fraters et al. 2005, 2011). In addition, several studies have assessed the effectiveness of NVZ designation on the improvement of NO_3^- levels in water bodies at a catchment scale. For instance, Neal et al. (2006), Lord et al. (2007), and Worrall et al. (2009) analysed NO_3^- concentration in NVZs linked to surface water bodies in the UK, Rojek et al. (2017) compared NO_3^- trends in groundwater in NVZs and non-NVZs in Poland, and Arauzo and Valladolid (2011) and Arauzo and Martínez-Bastida (2015) observed a lack of defined criteria when designating NVZs in different catchments in Spain, which resulted in an inappropriate area designation and thus in the failure of the action programmes. On the other hand, others studies have focused on the farmers' and stakeholders' perspectives. Musacchio et al. (2019) analysed NO_3^- concentration trend in the River Po catchment in Italy and developed a "net-map" of actors in water governance. In Scotland (UK), MacGregor and Warren (2006) questioned whether the measures associated with NVZ were enough to reduce diffuse NO_3^- pollution; in this case, an improvement in water quality in the long-term associated with NVZ regulations, economic pressures and the role of farmers could be demonstrated (MacGregor and Warren 2015).

Following the Nitrates Directive, in 1997 the Gallocanta Groundwater Body (GGB) was designated as one of the first NVZs in Spain (BOA 1997). The GGB is a particular case due to its relationship with a lagoon of international interest (Ramsar Convention) located in an endorheic catchment. The first NVZ declaration protected 155 km^2 surrounding the lagoon and the south part of the groundwater body. In 2008, the NVZ was extended to 208 km^2 in the III Action Programme which was continued by the IV and the V Action Programme in 2013 and 2019. Following the Spanish legislation, the new delimitation excluded part of the former NVZ area, due to low concentration levels recorded on that zone. Despite all of this and the long period (20 years) since the NVZ implementation, and despite several action programmes and changes in the extension of the NVZ, an improvement in the NO_3^- concentration within the GGB should be expected. Thus, this study aimed to analyse the NO_3^- dynamics in the GGB. The specific objectives were: (1) to understand NO_3^- dynamics in the aquifers; (2) to detect and quantify trends in NO_3^- concentration through the last ca. 38 years, and (3) to test the efficiency of the NVZ protection program and related measures in the long term.

Methods and materials

Study site

The study area encompasses 540 km², covering the Gallocanta Lagoon catchment, an endorheic basin located in the Autonomous Communities of Aragón and Castilla-La Mancha (north-east Spain). This catchment is within the Gallocanta Hydrogeologic Unit and it is characterized by the different extensions of the surface water and the groundwater catchments (Fig. 1). The latter (223 km²) is almost completely contained within the former.

Topographic elevation in the catchment ranges from 990 m above sea level (ASL) at the lowest part, where the lagoon is located, up to 1,400 m ASL in the NE (Sierra de Santa Cruz) and SW (Sierra de Menera) boundaries. Some short and ephemeral water courses flow from those mountains to the lagoon when rainfall is high enough. However, the territory has a flat morphology, so that surface-water infiltrates into the aquifers before it can reach the lagoon for most of the time.

The climate in the area is Mediterranean semiarid, with a remarkable continental and altitudinal influence and peak rainfall in spring and fall. Annual rainfall is 391 ± 112 mm (average ± standard deviation), which denotes the high inter-annual variation typical of Mediterranean climate, and the annual mean temperature is 11.6 °C.

According to the water basin authority, Ebro Hydrographic Confederation (CHE from its Spanish acronym), the GGB is associated with the groundwater catchment. It is a multilayer aquifer system composed of an unconfined detritic Quaternary aquifer surrounding the lagoon, and Mesozoic carbonated aquifers (partially permeable) formed by materials with different hydraulic properties: Utrillas sandy materials, fractured and karstic Cretaceous and Jurassic limestones, and sandy low-permeability Triassic materials. There is a Paleozoic aquifer in the eastern area of the basin, under the Sierra de Santa Cruz layer, with low hydraulic conductivity and is practically unpolluted (CHE 2016). The Quaternary aquifer covers the lowest lands and it is composed of filling materials (quartzitic sand, alluvial fans, glacis and Quaternary lake sediments; CHE 2012). Its hydraulic conductivity is high (0.5 m day⁻¹) and the thickness ranges between 5 and 20 m. In relation to the Mesozoic aquifers, the Utrillas formation can be considered as an aquitard. Due to its low hydraulic conductivity (0.0001 m day⁻¹), it partially separates the Cretaceous and the Jurassic aquifers (CHE 2003). On the other hand, the unconfined carbonated Cretaceous aquifer has moderate hydraulic conductivity due to fracturation and karstification (CHE 2016). It has a thickness between 200 and 300 m and covers the western parts of the basin. Cretaceous outcrops cover large areas in the western, south-western and southern of the study area. The Jurassic aquifer is also extended over the western part of the basin. It can be considered a diffuse-flow

carbonated aquifer. Its hydraulic conductivity is high due to fracturation and karstification, and its thickness ranges between 200 and 250 m (CHE 2003). The Triassic materials are composed of Buntsandstein facies, abutting at the eastern Paleozoic range, with low hydraulic conductivity and covered by Quaternary materials. The Carbonated Muschelkalk facies is next to (1) the Buntsandstein materials, with moderate hydraulic conductivity due to fracturation, which supplies water to towns in the foothills of the sierras at the eastern part of the lagoon, and (2) the Keuper facies, which covers large areas beneath the Quaternary materials and prevents groundwater flowing between the Triassic and the Quaternary aquifers and between the rest of aquifers in some sections (CHE 2003).

All the aquifers are recharged by rainfall. The Cretaceous and Jurassic aquifer inputs are rainfall at the outcrops that infiltrates through the unsaturated zone, whereas the Quaternary aquifer inputs are rainfall, flows from the Cretaceous and Jurassic aquifers near to the lagoon, and irrigation return flows. Vertical infiltration of ephemeral water flows recharges the Cretaceous and the Triassic aquifers. Lateral infiltration from adjacent aquifers recharges the Cretaceous and the Quaternary Aquifer. Irrigation return flows mainly recharge the Cretaceous and the Quaternary aquifer. On the other hand, Gallocanta Lagoon is the natural discharge area of the GGB. The Quaternary aquifer feeds the lagoon, but losses are also caused by evapotranspiration and groundwater pumping. The Triassic aquifer discharges to springs and to the Quaternary aquifer through lateral flows, whereas discharges from the Cretaceous aquifer also comes from lateral flows to the Quaternary aquifer and from groundwater pumping. Finally, the Jurassic aquifer laterally discharges to the Cretaceous and the Quaternary aquifers, and groundwater directly flows to the lagoon near the north-west shoreline. Therefore, from a hydrogeological perspective, the Cretaceous and Jurassic aquifers are the most relevant, not only because of their hydraulic characteristics but also because of their direct connection to the Quaternary aquifer near the lagoon. On the other hand, the Paleozoic aquifer feeds some springs in the lowest part of the slopes at the eastern boundary of the basin and has very low hydraulic conductivity and little connection, whereas the Triassic one has small size and only the Muschelkalk rocks can store usable amounts of groundwater.

The limits of the GGB are fixed at the eastern and southern areas and mostly coincide with the surface watershed, whereas the western and northern boundaries are hard to delimit due to the absence of faults or diapirs that serve as tectonic boundary (CHE 2003).

Groundwater flow is relatively radial towards the lagoon, but given the shape of the basin, the main flow direction is from west to east. The Cretaceous and Jurassic aquifers, which are independent of each other but both extend across the north-western, western and south-western areas of the lagoon,

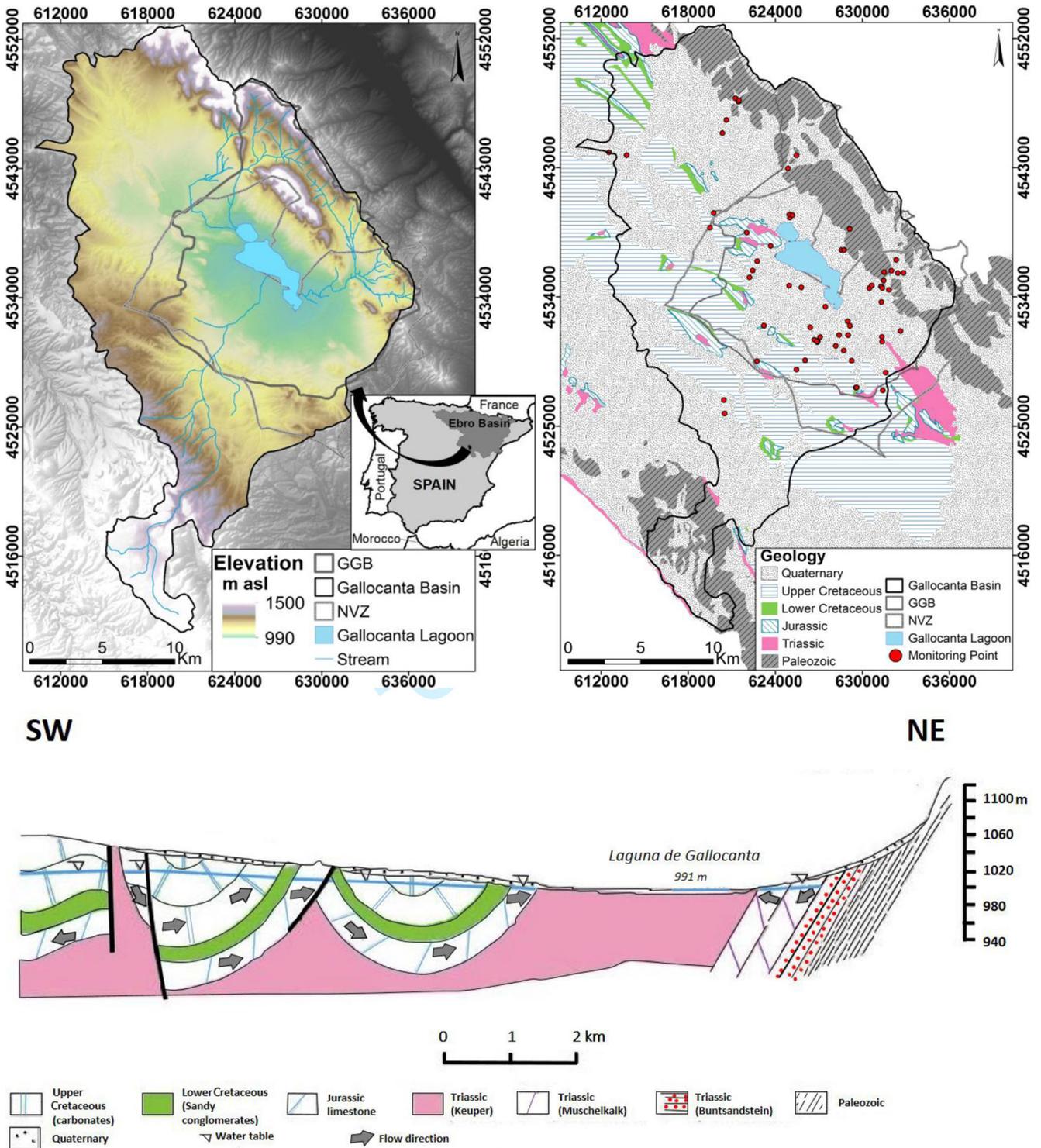
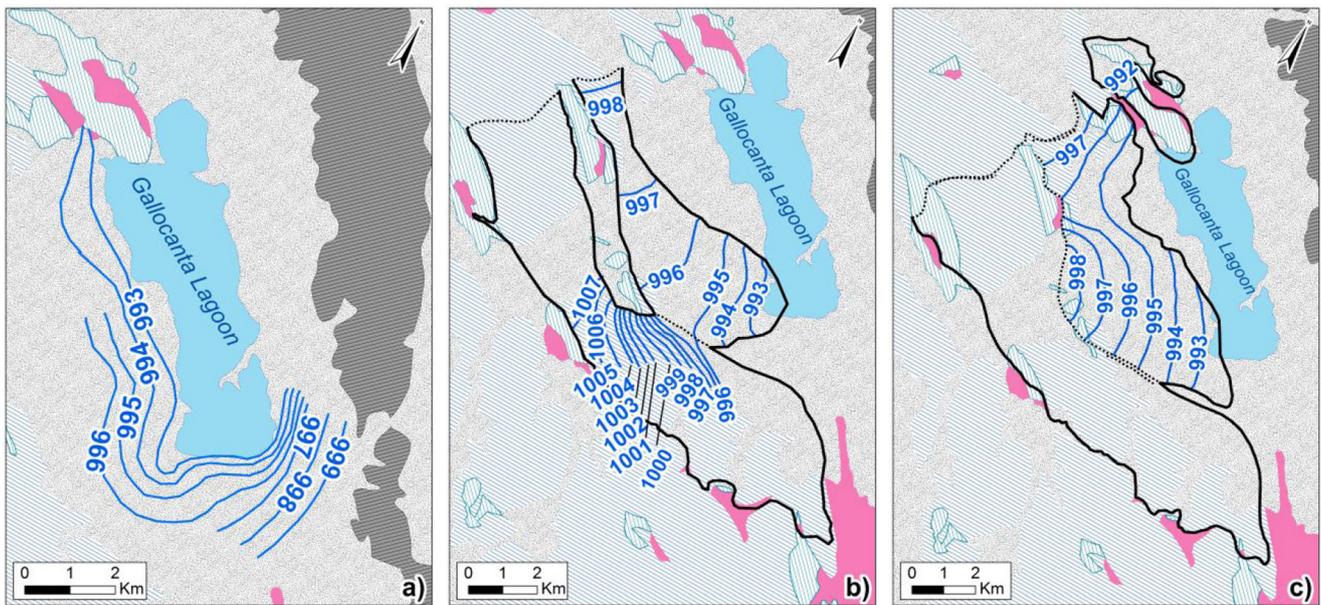


Fig. 1 a Topography and b geology of the Gallocanta Basin, the Nitrate Vulnerable Zone (NVZ) and the groundwater body (GGB) depicted. c Geological cross-section taken from CHE 2003. See the electronic supplementary material (ESM) for further details

are connected to the upper Quaternary aquifer, and significant flow occurs when the potentiometric surface is sufficiently high. In addition, groundwater from the Jurassic aquifer directly reaches the lagoon at its northern area through several outcrops (CHE 2003). Both the Cretaceous and the Jurassic

aquifers present high temporal variability, being the most influenced by dry periods, whereas the Quaternary aquifer remained less affected by the lack of rainfall, probably due to incorporation of irrigation return flows during the irrigation season (Fig. 2).



— Water-table elevation (m asl) **—** Boundary between materials **.....** Water divide
Fig. 2 Isopiezometric lines in the **a** Quaternary aquifer, **b** the Cretaceous aquifer and **c** the Jurassic aquifer. Modified from CHE 2003

In the Gallocanta catchment, urban and industrial spots are irrelevant (1%) since the area is largely occupied by forests (13%), semi natural areas (16%) and arable land (67%). Most of the agricultural land is rainfed, and winter wheat is the predominant cultivated crop, with fertilization rates ranging from 100–200 kg N ha⁻¹ year⁻¹, according to agronomic recommendations followed in the area (López Bellido et al. 2010).

In the last decades, small irrigated areas (about 5 ha) have been developed around the southern and south-western boundary of the lagoon, mainly devoted to potatoes and herbaceous crops. The annual groundwater uptake for irrigation and human usage was estimated to be 1 hm³ by the Ebro Hydrographic Confederation (CHE 2003).

The agricultural land extension in the Gallocanta Basin has remained almost unaltered for the last few decades. According to CORINE Land Cover, in 1990 the arable land area was 365 km², mainly rainfed crops, and in 2018 the extent was 360 km² (Table 1). Nevertheless, yield was highly variable as it was strongly influenced by several environmental factors,

among which rainfall is expected to be one of the main ones (Peña-Gallardo et al. 2019). Median yield obtained between 1986 and 2018 in a control plot was 3,770 kg ha⁻¹. The maximum yield in that period was obtained in 1989 (7,710 kg ha⁻¹), whereas in 2001, 2008, 2010 and 2011 the crop was not harvested due to low expected production after visual inspection by farmers (personal interview with farmers).

Available data

Water quality data were obtained from the CHE database, freely available on the CHE website (CHE 2019). First, all the water quality data available at 70 monitoring stations (674 analysis) distributed across the study area from 1980 to 2018 were collected. The monitoring stations network is composed of boreholes and wells, whose depths range between 3 and 281 m. The network is complemented with some springs. Due to legal requirements from the Water Framework Directive, the monitoring network has experienced significant

Table 1 Agricultural land extent (CORINE Land Cover), yield and average nitrate concentration (NO₃⁻) in GGB in 1990, 2000, 2006, 2012 and 2018

Year	Agricultural land area (km ²)	Wheat yield (kg ha ⁻¹) ^a	NO ₃ ⁻ concentration (mg L ⁻¹)
1990	365	3,987	56.4
2000	366	7,426	57.8
2006	363	2,776	76.9
2012	354	3,274	69.6
2018	360	4,600	66.7

^a In a representative control plot

changes throughout this period. Indeed, the collected data cover stations no longer in use and those included in the current Nitrate Control Network. Available water-table information from 28 monitoring stations from the Official Piezometric Network from the watershed authority (CHE) was also considered for the analysis.

Additionally, data describing the agricultural system in the study area were collected, including both official sources (agricultural statistics collected by the regional administration) and data collated by the farmers' collective. In particular, winter-wheat yield data from 1985 to 2018 in a control plot within the catchment, managed by a municipal farming cooperative located in one of the municipalities in the study area, were analysed to understand the probable nitrogen stock in the soil, and to explore relationships among production and NO_3^- concentration in the GGB. Rainfed wheat and barley occupy most of the agricultural land (SIOSE 2018). A significant influence of water availability and drought over winter wheat yield at medium and long time-scale (6–9 months), especially in dry areas, has been reported (Peña-Gallardo et al. 2019). In the Gallocanta Basin, yield is expected to depend mainly on rainfall amount and available water within the soil, so precipitation data have been used to correlate annual yield and NO_3^- concentration in the groundwater body.

Data treatment

The consistency of available data was rather heterogeneous since dates and monitoring frequencies were different during the study period and between sites. To compute an overall mean NO_3^- concentration, all available records were aggregated to an annual time step, while years with no data or only one measurement were deemed unrepresentative and thus not considered for subsequent analysis. Different aggregation methods (average, median, interpolation of punctual values and surface-weighted average) were tested, but they did not show significant differences among them. For simplicity's sake, the average of all available data in a particular year, as indicative of the overall NO_3^- concentration, was used.

The available data were also analysed on a station by station basis. After an exploratory analysis of the available data, following the recommendations of the Water Framework Directive's Common Implementation Strategy Guideline No. 18 (European Commission 2009), the monitoring points with sufficient information to perform statistical trends analysis were selected. Out of the 70 monitoring stations, 26 of them fulfilled the criteria of sufficient data (at least 10 samples). Nine of them had records before the NVZ implementation, with an average of 19 samples/station (ranging from 10 to 35 samples). Those nine monitoring points were used to explore trends across the study area before the NVZ implementation, and the remaining 17 stations (19 samples/station, ranging from 10 to 49 samples) complete the analysis after the NVZ came into effect.

Unfortunately, there was no station covering the whole study period, as monitoring networks were significantly modified during the implementation of the Water Framework Directive. Out of the 26 selected monitoring stations, 13 tapped the shallowest Quaternary aquifer, nine of them the Cretaceous aquifer, two of them the Jurassic aquifer, and only one for both the Triassic aquifer and the Palaeozoic aquifer.

Nitrate concentration distribution

A 6-month classification was used to map the study area. In order to assess and compare the evolution and distribution of NO_3^- concentration across the study area, maps using NO_3^- concentration in spring and autumn were created for three selected years (based on the amount of available data and the coincidence with beginning of records, NVZ implementation and the more recent available data): 1981, 1999 and 2017. In addition, data were separately treated and presented for each single aquifer.

Nitrate time series

The overall NO_3^- trend analysis was calculated for data from 1980 to 2018. Considering 2000 to be the year that the I Action Programme was implemented, a distinction in trend performance was made. Separated trend analyses were carried out for data from 1980 to 2000, and from 2001 to 2018, for the whole study area and for each single aquifer. The non-parametric Mann-Kendall test, using a 95% significance level, was applied to detect significant trends both during the whole study period and during each stage (pre and post NVZ implementation). The non-parametric Mann-Kendall test is one of the most used for trend analysis in hydrological data and it has been shown to be effective in detecting trends (e.g. Hirsch et al. 1982, 1991; Yue et al. 2002; Yue and Pilon 2004; Gonzales-Inca et al. 2016; Urresti-Estala et al. 2016; Musacchio et al. 2019). The magnitude of the increasing and decreasing trends (in $\text{mg L}^{-1} \text{ year}^{-1}$) was calculated by using Sen's slope. In addition, the non-parametric Wilcoxon rank-sum test was used to explore the differences in NO_3^- concentration before and after the NVZ implementation.

The Mann-Kendall test and Sen's slope were also individually applied to the 26 selected monitoring stations and their trends were classified as nonsignificant, decreasing, or increasing. The 26 monitoring stations were also classified based on the aquifer they tap and Wilcoxon rank-sum test was applied to find differences in NO_3^- concentration among aquifers. Besides, in order to explore the relationship between water level and NO_3^- concentration in the aquifer, three stations tapping different aquifers and with both water-level and NO_3^- data available were selected for the assessment. Trend analysis and statistical comparisons were performed using the MAKESENS

template (Salmi et al. 2002) and the R software (R Development Core Team 2016).

Results

Nitrate concentration dynamics

The NO_3^- concentration at most of the monitoring stations in the GGB is high. The median NO_3^- concentration in the study area from 1980 to 2017 was 57.2 mg L^{-1} (maximum = 311 mg L^{-1} and minimum = 0.1 mg L^{-1}) and the average concentration was 66.0 mg L^{-1} . Regarding the Nitrates Directive thresholds, 58.9% of the samples were above 50 mg L^{-1} and only 16.5% were below 25 mg L^{-1} (unaffected waters).

Spatial patterns

In relation to the stations that were polluted throughout the study period, most of them were located in the southern and western parts of the groundwater body (Fig. 3). These stations tapped the Cretaceous, the Jurassic and the Quaternary aquifers and all of them far exceeded concentrations above 50 mg L^{-1} . Stations located in the eastern and northern parts of the GGB, which tapped the Jurassic, Quaternary, Triassic and Paleozoic aquifers, showed lower concentrations. Concentrations in some of the stations located far from the groundwater boundary or at the foot of the Sierra de Santa Cruz remained low during the 30 years of study, even under the limit of 25 mg L^{-1} .

During the study period, the Cretaceous aquifer was the most affected (mean $\text{NO}_3^- = 77.4 \text{ mg L}^{-1}$), followed by the Quaternary (mean = 74.7 mg L^{-1}), the Jurassic (mean = 60.2 mg L^{-1}) and the Triassic (mean = 45.2 mg L^{-1}). There were significant differences in NO_3^- concentration between the Quaternary and the Triassic aquifers ($p < 0.001$), the Quaternary and the Jurassic ($p = 0.019$), the Jurassic and the Cretaceous ($p < 0.001$), and between the Cretaceous and the Triassic aquifers ($p < 0.001$), but not between the Quaternary and the Cretaceous ones, which are the most polluted.

Temporal variation

In general, NO_3^- concentration was higher in spring at most of the points and in most years, although some years presented an inverse pattern, with higher NO_3^- concentration in autumn (Fig. 3). These differences are associated with the distribution of rainfall across seasons in any particular year. During the study period, the Cretaceous aquifer constantly recorded mean NO_3^- concentrations above 50 mg L^{-1} since 1980, while the Quaternary remained below the Nitrates Directive threshold until the mid-1980s. However, mean concentration within the Jurassic aquifer fluctuated since 2001.

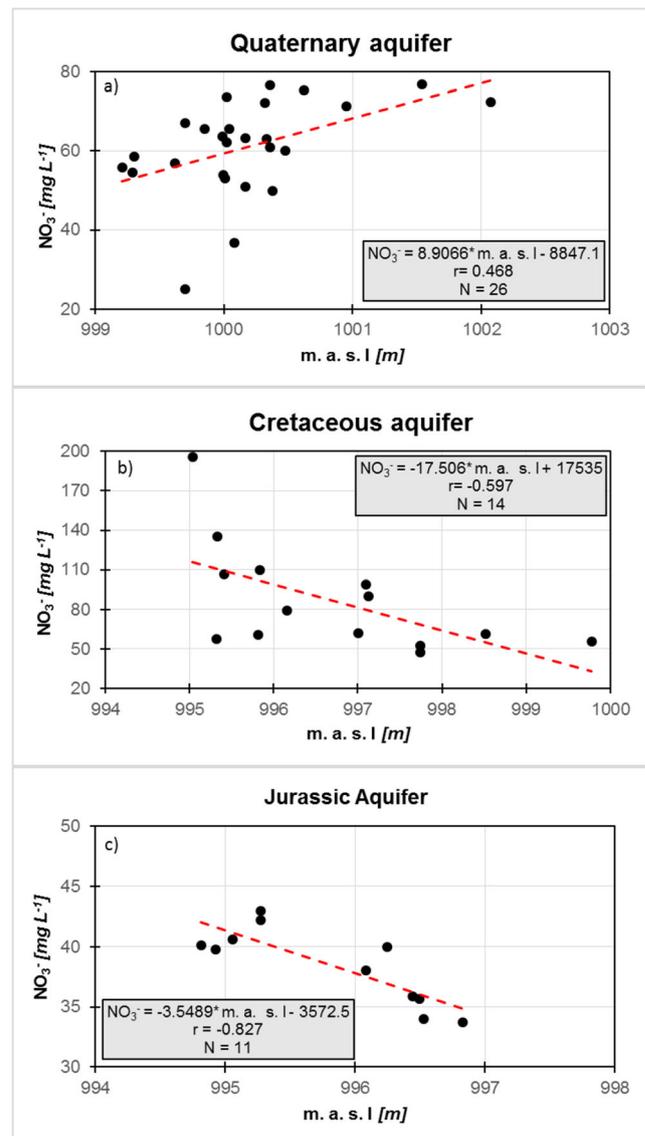
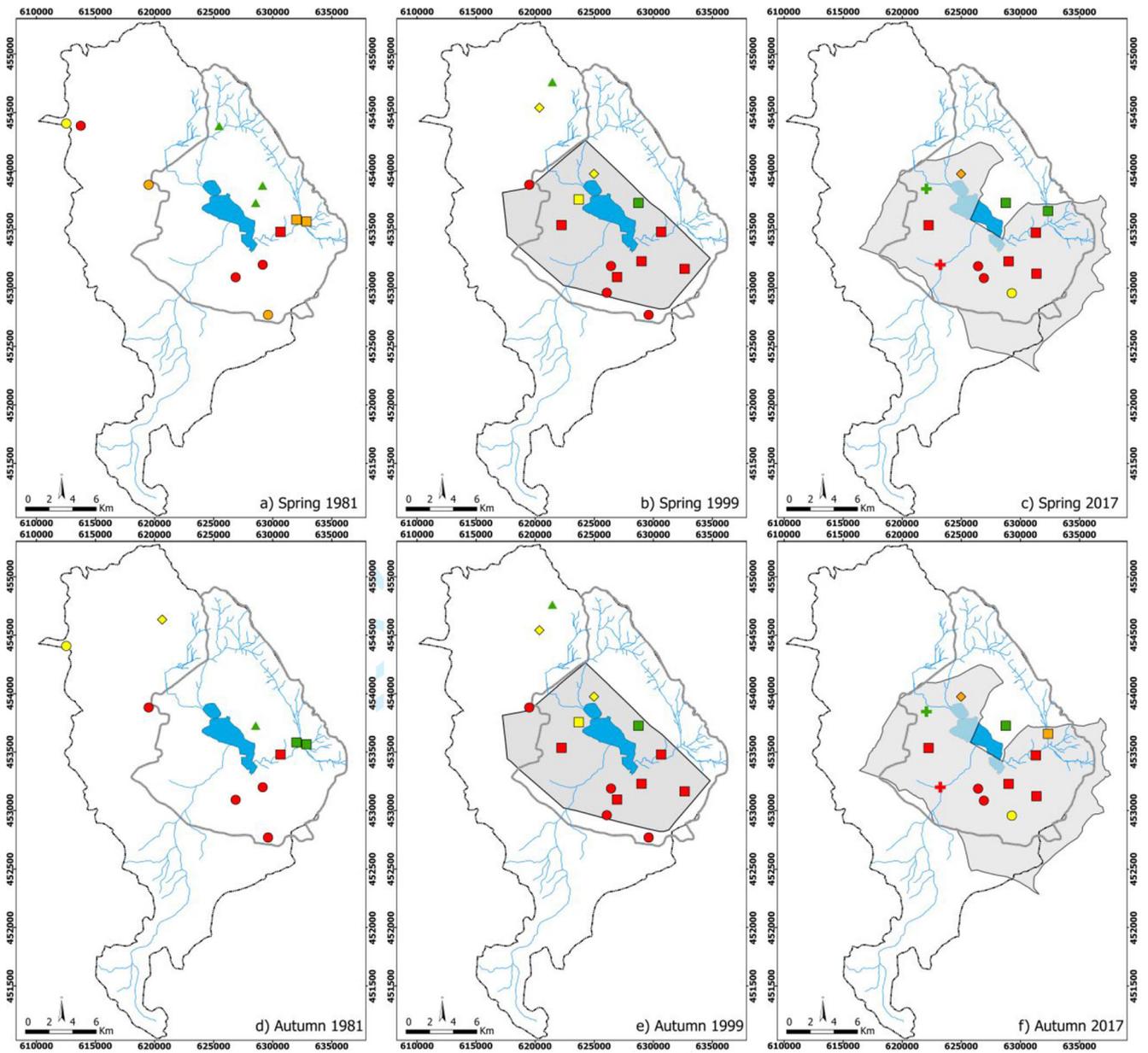


Fig. 3 Relationship between nitrate concentration (NO_3^-) and water table in representative monitoring stations in the **a** Quaternary, **b** Cretaceous, and **c** Jurassic aquifers

The results showed a different behaviour in NO_3^- dynamics depending on the aquifer, likely pertaining to the Cretaceous and the Jurassic aquifers, since both showed lower concentrations when the water table was higher (Fig. 4). Both aquifers have been observed to be widely polluted and extend across the western, south-western and southern areas of the groundwater body and they are respectively characterized by medium and high hydraulic conductivity due to fissuring and karstification.

Long-term trends

The results showed how average NO_3^- concentration continuously increased from the late 1970s until mid-2000 (Fig. 5).



Paleozoic

- ▲ <25
- ▲ 25-40
- ▲ 40-50
- ▲ >50

Triassic

- ◆ <25
- ◆ 25-40
- ◆ 40-50
- ◆ >50

Jurassic

- ✚ <25
- ✚ 25-40
- ✚ 40-50
- ✚ >50

Cretaceous

- <25
- 25-40
- 40-50
- >50

Quaternary

- <25
- 25-40
- 40-50
- >50

- Riverflows
- ▭ Groundwater body
- ▭ Gallocanta Basin
- ▭ NVZ
- ▭ Gallocanta Lagoon

Fig. 4 Mean nitrate concentration (mg L^{-1}) in the Paleozoic, Triassic, Jurassic, Cretaceous and Quaternary aquifers in **a** spring 1981, **b** spring 1999, **c** spring 2017, **d** autumn 1981, **e** autumn 1999 and **f** autumn 2017. Symbols represent the sampling points associated with nitrate concentrations

From 2007, NO_3^- concentration decreased until 2013 and then increased again until 2018. Overall, trend analyses highlight a significant increasing trend in NO_3^- concentration from 1980 to 2018 in the area ($p = 0.003$), peaking in 2007 (average = 106 mg L^{-1} ; $n = 15$). The annual magnitude of increase was $0.54 \text{ mg L}^{-1} \text{ year}^{-1}$ ($p < 0.01$). Considering all available samples, the average NO_3^- concentrations were 57.7 mg L^{-1} and 72.1 mg L^{-1} during the pre- and post-NVZ implementation stages, respectively.

Focusing on the trend analysis of the 26 selected monitoring points, out of the nine suitable for trend analysis before 2000, none of them recorded decreasing trends, 78% had non-significant trends, and 22% had increasing trend (Table 2). The magnitude of those trends was between 1.3 and $2.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ year}^{-1}$ and 66% of the sites were above the Nitrates Directive threshold of 50 mg L^{-1} . The stations with increasing trends tapped the Cretaceous and the Quaternary aquifers. After the NVZ implementation, remarkable differences were found, i.e. out of the 17 stations, 24% showed decreasing trends, 42% had nonsignificant trends, and 18% were increasing. In addition, the ranges of decreasing and increasing magnitude were -2.7 to -0.7 and 0.2 to $0.6 \text{ mg L}^{-1} \text{ year}^{-1}$, respectively (Table 2), with differences in the increasing-trend magnitudes ($p = 0.05$). The monitoring stations with increasing trend tapped the Jurassic, the Quaternary and the Triassic aquifers, whereas the stations with decreasing trends tapped the Cretaceous and also the Jurassic and the Quaternary aquifers. A higher proportion of decreasing trends was found in stations with concentrations above 50 mg L^{-1} whereas increasing trends were detected in already affected stations and in stations at risk. As mentioned

previously, stations with low concentrations remained unaffected during the study period.

The highest increasing trends were located around the south and south-western parts of the lagoon, whereas the decreasing trends were at the central part of the NVZ (Fig. 6). Until the NVZ implementation, strong and significant increasing trends took place in the zone (Fig. 6), and after the implementation, the patterns appear to have changed and non-detected or decreasing trends are evident (Fig. 6).

Discussion

Nitrate patterns in Gallocanta

Groundwater nitrate concentrations in the GGB have been increasing since the late 1970s. High concentrations were already registered in the early 1980s (mean of 44.8 mg L^{-1} in 1980) and the results suggested that use of nitrogen fertilizer has increased since then, probably due to lower prices and ease of application (Ahmed et al. 2017). The average NO_3^- concentration continued to increase seven years after the NVZ implementation, then it started to decrease until 2013. Since then, the trend has fluctuated (Fig. 5). It is hard to distinguish whether that rise is due to (1) the necessary time lag to observe improvements attributed to the NVZ Action Programmes implemented for the first time in 2000, or (2) the lack of application of the measures of the action programmes. Indeed, a large range of variation has been reported in the time lag required for a response in NO_3^- dynamics after a change in N fertilizer application (Vero et al. 2018). For instance, time lags of decades have been observed in groundwater and surface water in northern mainland Europe (Kronvang et al. 2008; Sohler et al. 2009), whereas time lags of less than a year were reported in surface-water bodies in the UK (Worrall et al. 2009) or groundwater bodies in Spain (Kuhn et al. 2011). In the Gallocanta basin, CHE (2003) showed that time lag in the

Fig. 5 Annual average (red dots) and trend (dashed line) in nitrate concentration (NO_3^-) in Gallocanta Groundwater Body during the period 1980–2018. All NO_3^- data used to compute the average and trends are presented (black dots)

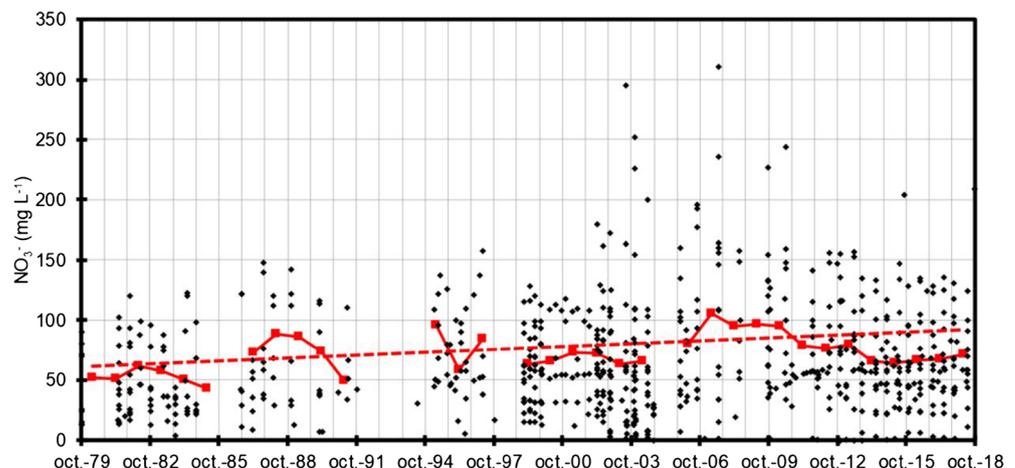


Table 2 Nitrate concentration trends in the 26 selected monitoring points during the periods of pre- and post-Nitrate Vulnerable Zone (NVZ) implementation

Designation	<i>n</i>	Increasing trend (%)	Nondetected trend (%)	Decreasing trend (%)	Range of increasing trend (mg L ⁻¹ year ⁻¹)	Range of decreasing trend (mg L ⁻¹ year ⁻¹)	% Above 50 mg L ⁻¹
Pre-NVZ	9	22	78	–	+1.3 – +2.4	–	67
Post-NVZ	17	18	42	24	+0.2 – +0.6	–2.7 to –0.7	65

area surrounding the lagoon was up to 10 years. In any case, the necessary delay between measures implementation and water quality response and its dependence on farmer behaviour and catchment characteristics has been highlighted in several studies (e.g. Kronvang et al. 2008; Burt et al. 2011; Wang et al. 2016). In the GGB case, the hydrological and social context suggested that the low effectiveness of the measures adopted by farmers explains the rising concentration after the NVZ implementation, since the aquifers have shown rather significant responses to changes in water inputs and/or NO₃⁻ on a year to year basis (Kuhn et al. 2011).

Despite this, the NVZ implementation could have had slight but still positive influence over NO₃⁻ concentration, according to the performed trend analysis. Indeed, although not apparent in actual concentrations, significant improvements were observed in both the percentage of stations showing increasing or decreasing trends, and the magnitude of the increasing trends when comparing pre-NVZ and post-NVZ concentrations at the selected stations. These observations could indicate a change in pattern introduced by good agricultural practices in the area. This idea is also supported by the relatively stable agricultural land uses in Gallocanta. In the last

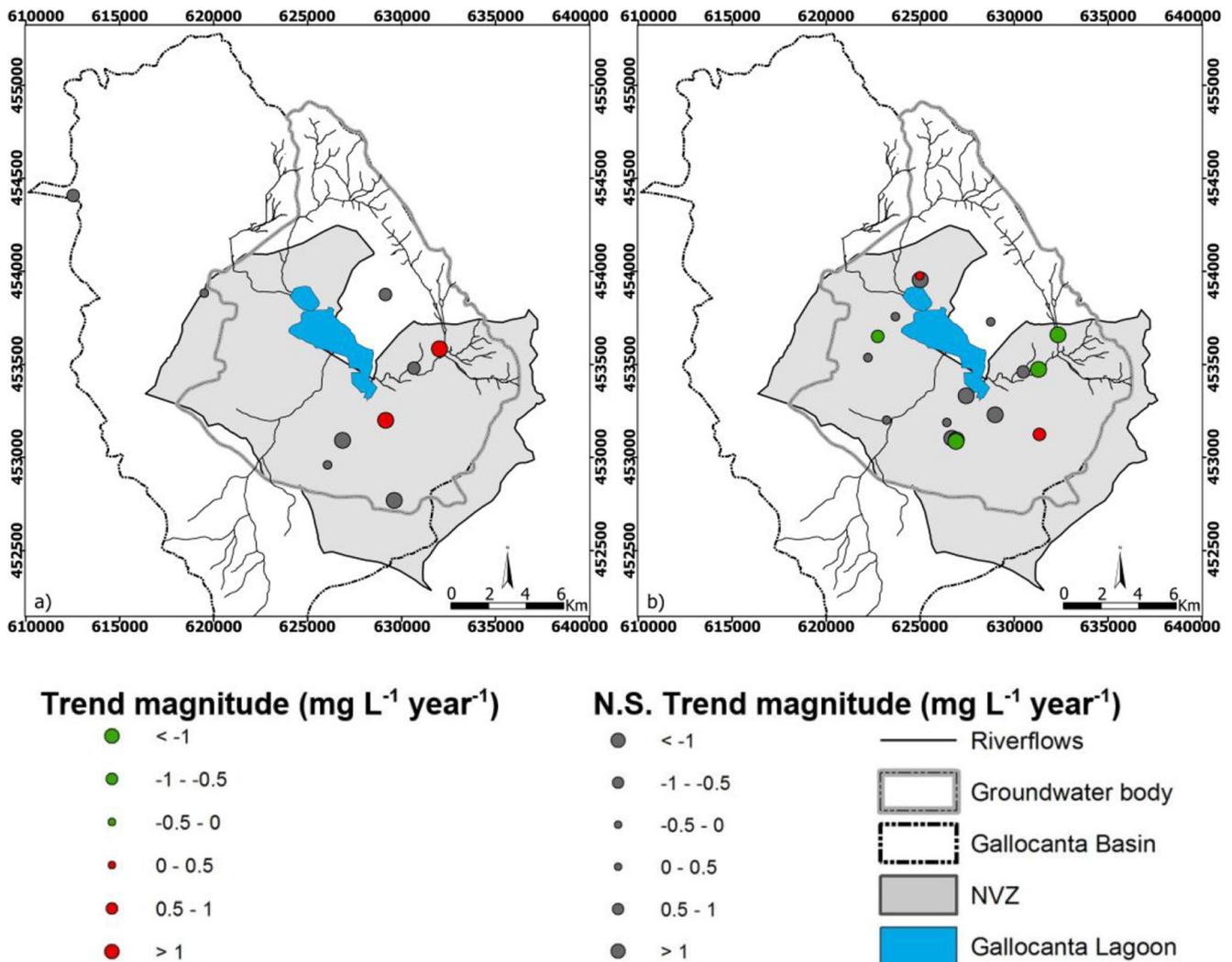


Fig. 6 Trend magnitude (mg L⁻¹ year⁻¹), computed as Sen’s slope, during the **a** pre-NVZ period and the **b** post-NVZ period

decades, the area of agricultural land and type of crops have remained unaltered; therefore, changes in groundwater nitrate concentration could have been caused by changes in nitrogen input.

Regarding the spatial distribution of trends, the Jurassic and the Cretaceous aquifers showed lower nitrate concentrations when the water table was higher, mainly due to the fissuring and karstification. As a consequence, recharge water can easily reach the water table throughout outcrops and its vulnerability to pollution is high. However, simultaneously, unpolluted water from rain can quickly get into the aquifer and the consequent higher water table helps to decrease NO_3^- concentration through dilution. Similar patterns have been observed worldwide, e.g. in Italy (Rotiroli et al. 2019) or in the US (Böhlke et al. 2007). On the other hand, the detritic Quaternary aquifer is fed by direct vertical recharge from the vadose zone, which leached NO_3^- on its way down, and by groundwater flow from the Cretaceous and Jurassic aquifers. This NO_3^- may reach the Quaternary aquifer and then increase in concentration. The mean NO_3^- concentration was very high in this aquifer during the study period. The NO_3^- concentration remained low at monitoring points with less than 25 mg L^{-1} , whereas the greatest decreasing trends were found at stations with NO_3^- concentration above the threshold of 50 mg L^{-1} . Sampling points with the highest mean concentration were located at the southern part of the lagoon, near to lowlands and irrigated areas, which likely contribute irrigation return flows to the aquifer according to observations reported in other study cases (Andrés and Cuchi 2014; Merchán et al. 2015). In fact, high NO_3^- concentration in drinking water wells in this area have recurrently caused restrictions to public water supply in the past in several towns of the study area, as reported in local newspapers (e.g. Heraldo de Aragón September 20th 2015; Gallocanta Town Council November 18th 2019).

In spite of the apparent improvement, it cannot be omitted that after almost 20 years and four action programmes, the improvements clearly are below expectations and should be considered as insufficient, since current NO_3^- concentration is even higher than in 2000. In addition, for those stations with declining trends, it would take several decades to achieve recommended levels by the Nitrates Directive, given the estimated trends in this study.

The results are in line with other studies within NVZs. The assessment of NO_3^- trends in groundwater has been studied both in NVZs (Arauzo and Valladolid 2011, Arauzo and Martínez-Bastida 2015; Musacchio et al. 2016) and in non-NVZs (Batlle Aguilar et al. 2007; Hansen et al. 2011; Lopez et al. 2015) in several regions within the European Union. These studies underline that groundwater pollution is an issue across Europe and the situation is far from being solved. For instance, Urresti-Estala et al. (2016) found no improvements in water quality in sectors of an extensive catchment in

southern Spain with agricultural land as the main land use, whereas Rojek et al. (2017) reported higher increasing trends in NVZs than those in non-NVZs in Poland. Studies carried out in countries that declared its entire surface as an NVZ showed, in general, better results in decreasing NO_3^- and reversal trends have been reported (Visser et al. 2007; Kronvang et al. 2008; Hansen et al. 2011). For the success of NVZ implementation, these authors emphasize the consideration of local conditions, the need of stricter control measures and the proper NVZ delineation for the success of NVZ implementation.

Adequacy of NVZ delimitation and effectivity of action programmes

The definition of NVZ included in the Nitrates Directive refers to all known areas of land in their territories which drain into the waters affected (and which could be affected) and which contribute to pollution (Nitrates Directive, Art. 3). This definition includes a clear hydrological/hydrogeological connotation, which means that feasible NO_3^- sources in the whole basin draining into a water body should be declared; however, within the endorheic Gallocanta Basin, only 38% of the surficial watershed is under NVZ designation. The nitrate vulnerable zone surrounds the lagoon and it occupies the lowlands of the basin, while in the highlands, which are predominantly rainfed agricultural lands, no fertilizer restrictions are in order. Given the hydrological and hydrogeological continuity among these domains, it is very likely that surface water or interflow leach available nitrogen in soils of agricultural plots at the higher lands and flow to the lowest areas, transporting NO_3^- , where it infiltrates into the aquifers. It is well proven within scientific literature that time lags may prevent the NVZ from achieving NO_3^- reduction goals within the designated periods (Vero et al. 2018). Although, according to CHE (2003), time lag in the area surrounding the lagoon is up to 10 years, distant zones have longer time lags due to the distance from the lowlands. Those areas supply nitrate to the protected area a long time after the nitrogen was applied. This flux complicates the proper functioning of the NVZ not only in the present, but also in the next decades, so any measure taken within the NVZ would be masked by pollutant fluxes from adjacent areas. The declaration of the whole basin as an NVZ would help to control the nitrogen input and, thus, to improve the groundwater quality in the long term. Indeed, this is not the only case in which an NVZ does not follow hydrological considerations, as similar cases have been reported in other catchments in Spain (e.g. Arauzo et al. 2011). From the revelations already mentioned, it is clear that hydrological knowledge of the water body should be considered in NVZ designation.

Both the Nitrates Directive and the action programmes mention the control measures, but, in general, they are vague

and do not include specifications about frequency of control measures, responsibility for action, or applicable sanctions. A way to promote farmers' reduction in fertiliser use could be an increase in the control of the level of compliance within the action programmes measures and economic imperatives. In relation to economic matters, higher cost of fertiliser or stricter economic bans may also reduce and/or optimize the use of fertiliser. In fact, evidence of water quality improvements as a result of the combination of economic imperatives and legislative requirements has been reported in the UK (Macgregor and Warren 2015). Indeed, the capital role of farmers, stakeholders and governance configuration in the success of the action programmes has been highlighted in several studies (Trifu et al. 2013; MacGregor and Warren 2015; Musacchio et al. 2019). These studies emphasize the need to involve and convince farmers and to make them part of the decision-making process, since they are a key part in the achievement of a good water quality status. Additionally, it can be concluded that actions on a voluntary basis without economic incentives are destined to failure.

From a legal approach, after four action programmes (2000, 2005, 2009 and 2013) yielding only minor improvements in groundwater quality, these programs still opt for continuing to apply the same measures over and over. Those measures basically are related to fertilize application rates based on the type of crop, the type of fertiliser, the water management regime and the soil characteristics. According to the Nitrates Directive, additional or reinforcing measures have to be implemented if no improvements are detected. The Nitrates Directive also established that a new action programme should have been already implemented. The nonfulfillment of the Nitrates Directive in relation to the renewal of the action programmes is indicative of the lack of control of the NVZ. The current action programme measures attempt to control nitrogen output by limiting inputs either directly by agreement with land owners or indirectly by subsidizing land-use changes away from high-input crops, as has been done, for instance, in the UK (Worrall et al. 2009). In the light of the results, this approach could not be the most effective, especially in rural and extensive rainfed areas such as the Gallocanta Basin.

Particularities of endorheic watersheds

From an environmental perspective, endorheic basins in dry and semi-arid regions are particularly vulnerable to pollution because of their low precipitation and high evaporation rates (Schütt 1998). Since no other output but evapotranspiration is possible, one of the main components in the mass balance typical of other watersheds (i.e. losses through river or aquifer flow to downstream water bodies) is missing. Consequently, the water renewal rate in endorheic basins is in general lower than in nonendorheic ones and any pollutant incorporated in

the system lacking significant gaseous losses is likely to build up in water bodies.

In the study case, GGB is associated to an endorheic basin draining into Gallocanta lagoon. This fact supposes a significant challenge for water management for the aforementioned reasons. Indeed, one of the main components in the nitrogen balance in many watersheds is associated to NO_3^- losses in river flow, which are mainly missing in this case. Although there is some evidence of a likely hydrological connection of GGB with other nonendorheic water bodies (Jiloca River), further research is on course regarding this issue. The current knowledge of the system suggests that water (and nitrogen) losses to other water bodies are a minor component of the balance in this particular case.

Regarding N gaseous losses, previous studies in other Spanish endorheic saline lakes have showed significant attenuation of NO_3^- in the lake–aquifer system by heterotrophic denitrification (Gómez-Alday et al. 2014) and denitrification processes related to organic carbon oxidation in the surrounding area of the lake and the freshwater–saltwater interface (Valiente et al. 2018). Although there are no available data on gaseous N losses in GGB, the low NO_3^- concentration observed in the lagoon (mean concentration = 6.1 mg L^{-1}) suggests that natural attenuation processes play a key role for decreasing NO_3^- in the basin. Among them, denitrification could be highlighted. Given the relatively high greenhouse effect associated to denitrification (NO and/or N_2O losses), the fact that this loss replaces losses to downstream water bodies deserves further attention in future research.

Conclusion

Assessing the effectiveness of NVZs by using long-time series data is a necessary step for testing the level of success of the Nitrates Directive policies. Twenty years after the NVZ implementation at Gallocanta, mean NO_3^- concentration was still above the threshold of 50 mg L^{-1} , which led to the conclusion that the lack of application of the action programmes and the inadequate delimitation of the NVZ seem to be the main causes of the failure of the implementation. Both factors allow uncontrolled nitrate input in the groundwater system and thus mask any likely improvement achieved by the correct implementation of the measures at the NVZ. Hydrogeological functioning of the system may also be influenced by natural factors such as the necessary time lag from the implementation of the measures to the observation of improvement, although it has been shown that this cannot explain the minor decreasing trends observed in the whole basin. After 20 years, slight advances have been achieved and the rate of change would take decades to reach compliance with legal requirements, which was already unmet in 2015. After the NVZ implementation, decreasing trends were observed in some long-term

monitoring stations, but the general trend of the area has been fluctuant across the study period, so the necessary improvement driven by the mitigation measures cannot be confirmed. Given that stoppages in water supply due to high NO_3^- concentration in groundwater have affected several towns in the area, the lack of an alternative for supplying drinking water to the population, and the current concern about NO_3^- pollution in the European Union, stricter measures and changes in the Nitrates Directive application should be considered in the short term.

Acknowledgements The authors wish to acknowledge the support of Felipe Delgado (Confederación Hidrográfica del Ebro) for providing official information (internal reports).

Funding information This work was undertaken thanks to a pre-doctoral grant awarded by the Government of Aragón to J. M. Orellana (BOA 20/07/2017). The work received funding from “Ministerio de Economía y Competitividad” via the Research Project AGRO-SOS (CGL2015–66016-R), and it was also supported by the “Juan de la Cierva – Formación” program, FJCI-2016-24,920; Research Project CGL2015–64284-C2–1-R awarded to D. Merchán.

References

- Ahmed M, Rauf M, Mukhtar Z, Saeed NA (2017) Excessive use of nitrogenous fertilizers: an unawareness causing serious threats to environment and human health. *Environ Sci Pollut Res* 24:26983–26987. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0589-7>
- Andrés R, Cuchí JA (2014) Analysis of sprinkler irrigation management in the LASESA district, Monegros (Spain). *Agric Water Manag* 131:95–107. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.09.016>
- Arauzo M (2017) Vulnerability of groundwater resources to nitrate pollution: a simple and effective procedure for delimiting nitrate vulnerable zones. *Sci Total Environ* 575:799–812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.139>
- Arauzo M, Valladolid M, Martínez-Bastida JJ (2011) Spatio-temporal dynamics of nitrogen in river-alluvial aquifer systems affected by diffuse pollution from agricultural sources: implications for the implementation of the nitrates directive. *J Hydrol* 411:155–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.10.004>
- Arauzo M, Martínez-Bastida JJ (2015) Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of Central Spain: groundwater vulnerability vs. groundwater pollution. *Environ Earth Sci* 73:8271–8286. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3989-8>
- Basso B, Dumont B, Cammarano D, Pezzuolo A, Marinello F, Sartori L (2016) Environmental and economic benefits of variable rate nitrogen fertilization in a nitrate vulnerable zone. *Sci Total Environ* 545–546:227–235. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.104>
- Batlle Aguilar J, Orban P, Dassargues A, Brouyère S (2007) Identification of groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in Belgium. *Hydrogeol J* 15:1615–1627. <https://doi.org/10.1007/s10040-007-0204-y>
- Billen G, Garnier J, Lassaletta L (2013) The nitrogen cascade from agricultural soils to the sea: modelling nitrogen transfers at regional watershed and global scales. *Phil Trans R Soc B* 368:20130123. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0123>
- BOA (1997) DECRETO 77/1997, de 27 de mayo, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Aragón y se designan determinadas áreas Zonas Vulnerables a la contaminación de las aguas por los nitratos procedentes de fuentes agrarias [Order 77/1997, 27 May, of the Government of Aragón, to approve the Code of Good Agricultural Practice of the Autonomous Region of Aragón, and the appointment of areas as vulnerable zones to the water pollution of nitrates from agricultural sources]. Government of Aragón, Zaragoza, Spain
- BOE (1996) RD 261–1996 Sobre protección de las aguas contra contaminación por nitratos de fuentes agrarias [RD 261–1996 Water Protection against nitrate pollution from agricultural sources]. BOE 61, Government of Spain, Madrid, pp 9734–9737
- Böhlke JK, Verstraeten IM, Kraemer TF (2007) Effects of surface-water irrigation on the sources, fluxes, and residence times of water, nitrate, and uranium in an alluvial aquifer. *Appl Geochem* 2:152–174. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.08.019>
- Burt TP, Howden NJK, Worrall F, Whelan MJ, Bieroza M (2011) Nitrate in United Kingdom rivers: policy and its outcomes. *Environ Sci Technol* 45:175–181
- CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro) (2003) Establecimiento de las normas de explotación de la unidad hidrogeológica “Gallocanta” y delimitación de los perímetros de protección de la laguna [Establishing the rules of use of the hydrogeologic unit of Gallocanta and delimitation of the protected area of the lagoon]. Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, Spain
- CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro) (2012) Informe sobre la determinación de las aguas afectadas o en riesgo de contaminación por nitratos de origen agrario en la demarcación del Ebro. Periodo (2008–2011) [Report of the polluted and at risk water bodies by nitrates from agricultural sources within the Ebro Basin (2008–2011)]. Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, Spain
- CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro) (2016) Informe sobre la determinación de las aguas afectadas o en riesgo de contaminación por nitratos de origen agrario en la demarcación del Ebro. Periodo (2012–2015) [Report of the polluted and at risk water bodies by nitrates from agricultural sources within the Ebro Basin (2012–2015)]. Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, Spain
- CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro) (2019) Homepage. <https://www.chebro.es/>. Accessed 10 Apr 2019
- Development Core Team R (2016) R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna
- Di H, Cameron K (2002) Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. *Nutr Cycl Agroecosys* 64: 237–256. <https://doi.org/10.1023/A:1021471531188>
- Dubrovsky NM, Burow KR, Clark GM, Gronberg JM, Hamilton PA, Hitt KJ, Mueller DK, Munn MD, Nolan BT, Puckett LJ, Rupert MG, Short TM, Spahr NE, Sprague LA, Wilber WG (2010) The quality of our Nation’s waters—Nutrients in the Nation’s streams and groundwater 1992–2004. U.S. Geological Survey, Reston.
- European Commission (2009) Common implementation strategy for the Water Framework Directive: guidance on groundwater status and trend assessment, no. 18. European Commission, Brussels
- European Commission (2010) Report from the Commission to the Council and the European Parliament. European Commission, Brussels
- European Commission (2018) Report on the implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources based on Member State reports for the period 2012–2015. European Commission, Brussels

- European Economic Community (EEC) (1991) Council Directive 91/676/EEC. European Economic Community, Brussels
- Fraters B, Kovar K, Willems WJ, Stockmarr J, Grant R (2005) Monitoring effectiveness of the EU Nitrates Directive Action Programmes. Results of the international MonNO₃ workshop, 11–12 June 2003. Dutch National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands
- Fraters B, Kovar K, Grant R, Thorling L, Reijns JW (2011) Developments in monitoring the effectiveness of the EU Nitrates Directive Action Programmes. Results of the second MonNO₃ workshop, 10–11 June 2009. Dutch National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands
- Gómez-Alday JJ, Carrey R, Valiente N, Otero N, Soler A, Ayora C, Sanz D, Muñoz-Martín A, Castaño S, Recio C, Carnicero A, Cortijo A (2014) Denitrification in a hypersaline lake-aquifer system (Pétrola Basin, Central Spain): the role of recent organic matter and Cretaceous organic rich sediments. *Sci Total Environ* 497–498: 594–606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.129>
- Gonzales-Inca CA, Lepistö A, Huttula T (2016) Trend detection in water-quality and load time-series from agricultural catchments of Yläneenjoki and Pyhäjoki, SW Finland. *Boreal Environ Res* 21: 166–180
- Hansen B, Thorling L, Dalgaard T, Erlandsen M (2011) Trend reversal of nitrate in Danish groundwater: a reflection of agricultural practices and nitrogen surpluses since 1950. *Environ Sci Technol* 45:228–234. <https://doi.org/10.1021/es102334u>
- Health Canada (2013) Guidelines for Canadian drinking water quality: guideline technical document—nitrate and nitrite. Health Canada, Ottawa
- Hirsch RM, Slack JR, Smith RA (1982) Techniques of trend detection for monthly water quality data. *Water Resour Res* 18:107–121
- Hirsch RM, Alexander RB, Smith RA (1991) Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. *Water Resour Res* 27:803–813
- Kronvang B, Andersen HE, Børgesen C, Dalgaard T, Larsen S, Bogestrand J, Blicher-Mathiasen G (2008) Effects of policy measures implemented in Denmark on nitrogen pollution of the aquatic environment. *Environ Sci Pol* 11:144–152. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2007.10.007>
- Kuhn NJ, Baumhauer R, Schütt B (2011) Managing the impact of climate change on the hydrology of the Gallocanta Basin, NE-Spain. *J Environ Manag* 92:275–283. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.023>
- Kyllmar K, Mårtensson K, Johnsson H (2005) Model-based coefficient method for calculation of N leaching from agricultural fields applied to small catchments and the effects of leaching reducing measures. *J Hydrol* 304:343–354. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.07.038>
- Liu A, Ming J, Ankumah RO (2005) Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. *Sci Total Environ* 346:112–120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.019>
- López Bellido L, Betrán Aso J, Ramos Monreal Á, López Córcoles H, López Fuster P, Bermejo Corrales JL, Urbano Terron P, Piñeiro Andión J, Castro Insua J, Blázquez Rodríguez R, Ramos Mompó C, Pomares García F, Quiñones Oliver A, Martínez Alcántara B, Primo-Millo E, Legaz Paredes F, Espada Carbó JL, García-Escudero Domínguez E, García García C, Pérez Rodríguez J (2010) Guía Práctica de la Fertilización Racional de los Cultivos en España. Parte II. [Guidelines for rational fertilisation of crops in Spain, part II]. Ministerio Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Madrid
- Lopez B, Baran N, Bourguin B (2015) An innovative procedure to assess multi-scale temporal trends in groundwater quality: example of the nitrate in the Seine-Normandy basin, France. *J Hydrol* 522:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.002>
- Lord E, Shepherd M, Silgram M, Goodlass G, Gooday R, Anthony SJ, Davison P, Hodgkinson R (2007) Investigating the effectiveness of NVZ Action Programme measures: development of a strategy for England. DEFRA report NIT18, Department for Environment, Food and Rural Affairs, London
- Macgregor CJ, Warren CR (2006) Adopting sustainable farm management practices within a nitrate vulnerable zone in Scotland: the view from the farm. *Agric Ecosyst Environ* 113:108–119. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.09.003>
- Macgregor CJ, Warren CR (2015) Evaluating the impacts of nitrate vulnerable zones on the environment and farmers' practices: a Scottish case study. *Scottish Geogr J* 132:1–20. <https://doi.org/10.1080/14702541.2015.1034760>
- Matzeu A, Secci R, Uras G (2017) Methodological approach to assessment of groundwater contamination risk in an agricultural area. *Agric Water Manag* 184:46–58. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.01.003>
- Merchán D, Auqué LF, Acero P, Gimeno MJ, Causapé J (2015) Environment geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: identification of natural and anthropogenic in fluence. *Sci Total Environ* 502:330–343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.041>
- Musacchio A, Re V, Mas-pla J, Sacchi E (2019) EU nitrates directive, from theory to practice: environmental effectiveness and influence of regional governance on its performance. *Ambio*. <https://doi.org/10.1007/s13280-019-01197-8>
- Neal C, Jarvie HP, Neal M, Hill L, Wickham H (2006) Nitrate concentrations in river waters of the upper Thames and its tributaries. *Sci Total Environ* 365:15–32. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.031>
- Peña-Gallardo M, Vicente-Serrano SM, Quiring S, Vallejo-García A, Cooper JM (2019) Response of crop yield to different time-scales of drought in the United States: spatio-temporal patterns and climatic and environmental drivers. *Agric For Meteorol* 264:40–55. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.09.019>
- Quemada M, Baranski M, Nobel-de Lange MNJ et al (2013) Meta-analysis of strategies to control nitrate leaching in irrigated agricultural systems and their effects on crop yield. *Agric Ecosyst Environ* 174:1–10
- Richard A, Casagrande M, Jeuffroy MH, David C (2018) An innovative method to assess suitability of nitrate directive measures for farm management. *Land Use Policy* 72:389–401. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.12.059>
- Rojek A, Piskorek K, Kuczyńska A, Palak-mazur D (2017) Analysis of nitrate concentrations in groundwater of Poland (2004–2015), including areas vulnerable to pollution from agricultural sources. *Prz Geol* 65:2015–2018
- Rotiroti M, Bonomi T, Sacchi E, McArthur JM, Stefania GA, Zanotti C, Taviani S, Patelli M, Nava V, Soler V, Fumagalli L, Leoni B (2019) The effects of irrigation on groundwater quality and quantity in a human-modified hydro-system: the Oglio River basin, Po plain, northern Italy. *Sci Total Environ* 672:342–356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.427>
- Salmi T, Maatta A, Anttila P, Ruoho-Airola T, Amnell T (2002) Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's solpe estimates the excel template application MAKESENS. Finnish Meteorological Institute, Helsinki
- Schütt B (1998) Reconstruction of Holocene paleoenvironments in the endorheic basin of Laguna de Gallocanta, central Spain by investigation of mineralogical and geochemical characters from lacustrine sediments. *J Paleolimnol* 20:217–234. <https://doi.org/10.1023/A:1007924000636>
- SIOSE (2018) Sistema de Información de Ocupación del Suelo de España [Information system of land use in Spain]. <http://www.siose.es>. Accessed 20 May 2019
- Serio F, Miglietta PP, Lamastra L, Ficocelli S, Intini F, De Leo F, De Donno A (2018) Groundwater nitrate contamination and

- agricultural land use: a grey water footprint perspective in southern Apulia region (Italy). *Sci Total Environ* 645:1425–1431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.241>
- Sohier C, Dautrebande S, Degré A (2009) Hydrological modelling of the EU Nitrates Directive Actions Programme: new developments in the Walloon Region (Belgium). In: Towards new methods to manage nitrate pollution within the Water Framework Directive. BRGM and ISONITRATE, pp 45–46. <http://isonitrate.brgm.fr>. Accessed May 2020
- Sutton MA, Howard CM, Erisman JW, Billen G, Bleeker A, Grennfelt P, Van Grinsven H, Grizzetti B (2011) The European nitrogen assessment: sources, effects and policy perspectives. Cambridge University Press, New York
- Trifu MC, Ion MB, Daradici V (2013) Different methods for farmer's implication in the nitrate management at river basin scale. *Int Multidiscip Sci GeoConference Surv Geol Min Ecol Manag SGEM*, pp 101–108. <https://doi.org/10.5593/SGEM2013/BC3/S12.013>
- US Environmental Protection Agency (1996) Environmental indicators of water quality in the United States. EPA 841-R-96-002 30, US Environmental Protection Agency, Washington, DC
- US Environmental Protection Agency (2007) Nitrates and nitrites: TEACH chemical summary. Assessment for children's health, toxicity and exposure. US Environmental Protection Agency, Washington, DC
- Urresti-Estala B, Gavilán PJ, Pérez IV, Cantos FC (2016) Assessment of hydrochemical trends in the highly anthropised Guadalhorce River basin (southern Spain) in terms of compliance with the European groundwater directive for 2015. *Environ Sci Pollut Res* 23:15990–16005. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6662-9>
- Valiente N, Carrey R, Otero N, Soler A, Sanz D, Muñoz-Martín A, Jirsa F, Wanek W, Gómez-Alday JJ (2018) A multi-isotopic approach to investigate the influence of land use on nitrate removal in a highly saline lake–aquifer system. *Sci Total Environ* 631–632:649–659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.059>
- Vero SE, Basu NB, Van Meter K, Richards KG (2018) Review: The environmental status and implications of the nitrate time lag in Europe and North America. *Hydrogeol J* 26:7–22. <https://doi.org/10.1007/s10040-017-1650-9>
- Visser A, Broers HP, Van Der Grift B, Bierkens MFP (2007) Demonstrating trend reversal of groundwater quality in relation to time of recharge determined by 3H/3He. *Ned Geogr Stud* 148:31–46. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.027>
- Wang L, Stuart ME, Lewis MA, Ward RS, Skirvin D, Naden PS, Collins AL, Ascott MJ (2016) The changing trend in nitrate concentrations in major aquifers due to historical nitrate loading from agricultural land across England and Wales from 1925 to 2150. *Sci Total Environ* 542:694–705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.127>
- WHO (2011) WHO guidelines for drinking-water quality. *WHO Chron* 38:104–108. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6)
- Wick K, Heumesser C, Schmid E (2012) Groundwater nitrate contamination: factors and indicators. *J Environ Manag* 111:178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.030>
- Worrall F, Spencer E, Burt TP (2009) The effectiveness of nitrate vulnerable zones for limiting surface water nitrate concentrations. *J Hydrol* 370:21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.036>
- Yue S, Pilon P, Cavadias G (2002) Power of the Mann-Kendall and Spearman's rho tests for detecting monotonic trends in hydrological series. *J Hydrol* 259:254–271
- Yue S, Pilon P (2004) A comparison of the power of the t test, Mann-Kendall and bootstrap tests for trend detection. *Hydrol Sci J* 49:21–38. <https://doi.org/10.1623/hysj.49.1.21.53996>
- Zhang H, Yang R, Wang Y, Ye R (2019) The evaluation and prediction of agriculture-related nitrate contamination in groundwater in Chengdu Plain, southwestern China. *Hydrogeol J* 27:785–799

VI. RISK ANALYSIS I: SOURCES OF GROUNDWATER POLLUTION

PAPER II

Orellana-Macías, J. M., & Perles Roselló, M. J. (2020). A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit (Spain). *Boletín de La Asociación de Geógrafos Españoles*, (85). <https://doi.org/10.21138/bage.2885>

Impact factor: 1.182

Quartile and category: Q4 (75/85), Geography

J.M. Orellana-Macías was involved in the literature review, and carried out data collection, cartographic analysis, interpretation of results and writing, with assistance of the co-author.

A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit (Spain)

Análisis comparado de métodos para la cartografía del peligro de contaminación de aguas subterráneas: aplicación a la Unidad Hidrogeológica de Gallocanta (España)

José María Orellana Macías 

jm.orellana@igme.es

Instituto Geológico y Minero de España

María Jesús Perles Roselló 

mjperles@uma.es

Departamento de Geografía

Universidad de Málaga (España)

Abstract

Anthropogenic activities are the main sources of groundwater pollution. In order to prevent groundwater degradation and to apply suitable mitigation measures, hazard maps are a useful instrument for decision makers. The ultimate goal of the research is to analyse the effectiveness of several groundwater hazard indexes at the Gallocanta Lagoon Basin. To do so, the Hazard Index,

the Danger of Contamination Index and the Pollutant Origin and its Surcharge Hydraulically method were applied and compare, and the potentialities and weaknesses of the resulting maps have been analysed. Accurate hazard maps were obtained and, based on their methodological approach, significant differences were found in relation to the rating process, the inventory of the sources, and the treatment of quantity and likelihood. In the light of the results, the indexes tended to undervalue the hazard level of agricultural activities, which were the main sources of pollution of the study area. Therefore, due to the characteristic land uses of the study area, typical of the Mediterranean context, some proposals to improve the indexes have been suggested.

Key words: hazard index; aquifer pollution; cartography; hazard map; human contamination.

Resumen

Las actividades humanas son la principal fuente de contaminación de las aguas subterráneas. Para la prevención de su degradación y la aplicación de las medidas de mitigación apropiadas, los mapas de peligrosidad son una herramienta útil para los responsables de la toma de decisiones. El objetivo último del artículo es analizar la eficacia de índices para la elaboración de cartografías de peligrosidad de contaminación de acuíferos en el entorno de la Laguna de Gallocanta. Se han aplicado y comparado el Índice de Peligrosidad, el Índice de Peligro de Contaminación y el Método de Origen del Contaminante y su Carga Hidráulica, y se han analizado las potencialidades y limitaciones de la cartografía resultante. Se han obtenido mapas precisos, sin embargo, se han observado diferencias entre los índices debido a sus enfoques metodológicos, relacionadas con el proceso de puntuación de las actividades contaminantes, el inventariado de dichas actividades y el tratamiento de factores como la cantidad y la probabilidad. En base a los resultados obtenidos, los índices han mostrado tendencia a infravalorar el peligro de las actividades agrarias, las principales en la zona de estudio. Por lo tanto, dadas las características de los usos del suelo de la zona, propias del ámbito mediterráneo, se han realizado algunas propuestas de mejora de los índices.

Palabras clave: índice de peligrosidad; contaminación de acuíferos; cartografía; mapa de peligrosidad; contaminación humana.

1 Introduction

Groundwater is a key resource for human supply worldwide (Foster & Chilton, 2003). Not in vain, at least 50% of the global population depends on it to satisfy their basic daily water needs

(UNESCO, 2015), and this proportion increases to 75% in the European Union (EU) (Vargas, 2018). In the last decades, the expansion of anthropogenic activities (i.e. agriculture, urbanization, industry, etc.) that use groundwater have considerably increase the pressure over these resources throughout the world (Cosgrove & Rijsberman, 2000; Llamas & Custodio, 2002; Foster et al., 2002; EASAC, 2010; UNESCO, 2015). Consequently, according to Gleeson et al. (2012), 20% of the world's aquifers were over-exploited, and 38% of the European water bodies were under agricultural pollution threat (UNESCO, 2015). The issue is even more threatening in the Mediterranean area, where the inter-annual and the intra-annual rainfall variations enhance the use of groundwater (Moreno et al., 2005), especially in the climate's change context, where more recurrent droughts and dry periods are expected (IPCC, 2018).

Anthropogenic pressures might last for a long time and they do not only increase pollutant concentrations, but also slow down the quantity and quality of the recovery rates. Once aquifers become polluted, contamination persists and it is difficult to remove it due to either their storage, long residence time or physical inaccessibility (Foster & Chilton, 2003). In addition, monitoring and restoration of the aquifers is more difficult than in surface waters, and so it is pollution prevention (Vargas, 2018). However, prevention must be an essential component in groundwater management. Indeed, in the last years, hazard, vulnerability, and risk assessment studies have become one of the most useful tools for groundwater pollution prevention and control (Foster et al., 2002; Shrestha et al., 2016). The aim of these studies is to identify and delimit those areas that are prone to be polluted as a consequence of anthropogenic activities (Busico et al., 2017).

Groundwater pollution risk is defined as the probability that an adverse outcome occurs in a person or group of people as the consequence of a certain concentration of a hazardous agent from anthropogenic activities (Vías, 2005). Risk depends both on pollutants harmfulness and on the level of exposure (Daly et al., 2004). Therefore, in the context of groundwater pollution, a hazard is defined as a potential source of pollution resulting from human activities (Zwahlen et al., 2004). The role of the water resources and the environment regulator is to mount groundwater quality and quantity protection programs, which should include the delimitation of land-use zoning and the implementation of groundwater protection measures (Foster et al., 2002).

Groundwater deterioration can directly affect surface water bodies, wetlands, and protected areas. Therefore, in order to guarantee groundwater sustainability and to protect the good quality of the aquifers, water authorities have established laws for the groundwater's management and protection (Foster and Candela, 2007). Since the 1990s, the protection of groundwater has

become in one of the most pressing objectives in the EU. The Nitrates Directive 91/676/EEC (ND) and the Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC (UWTD) aimed to protect, reduce, and prevent, water pollution caused by nitrates from agricultural sources, and by discharges from urban and industrial waste waters (EEC, 1991a; EEC 1991b). More recently, the Water Frame Directive 2000/60/CE (WFD) and, specifically, the Groundwater Directive 2006/118/EC (GWD) aimed to prevent and face groundwater pollution in the EU by limiting the discharges of pollutants into groundwater systems and by designing measures for the reversal of pollution trends (EC, 2000; EC, 2006). In this context, hazard maps at a proper scale are key instruments both for national and local authorities with responsibilities at the planning and decision-making level for (1) the assessment of groundwater pollution, and (2) the correct implementation of preventive and mitigating measures (Mimi & Assi, 2009).

In the last decades, several authors have proposed approaches to evaluate and map pollution hazard (Johansson and Hirata, 2004). In the seventies, Mazurek published one of the first hazard indexes, the modification of the LeGrand method (Mazurek, 1979). In the next decade, Foster and Hirata proposed the Pollutant Origin Surcharge Hydraulically (POSH) method (Foster & Hirata, 1988) at catchment scale, which was modified in 2002 (Foster et al., 2002). This method classified the pollutant according to their sources and their hydraulic surcharge. Already in the 1990s, Civita and Di Maio (1997) created the Danger Contamination Index (DCI), which was the result of the combination of the intrinsic hazard of different types of pollutants derived from anthropogenic activities.

In the framework of the WFD, the European Commission enhanced the COST Action 620. This scientific report included approaches for assessing and mapping groundwater vulnerability, hazard, and risk, in order to develop a consistent European approach for the protection of karst groundwater (Zwahlen et al., 2004). The COST Action 620 also proposed a method for rating and mapping existing and potential groundwater contamination sources, the so-called Hazard Index (De Ketelaere et al., 2004). In the COST Action project, the hazard mapping approach was applied and validated in karstic aquifers across Europe: in Spain (Andreo et al., 2004), Germany (Goldscheider et al., 2004), Austria (Cichocki et al., 2004) or Hungary (Mádl-Szönyi et al., 2004). In addition, this approach was widely implemented in other countries by many authors: Vías (2005) and Jiménez-Madrid et al. (2010) mapped hazards in karstic aquifers in southern Spain, Entezari et al. (2016) analysed risk in karst aquifers in Iran based on the HI methodology, and Kuisi et al. (2014) assessed groundwater vulnerability and hazard in an arid region in Jordan. Mimi and Assi (2009) also opted for the HI method for mapping groundwater

hazard and risk in Palestina, whereas Hamamin et al. (2018) used it for mapping a water-bearing unit in Iraq. In addition, despite this method was specifically created for karstic aquifers, it was also successfully applied to groundwater bodies with different hydrogeological characteristics (e.g. Dimitriou et al. (2008) assessed pollution hazards in a heavily industrialised catchment in Greece, composed by carbonated and detritic aquifers, and Boulabeiz et al. (2019) mapped hazards sources as part of a risk analysis in a coastal Quaternary aquifer in Algeria).

The selection of the study area is justifiable, considering it is highly valuable from an ecological point of view. Not in vain, it has been declared as a Site of Community Interest, Special Protection Area for Birds, Ramsar wetland and Nature Reserve. In addition, from an economic perspective, intensive agriculture and livestock farming are the main activities and thus, the most relevant sources of employment. However, those activities are considerably pollutant and both ecological and agronomic contexts are dependent on the groundwater quality. Therefore, the identification and regulation of the potential sources of pollution need to be addressed urgently.

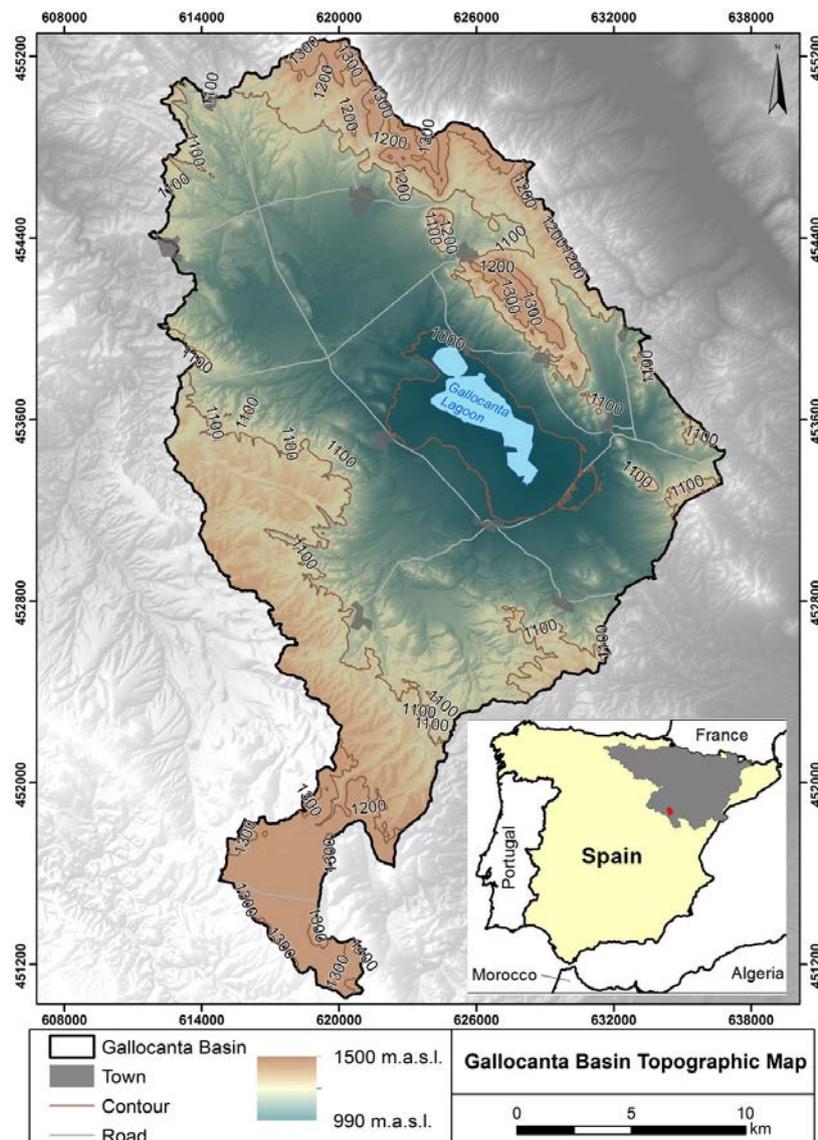
The groundwater pollution data collected in the area highlight that current protection measures related to the declaration of the study area as a Nitrate Vulnerable Zone in 1997 (Gobierno de Aragón, 1997) are insufficient. Following the Nitrate Directive (EEC, 1991a), several Action Programmes have been implemented in the last twenty years, but nitrate concentration is still higher than in 1997. Therefore, in the current climate change context, groundwater quality status may be expected to deteriorate if a different mitigation approach is not applied. Among the critics to the system of Nitrate Vulnerable Zones delimitation, it should be addressed that the term is misleading and that it does not take into account the spatial transportation of the pollutant on the surface nor in the aquifer. The system ignores two essential aspects of the groundwater pollution procedure: firstly, the spatial distribution of the sources of pollution, and secondly, the intrinsic vulnerability of the aquifer. Thus, the creation of a hazard map of the study area achieves an additional value as a tool for improving the pollution management in the area.

The ultimate goal of the research is to assess the efficiency of groundwater pollution hazard indexes widely accepted by the scientific community. To this end, three methods (the Hazard Index, the Danger Contamination Index and the Pollutant Origin Surcharge Hydraulically Index) have been applied. Based on a comparative method, the requirements, potentialities and weaknesses of the indexes at the Gallocanta Lagoon surroundings have been analysed.

1.1 Study area

The study area covers the 540 km² of the Gallocanta Lagoon catchment, an endorheic sub-basin included within the Gallocanta Hydrogeologic Unit (GHU) and located in the southern boundary of the Ebro Basin, in Spain (Figure 1). The climate is classified as Mediterranean semi-arid, due to the continental and altitudinal influence. The average annual precipitation for the period 1950–2018 was around 400 mm, peaking in Spring and Autumn, whereas the average temperature is 11.6 °C. The elevation ranges from 990 m a.s.l. in the middle of the basin to up to 1400 m in the NE and SW boundaries. However, the mean slope is 4% and the morphology of the study area is basically flat in most of the catchment.

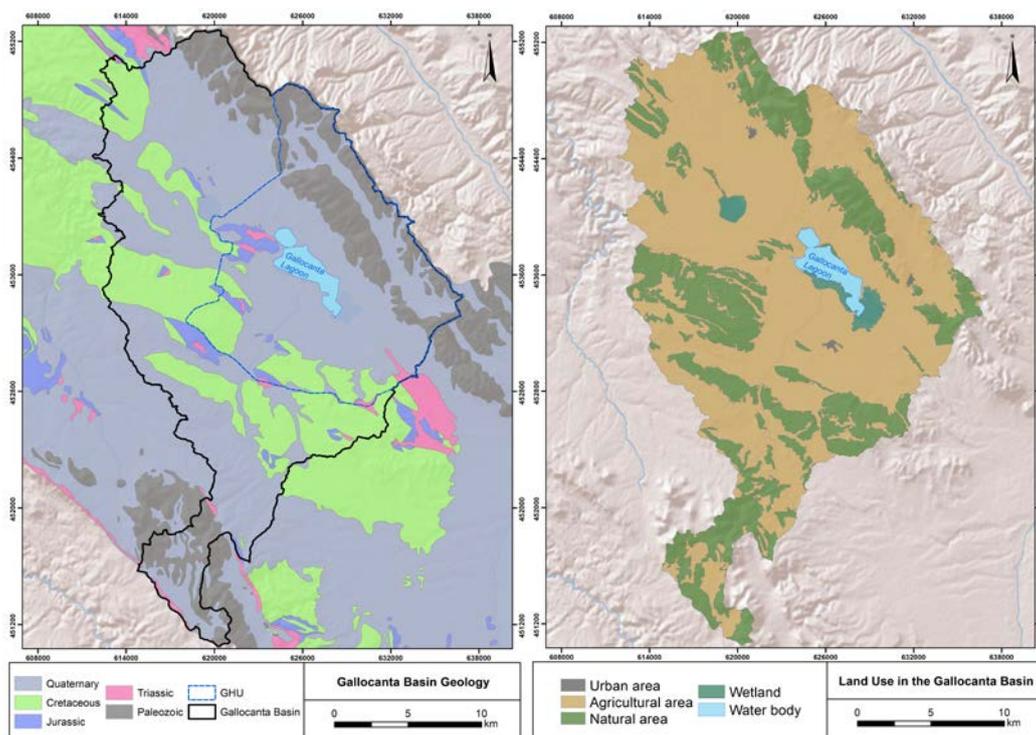
Figure 1. Gallocanta Basin topography and location



Source: own elaboration

The GHU is a multilayer aquifer system (Figure 2), which includes at the eastern limit a Paleozoic aquifer with low permeability, an unconfined shallow Quaternary aquifer occupying the central and south areas of the basin, and several carbonated aquifers formed by rocks with different hydrogeological characteristics: sandy low permeable Triassic materials, and karstic Cretaceous and Jurassic limestones (CHE, 2003). The Triassic materials have low hydraulic conductivity and they are extended beneath the Quaternary sediments in the central area of the basin. The interaction between Quaternary and Triassic materials, mainly Keuper facies, prevents groundwater to leave the basin and facilitates the presence of the lagoon (Gracia et al. 1999). On the other hand, the Cretaceous and the Jurassic aquifers may be considered the most important aquifers of the area (CHE, 2016). Cretaceous and Jurassic rocks outcrop at large areas at north, west and south (Pérez et al. 2002), and from a hydrogeological point of view, both have similar characteristics. They directly feed the Quaternary aquifer at the central part of the basin and even the Jurassic is connected to the lagoon in its northwest shore. From a social perspective, both of them supply water for the human use in the central and western part of the basin.

Figure 2. Left: Geologic map of the Gallocanta Basin (Quaternary: silt, clay and gravel sediments; Cretaceous: limestone, dolomite, sandstone and loam; Jurassic: dolomite, carniola and loam; Triassic: clay, loam and sandstone; Paleozoic: quartzite, slate, clay and sandstone). Right: Land uses in the Gallocanta Basin

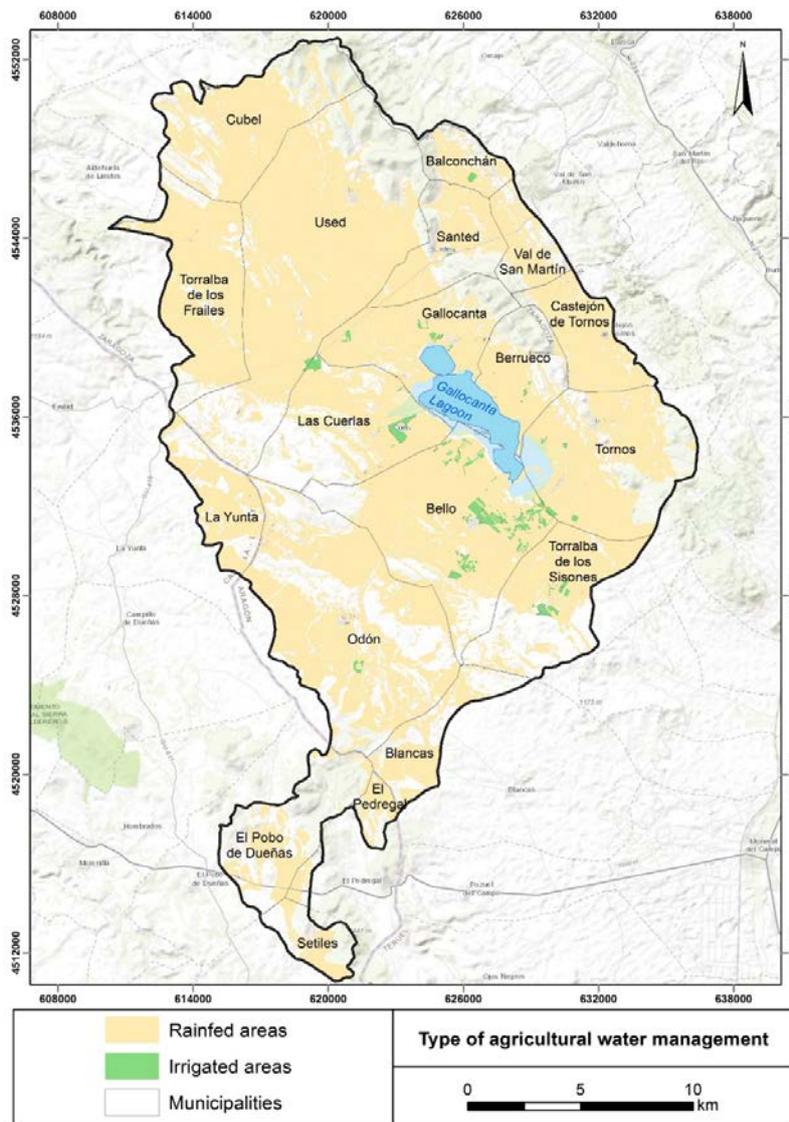


Sources: (Left) CHE; (right) CORINE Land Cover (2018)

In this geological framework, the anthropogenic activity has created a typically rural landscape, the estimated population of the area is less than 2000 inhabitants, with small villages (population <300 inhabitants) and scattered settlements related to agriculture and livestock. According to the municipal census, the most populated villages in 2018 were Used (271 inhabitants), Bello (225 inhabitants) and Tornos (213 inhabitants).

According to the Spanish Cadastre (2018), the predominant land use in the study area is arable land (67%), followed by natural or semi-natural areas (15%), forests (14%), and the lagoon and its surrounding wetland (3%), whereas the extension occupied by urban or industrial sites is only 1% (Figure 2). Tertiary activities are marginal, and the road system is composed by regional roads and a dense network of tracks.

Figure 3. Agricultural water management

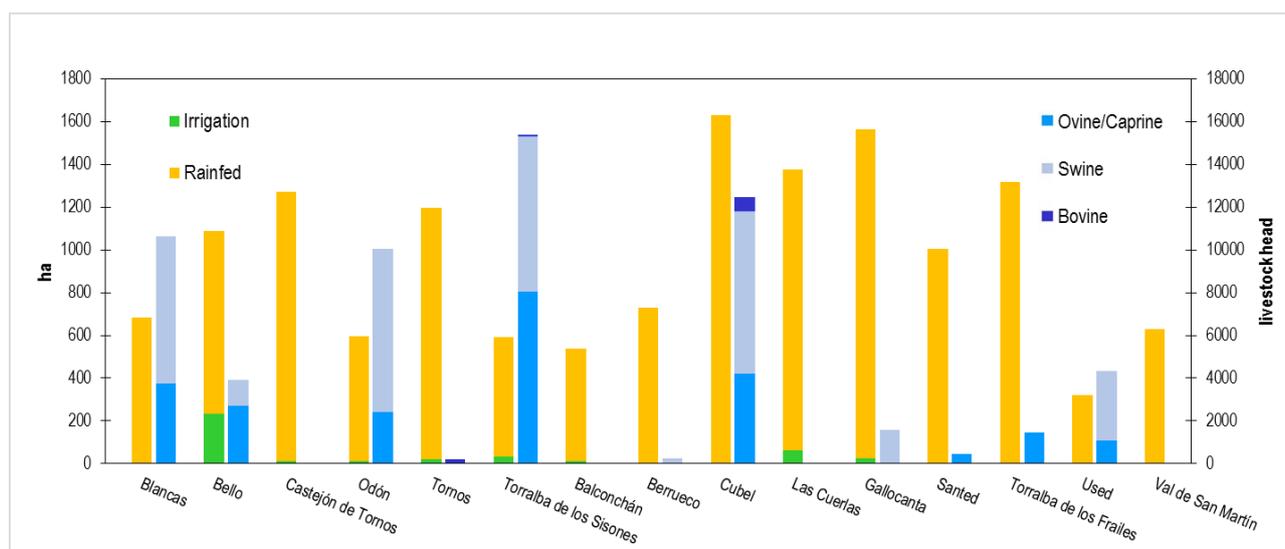


Source: own elaboration

In conjunction with the arable land, urban and industrial uses are the main sources of potential pollutants, so to catalogue them is an indispensable first step for mapping hazards in the area. In the case of arable lands, most of them are industrialised rainfed crops, dedicated to wheat, barley, some almond trees and sunflowers. On the other hand, irrigation areas are basically devoted to wheat, barley and potatoes, and they occupy 450 ha in the south, west and north shores of the lagoon (Figure 3). In some plots, industrial monoculture of wheat and barley is combined with sunflowers both in irrigated and rainfed areas. Fertilization rates are adapted to the crop needs based on the potential harvest.

Undoubtedly, agricultural activities are the predominant source of pollution, especially nitrates, not only from arable lands, but also from factory farms. Most of them are pig, cattle and sheep farms. The total livestock heads in the area are around 50,000 (Figure 4). Pig and sheep farms are broadly located across most of the municipalities within the study area, although they are especially relevant in the north (Cubel and Used), south (Torralba de los Sisonos and Blancas) and southwestern (Odón) boundaries of the study area (Figure 5). On the other hand, cattle farms are exclusively located in Tornos and Cubel. Additionally, there are several areas of traditional extensive grazing for ovine and caprine flocks, which are mostly located in the natural and semi-natural areas of the basin.

Figure 4. Surface (ha) of the agricultural lands and livestock population for each municipality in the Gallocanta Basin in 2013



Source: own elaboration

2 Methods

2.1 Inventory and mapping of the potential hazard sources

The first step has been the data collection in order to develop accurate variables. Several statistical sources and personal interviews with owners have been used for the inventory. Table 1 shows the variables, the criteria applied for classifying the activities in categories, and the source of information.

Table 1. Inventory of pollution sources

Variable	Criteria	Categories	Source
Urbanisation	Urban land uses according to the Spanish Cadastre	Urban areas	Spanish Cadastre (2019)
Isolated houses	Housing detached from urban areas	With septic tank Without septic tank	Spanish Cadastre (2019)
Paved surface	Urban streets and roads	Urban pavement	Geographical Institute of Aragon (2019)
Waste water discharges	Water treatment	Treated water Not treated water	Geographical Institute of Aragon (2019)
Dumps	Interception of the piezometric level	Reach the piezometric level Does not reach the piezometric level	Spanish Cadastre (2019) and Ebro Hydrographic Confederation (2018)
Roads and tracks	Daily Traffic Intensity	<200 cars/day 200-500 cars/day 500-1000 cars/day	Government of Aragon (2013)
Car parking areas	Type of pavement	Pavement	Spanish Cadastre (2019)
Cemeteries	Type of burial	Burial Niche	Ground truth visit (2019)
Industrial farms depending on herd size	Number of animals	<5000 livestock head 5000-10000 livestock head >10000 livestock head	Ebro Hydrographic Confederation (2019)
Industrial farms depending on specie	Livestock specie	Swine Ovine/Caprine Bovine	Ebro Hydrographic Confederation (2019)

Table 1. Continuation

Variable	Criteria	Categories	Source
State of conservation of slurry tanks or pools	Year of construction	<10 years 10-15 years >15 years	Aerial photointerpretation (PNOA, 2018)
Size of the tank or pool	Storage volume	>10000 hm ³ <10000 hm ³	Personal interview with owners
Stockpiles of fertilisers and pesticides	Type of fertiliser	Type of fertiliser	Personal interview with owners
Agricultural management	Management intensity level	Intensive Non-intensive	Spanish Cadastre (2019)
Agricultural water management	Irrigation type	Irrigated Rainfed	Spanish Cadastre (2019)
Extensive grazing	Area of extensive grazing	Pasturing area	Ebro Hydrographic Confederation (2019)

Source: own elaboration

For the inventory and mapping process, aerial photos (PNOA, 2018) have been acquired, collected and utilised for delimiting activities and land uses. Supervised interpretation of the aerial photos was combined with ground truth visits, data from the Government of Aragon, the Ebro Hydrographic Confederation and the Spanish Official Cadastre in order to build an accurate inventory of existing and potential pollutant sources. Detailed information about the location and use of the buildings has been obtained from the Spanish Cadastre. Based on this information, the variables *urbanisation*, that included the urban areas, and *isolated houses*, which included houses remote from the villages, were built; and the variable *paved surface* (paved streets and roads within the urban area) was inferred from the urbanised area. The Spanish Official Cadastre has also been used for distinguishing between different types of crop and water management regimes, e.g. irrigated or non-irrigated areas, with which the variables *intensive cultivation lands (rainfed)* and *intensive cultivation lands (irrigated)* were built. Related aspects as soil classification, irrigation type and fertilisation have been considered for classifying the variables according to the indexes' requirements. The data from the Cadastre were essential for the variables *road and tracks*, *dumps* and *car parking areas*. All these activities were categorised by the alphanumeric database of the Spanish Cadastre. Respectively, the Daily Traffic Intensity and type of vehicle, the interception of the piezometric level and the pavement were considered when classifying the variables in each index. Additionally, the information about those variables was complemented by aerial photo interpretation, fieldwork and data collection from the spatial

database of the Government of Aragon, which allowed us to distinguish specific land uses and activities such as cemeteries (*cemeteries*), untreated sewage discharges (*waste water discharges*), waste water pools or tanks (*slurry pools or tanks*) and production and storing of fertilisers (*stockpile of fertilisers*).

The geodatabase of the Ebro Hydrographic Confederation was used to obtain spatial information about potential sources of groundwater pollution: the location of water treatment plants and discharges of waste water, which were employed for the variable *sewage from treatment plants*; the location, the type of livestock and the nitrogen load of farms were considered for the variable *industrial farms*, and the traditional grazing areas were included in the variable *extensive grazing*, together with the estimated nitrogen load.

In the cases of the DCI and the POSH methods, in which additional information about variables is required (e.g. the type of livestock, the type of fertilisation, the area covered by sewage system, the water management, the soil characteristics, etc.), further data and information were collected, analysed and used for the classification of each source in the proper hazard level. This information was also useful for the calculation of the quantity and the likelihood factors of the HI. Once all the information had been collected and mapped, the data have been reviewed, corrected, and updated by 2019, since they had errors related to the type of land uses and the lack of geospatial accuracy.

Following the hazard classification proposed by the hazard methods, all the activities that could potentially be a source of pollution have been categorised in three main groups: urban and infrastructural uses, industrial uses, and agricultural uses. Once the activities had been categorised, ArcGIS 10.5 (ESRI, 2016) has been the GIS software used for the integration, collection, storing, transforming, overlap and displaying of the spatial data. Besides, all the relevant details related to the potential pollution of the activities have also been collected and included as attributes in a data base, e.g. size, area, year of construction, population, etc.

2.2 Hazard indexes application

Three independent hazard indexes have been selected for hazard mapping: the Hazard Index (HI), proposed by De Keteleare et al., (2004), the DCI index (Civita and De Maio, 1997), and the POSH index (Foster et al., 2002). The methods have been applied in the study area and afterwards a comparative analysis of the results has been carried out. The aim has been to assess the potentialities and weaknesses of each method, as well as their suitability for hazard mapping. The mapping process has been developed as described below:

a) Hazard Index (De Ketelaere et al., 2004)

Based on the step-by-step procedure proposed in the framework of the COST Action 620 (De Ketelaere et al., 2004), the hazard map was reached following the described instructions:

- Step 1: Definition and inventory of hazards

The objective is to cover all the hazards that may be significant to groundwater in a practical and economically feasible manner. A three-level classification is proposed to categorise hazards for groundwater protection purposes. Level I distinguishes hazards in three main categories according to the land use, i.e. infrastructural, industrial and agricultural activities (Table 2). Level II is based on the main source of possible contamination (solid or liquid contaminants), and is referred to the types of industrial or agricultural activities, including their specific range of contaminants. Finally, Level III describes 96 specific activities and specific land uses related to the Level II of subdivision.

Table 2. Classification of hazards observed in the study area, according to the HI

LEVEL I CATEGORIES OF HAZARDS	LEVEL II CATEGORIES OF HAZARDS
Infrastructural development	Waste water Municipal waste Fuels Transport and traffic Recreational facilities Diverse hazards
Industrial activities	Mining (in operation and abandoned) Excavation sites Oil and gas exploration Industrial plants Power plants Industrial storage Diverting and treatment of waste water
Livestock and agriculture	Livestock Agriculture

Source: De Ketelaere et al. (2004)

- Step 2: Hazard Data Requirements

The aim of assessing the potential harmfulness of each hazard requires information on the nature of the activity, the type of the substance, the amount of substance that can be released, or the status of the installation. Information about the nature of the activity have been obtained from the Spanish Cadastre, data related to the type of the substance and the status of the installation were

collected from the Government of Aragon and the amount of substance that can be release has been estimated by using aerial photo to measure the size of the sources of pollution (plots, slurry pools, dumps, etc.). That information was complemented with fieldwork and personal communication with farmers and local population.

- Step 3: Rating and Weighting of Hazards

The HI considers three factors for the hazard assessment process: the *toxicity of the pollutant* (H), the *quantity of pollutant that can be released* (Q_n), and the *likelihood of a hazardous event* (R_f). The proposed weighting values of the H factor vary between 10 and 100. The criteria for weighting hazards are related to the toxicity, solubility and mobility of relevant substances associated with each type of hazard. Thus, the determination of weighting coefficient judges the potential degree of harmfulness of those hazards. Beyond the degree of harmfulness, the quantity of a harmful substance that can be release is also a relevant factor when ranking hazards. In order to improve the rating process maintaining a fair balance with the H values, a ranking (Q_n) factor between 0.8 (low) and 1.2 (high) is multiplied by H . Finally, the third relevant factor in the rating process is the likelihood (R_f) of a hazardous event based on the infrastructural level of maintenance, the security measures adopted, or the surrounding conditions. This factor ranges between 1 (when no reduction of the probability takes place) and 0 (when there is no risk of groundwater contamination).

The method leaves the specialists to ascribe Q_n and R_f values based on the existing factors that influence the quantity of harmful substance and the likelihood of a hazardous event. In our case, those factors were adapted to the study area casuistry and to the available data. The factors were directly or indirectly related to the potential amount of pollutant that can be released (Table 3), as well as to the likelihood of discharge (Table 4). In order to ease the hazard mapping process, Q_n and R_f factors were modified when published and trustworthy information was available. Finally, the criteria for ranking Q_n and R_f were established according to the range of values of each hazard in the study area. Both Table 3 and Table 4 show the hazard, the criteria used for ranking the Q_n and the R_f factors, the source of information and the range of values.

Table 3. Criteria for the modification of the Q_n factor in the study area

HAZARD	CRITERIA	SOURCE (year)	RANGE
Urbanisation	Built-up area	Spanish Cadastre (2019)	0.8-1.2
Waste water discharges into surface courses	Number of inhabitants dumping waste water	Spanish Statistical Office (INE on its Spanish Acronym) (2018)	0.8-1.2
Road	Daily Traffic Intensity	Government of Aragon (2013)	0.8-1.2
Car parking area	Size of the parking	Spanish Cadastre (2019)	1-1.2
Agriculture	Type of crop according to its fertilisation needs	Spanish Cadastre (2019)	0.8-1.2
Factory farm	Size of the facilities	Spanish Cadastre (2019)	0.8-1.2
Slurry storage tanks	Volume storage	Spanish Cadastre (2019)	0.8-1.2

Source: own elaboration

Table 4. Criteria for the modification of the R_f factor in the study area

HAZARD	CRITERIA	SOURCE	RANGE
Cemetery	Type of burial	Ground truth visit	0.8
Car parking area	Type of pavement	Spanish Cadastre (2019)	0.95-1
Agriculture	Water management (rainfed or irrigation)	Spanish Cadastre (2019)	0.9-1
Slurry storage tank	Year of construction	Aerial photo	0.9
Stockpile of fertilisers	Protection measures	Personal interview	0.9

Source: own elaboration

- Step 4: Calculation of the Hazard Index (HI) and mapping

The HI describes the degree of harmfulness of each hazard. The following formula is used for its calculation:

$$HI = H \times Q_n \times R_f$$

Where HI is the hazard index, H is the weighting value of each hazard, Q_n is the ranking factor, and R_f is the reduction factor.

The range of HI is 0–120 scores. For an appropriate interpretation, when mapping the index, a subdivision of less than five or six classes and a proper scale of the data and the map output are suggested. In addition, when more than one hazard overlaps, it is also recommended to show the one that has the higher score.

b) Danger Contamination Index (Civita & De Maio, 1997)

This method was proposed by Civita and De Maio (1997), aiming to territorialise the risk from the contemporary presence of several contamination sources. This method is based on intrinsic hazard criteria, i.e. the specific characteristics of the sources of pollution. A Danger of Contamination Index (DCI) value, ranging from 1 to 9, is individually attributed to industrial, agricultural and livestock activities, and other punctual contamination sources. Table 5 summarises the DCI classification.

Table 5. Classification of the hazards observed in the study area according to the DCI

DCI	CATTLE BREEDING	OTHER PUNCTUAL SOURCES	AGRICULTURE
8		Storage tanks of toxic and/or hazardous waste	
7		USW unlined disposals	
6			Cultivation with high chemical support
5	Intensive swine, poultry, rabbit, breeding with more than 500 quintals of live breeding weight		Cultivation with limited chemical support and with spreading of swine and rabbit manure
4	Intensive swine, breeding with less than 500 quintals of live breeding weight Intensive sheep/goat breeding and horse breeding		
3	Intensive cattle with more than 50 units		Cultivation with limited chemical support and Spreading of cattle manure
2	Generic farm or wild livestock		Cultivation (fruit, vineyard or seed) with limited chemical support
1			Grazing

Source: Civita & De Maio (1997)

Furthermore, in order to take into account the presence of structural and non-structural protection actions, the authors recommended a reclassification at a lower hazard level, reducing the DCI value when necessary, following the operator criteria. At the same time, for some industries, the operator should also choose the DCI value based on the type of work, the water consumption rate, the existence of effluents storage, or the discharge of substances of a high potential impact on the quantity and quality of the groundwater.

c) Pollutant Origin Surcharge Hydraulically (Foster et al., 2002)

The Pollutant Origin Surcharge Hydraulically (POSH) method was created by Foster & Hirata in 1988 and modified by Foster et al. (2002), and it can be used to classify the pollutant emissions into groundwater. The method focuses on the source of the pollutant and on its hydraulic surcharge by using the location and the size of the potential pollutant activity, the type of activity and the water consumption.

The method distinguishes between punctual contamination sources and multi-punctual and diffuse contamination sources (Table 6 and Table 7). The multi-punctual and diffuse classification categorises urban wastewater discharges and agricultural activities, whereas the punctual classification includes urban solid waste, industry, refuse tanks, urban activities and mining and oil industries. This method opts for a qualitative ranking instead of a score grading rank; thus, it proposes a simple classification of the activities according to its potential of contamination: high, moderate and low. In case more than one activity overlaps, it is suggested to show the one with the highest level.

Table 6. Classification of the point pollution sources observed in the study area, according to the POSH method

Subsurface contaminants Load Potential	POLLUTION SOURCE	
	In-situ sanitation	Agricultural practices
Elevated	Population density >100 inhab/ha	Intensive cash crops and most monocultures on well-drained soils in humid climates or with low-efficiency irrigation, intensive grazing on heavily fertilised meadows
Moderate	Intermediate between above and below	
Reduced	Population density <50 inhab/ha	Traditional crop rotations, extensive pasture land, high-efficiency irrigated cropping in arid areas

Source: Foster et al. (2002)

Table 7. Classification of the diffuse pollution sources observed in the study area, according to the POSH method

Subsurface contaminants Load Potential	POLLUTION SOURCE		
	Solid waste disposal	Wastewater lagoons	Miscellaneous urban
Elevated		Any effluent if area >5ha	
Moderate	Rainfall >500mm/y with residential/ industrial type 1/agro-industrial wastes, all other cases	Residential sewage if area >5ha, other cases	
Reduced	Rainfall <500mm/y with residential/agro-industrial wastes	Residential, mixed urban, agro-industrial	Cemeteries

Source: Foster et al. (2002)

2.3 Comparative assess of the hazard indexes

The use of different ranks when scoring land uses and the heterogeneity of the quantifying process make harder to reach conclusions about the efficiency of each method. Aiming to ease comparison, a two-steps standardisation process of the scores given by the HI, the DCI, and the POSH indexes to potentially hazardous activities was carried out. First, the scores were reclassified to a 1 to 10 quantitative increasing scale, from very low to very high hazard levels. On the second step, the scores were then gathered in a five-interval regular and qualitative classification, which was used for mapping. The resulting classification includes five classes: very low, low, moderate, high and very high hazard levels, which is reproducible and can be easily followed by a non-specialist public. Table 8 shows the equivalence of the original scores and the quantity and qualitative standardised classification.

Table 8. Summary of the intervals of the HI, the DCI and the POSH approaches, and the standardised classification used for comparison

STANDARDISED SCORES	STANDARDISED INTERVALS	HI	DCI	POSH
1	Very low	1-12	1	Low
2		12-24	2	
3	Low	24-36	3	Moderate
4		36-48	4	
5	Moderate	48-60	5	
6		60-72	6	
7	High	72-84	7	High
8		84-96	8	
9	Very high	96-108	9	
10		108-120		

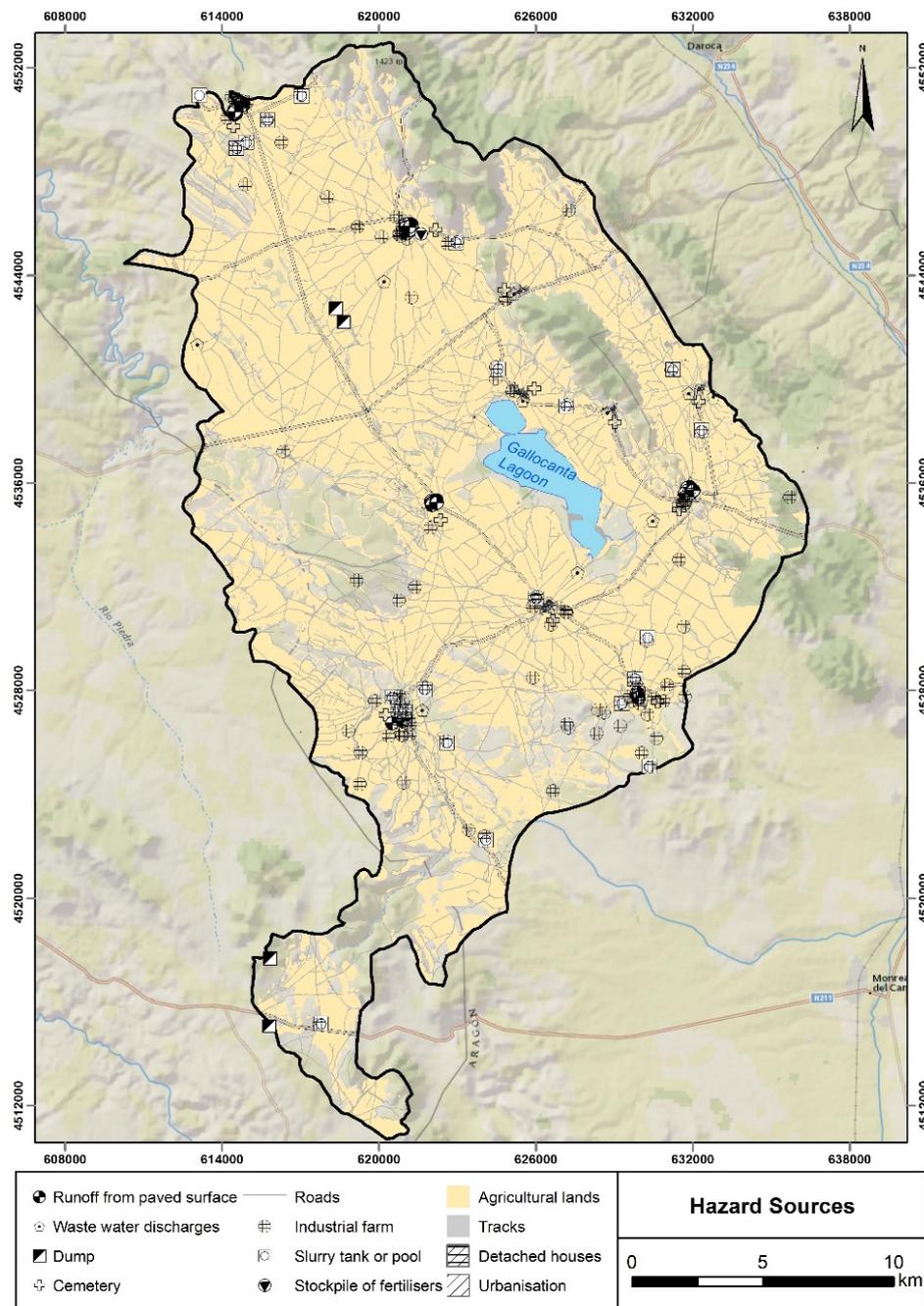
Source: own elaboration

3 Results

3.1. Hazard inventory

A series of activities were inventoried as potential pollution sources in the study area and they were gathered in urban and agricultural sources. The HI, the DCI and the POSH indexes list different contamination sources according to their methodological approach. Table 9 shows the hazards listed in each index and Figure 5 displays the spatial location of those sources of pollution.

Figure 5. Inventory of the potential pollution sources. Unclassified hazard map



Source: own elaboration

Table 9. Inventory of the potential pollution sources considered by each method in the study area

CLASS	HAZARD	HI	DCI	POSH
Urban hazards	Urbanisation	.		.
	Isolated houses	.		
	Paved surfaces	.		
	Waste water discharges	.		.
	Sewage from treatment plants	.		.
	Dumps	.	.	.
	Roads and tracks	.		
	Car parking areas	.		
	Cemeteries	.		.
Agriculture and livestock	Industrial farms	.	.	.
	Slurry pools	.	.	.
	Stockpiles of fertilisers and pesticides	.		
	Intensive cultivation lands (rainfed)	.	.	.
	Intensive cultivation lands (irrigated)	.	.	.
	Extensive grazing		.	.

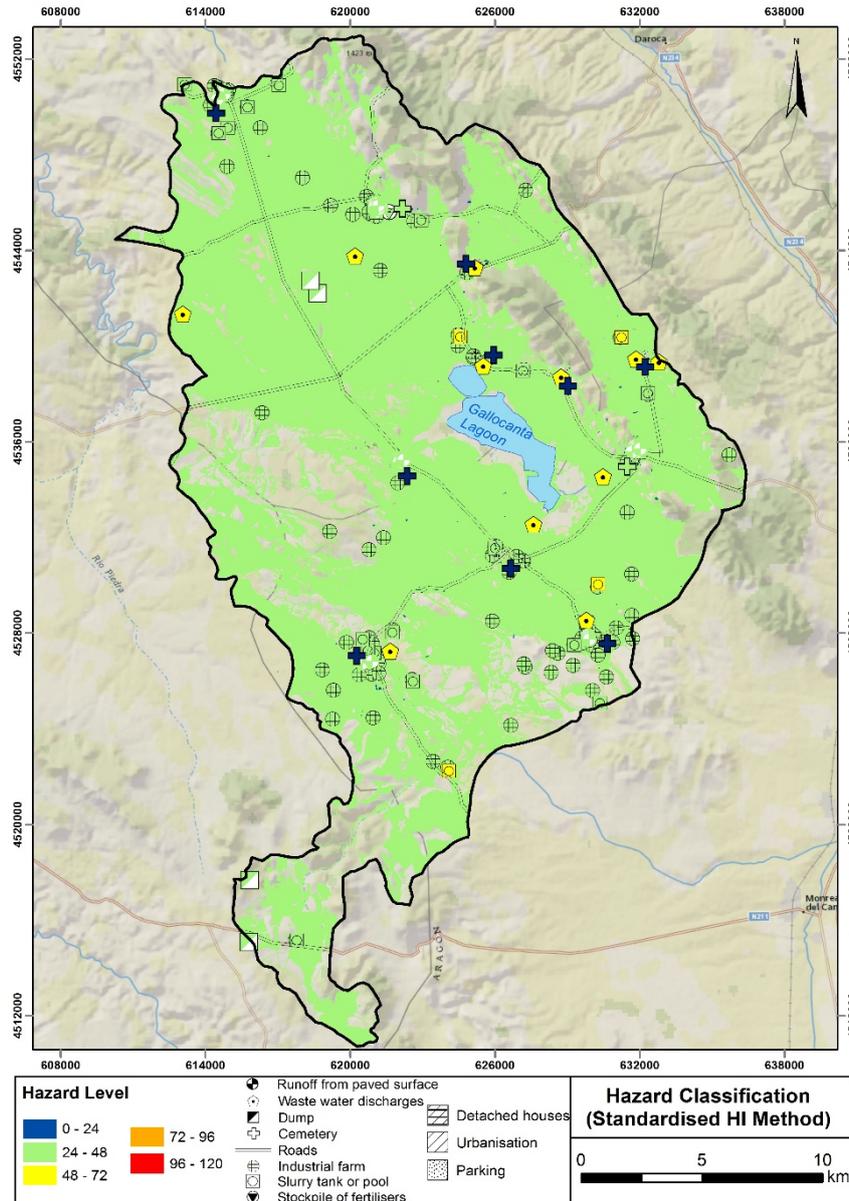
Source: own elaboration

3.2. Hazard mapping

a) HI Method

The hazard map (Figure 6) allowed to conclude that the main class of hazard index is low type (66.5 % of the study area), and only a few punctual pressures of very low (<1 %) and moderate (<1 %) hazard levels were found. The scores of the HI in the study area ranged between 18 and 54 (Figure 10). The predominant low level was given to waste water infrastructures, e.g. urbanisation with sewer systems, drains for runoff from paved surfaces, and waste water treatment and discharge plants; transport infrastructures, e.g. roads and tracks; agricultural land uses, e.g. rainfed and irrigated areas; and livestock facilities, e.g. farms and modern slurry storage tanks and pools. On the other hand, very low hazard level included certain rainfed crops with low fertilising needs, small farms, animal barns, and cemeteries, whereas isolated houses without sewer systems, old slurry storage pools and waste water discharge pipelines without treatment, were classified as moderate hazard level activities. Neither high nor very high hazard level activities were found in the study area. The most hazardous activities considered by the HI were isolated houses without sewer systems and waste water discharge into surface water courses (H = 45), which were included within the infrastructural group, and pools of slurry storage (H = 45), included within the agriculture and livestock group.

Figure 6. Groundwater pollution hazard map of the Gallocanta Catchment (HI Method)



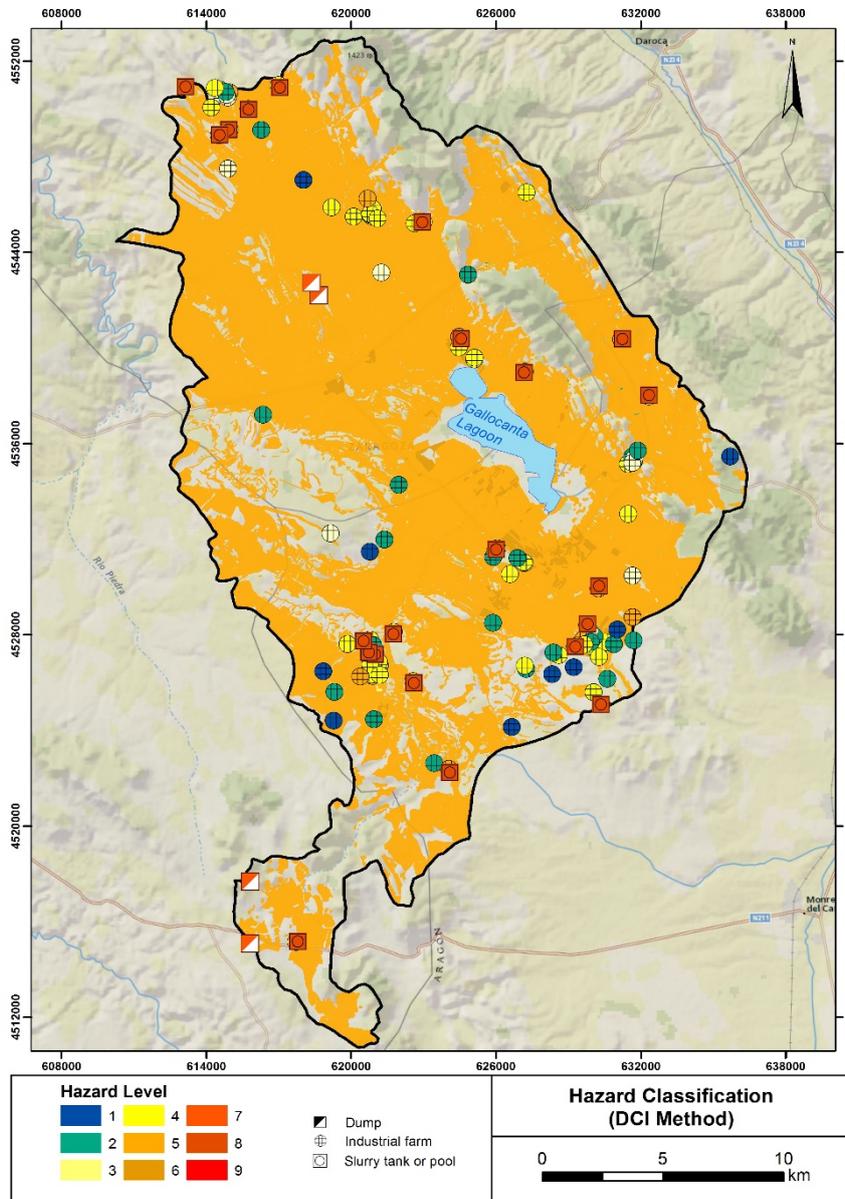
Source: own elaboration

b) DCI Method

The map shows the hazard classification based on the DCI method (Figure 7). In the study area, the DCI ranges between 1 and 8. Thus, no extreme values of 9 were given to any land use in the basin (Figure 10). According to the hazard ranking, most of the area may be classified in the moderate hazard level (63.5 % of the study area scores between 4 and 6), whereas <1 % of the study area is ranked in the low (DCI = 2-3) or high (DCI = 8) hazard level. Intensive livestock farming, irrigated areas and rainfed crops, were classified as moderate, storage of hazardous wastes from farming was designated as high, and generic farms and crops with limited chemical support (fruit and vineyards) were considered as low hazardous activities. Extensive grazing areas

were also considered as low hazardous activities (DCI = 1). Therefore, the most harmful activity is the storage of toxic or hazardous wastes in tanks or pools (DCI=8).

Figure 7. Groundwater pollution hazard map of the Gallocanta Catchment (DCI method)



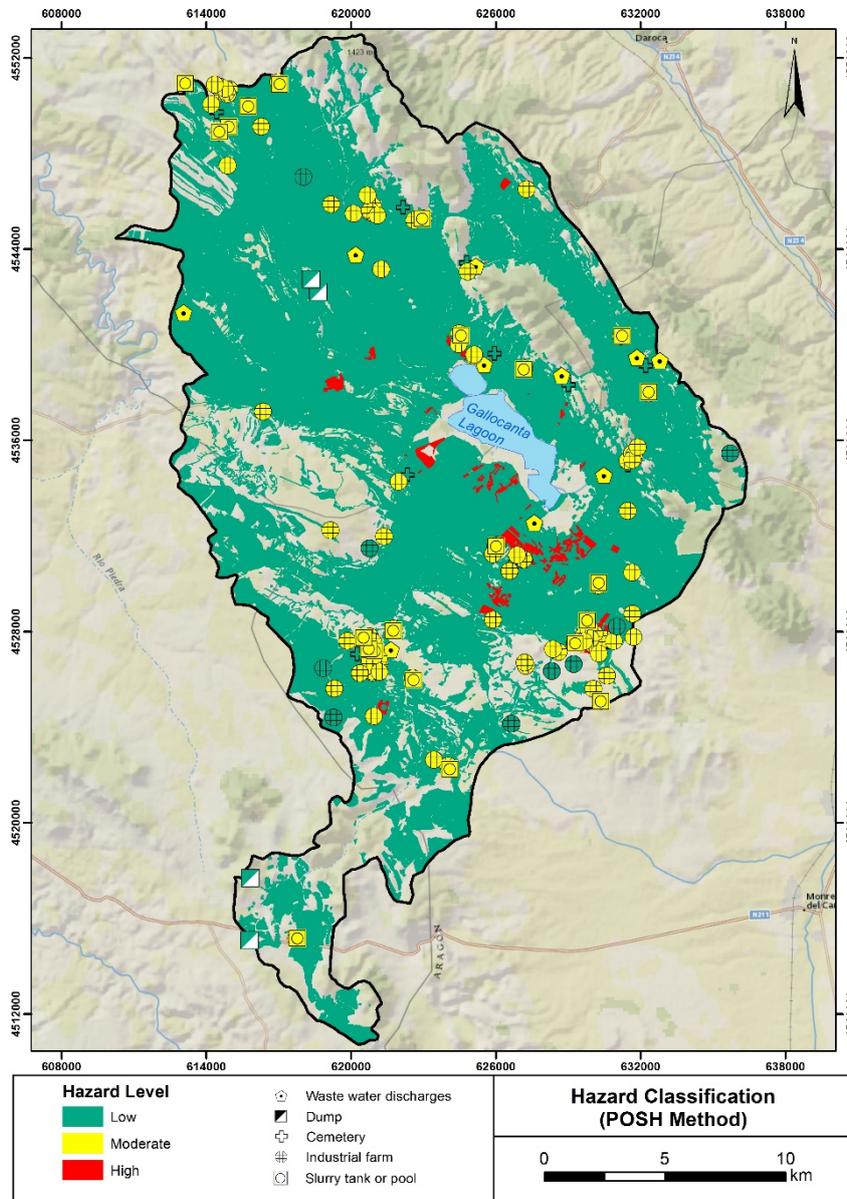
Source: own elaboration

c) POSH Method

In this case, the low range of the hazard classification allows to classify activities within the three levels of hazard (Figure 10). The majority of the study area has been designated in the low hazard level (62.9 %) due to rainfed agricultural lands, extensive pasturelands, urban areas with sewer systems and low population density, and small graveyards. The moderate (<1 %) and the high level (<1%) have been only found in isolated plots. The latter was basically related to

irrigation areas, whereas the moderate designation belongs to factory farms, waste water treatment and discharge plants, and slurry tanks (Figure 8).

Figure 8. Groundwater pollution hazard map of the Gallocanta Catchment (POSH Method)



Source: own elaboration

3.3. Hazard mapping standardisation

In the case of the standardised HI method, no changes were found in the interval's classification due to the similar gathering process used by both indexes. Nevertheless, more notorious variation could be observed when reclassifying the DCI and the POSH classes.

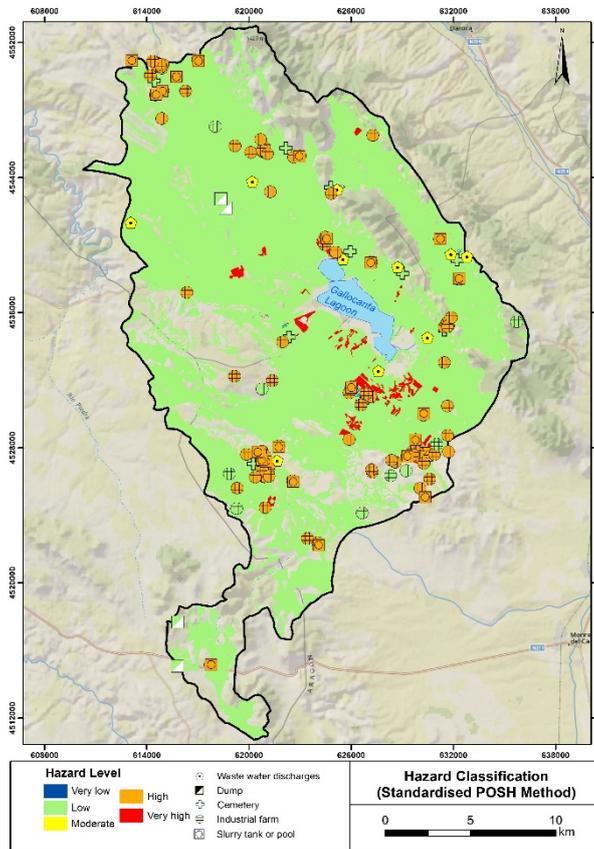
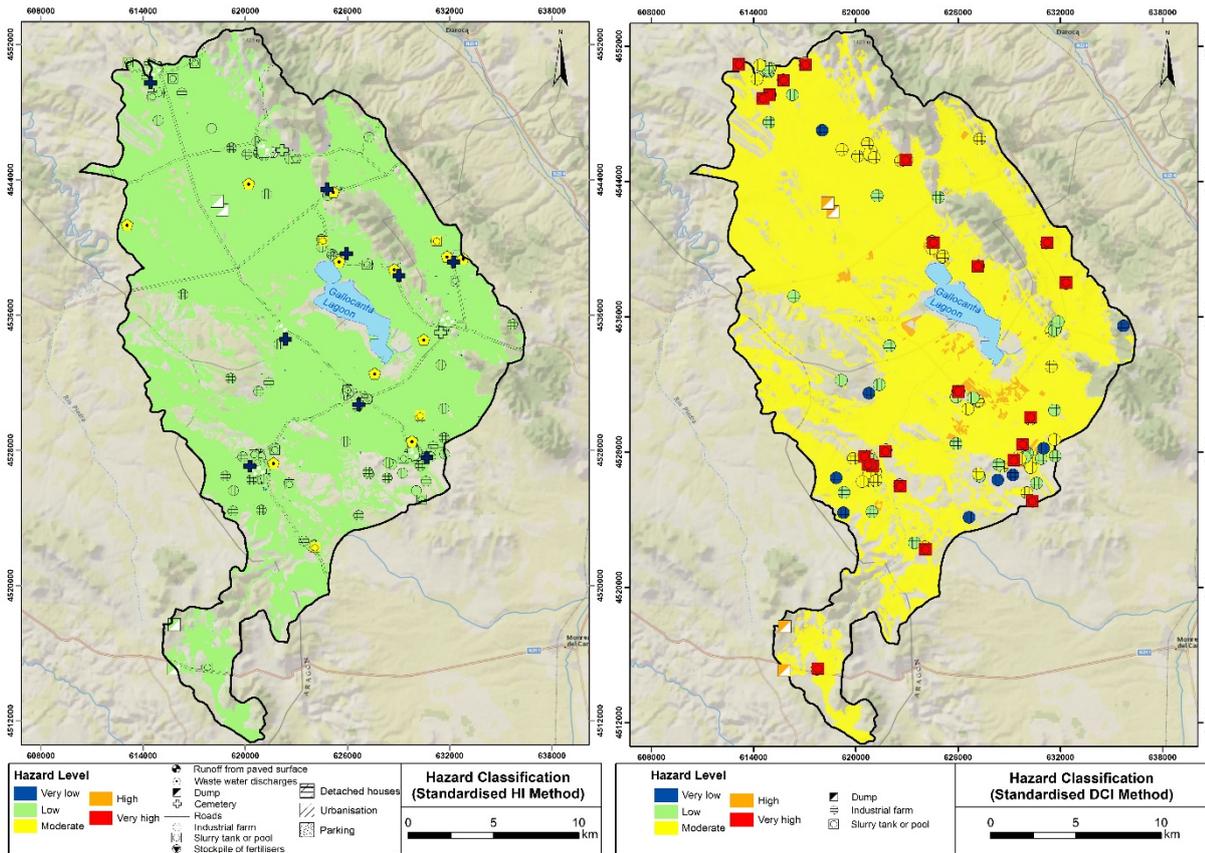
Table 10. Surface extension of hazards according to the standardised hazard index

Index	Very Low (%)	Low (%)	Moderate (%)	High (%)	Very High (%)
HI	<0.05	66.5	<0.05		
DCI		<0.05	63.5	<0.05	
POSH		62.9	<0.05	0.84	
Stand. HI	<0.05	66.5	<0.05		
Stand. DCI		0.05	62.7	0.84	<0.05
Stand. POSH		0.15	62.7	0.03	0.84

Source: own elaboration

Figure 9 shows the maps obtained after the standardisation procedure. In relation to the standardised DCI (Figure 9), less than 1% of the study area was considered in the low (0.05%), high (0.84%) or very high (<0.01%) classes, whereas 62.7% of the territory was situated in areas with a moderate hazard level. In the case of the standardised POSH index, the sum of the extension of the low, high and very high classes (0.15%, 0.03% and 0.84%, respectively) represents the 1% of the study area. Meanwhile, the rest of the basin (62.7%) was included in the moderate hazard level. As shown in Table 10, even after the standardisation procedure, still no areas of high or very high hazard levels were found in the HI, where the low interval is the uppermost. On the contrary, the Standardised POSH index and the DCI did not classify any activity in the very low hazard level. Overall, the DCI and the POSH indexes ranked activities in the same intervals, but the classification of those activities varies from one to another. Whereas the DCI mostly ranked activities in the moderate level, the same activities are classified in the low or high levels in the POSH index. After the standardisation, the moderate level become into the dominant interval both in the DCI and the POSH methods, although slight differences still exist, especially in the high and very high intervals.

Figure 9. Standardised hazard maps of the Gallocanta Catchment



Source: own elaboration

4 Discussion

The comparison of the results highlights a series of differences in relation to the hazard classification in the study area, which are based on the different methodological conception of each index. Those variable methodological approaches are evidenced in three aspects described below: the heterogeneity of the hazard rating process, the differences in the inventory of hazards, and the influence of factors such as likelihood or quantity.

4.1. Differences related to the rating procedure

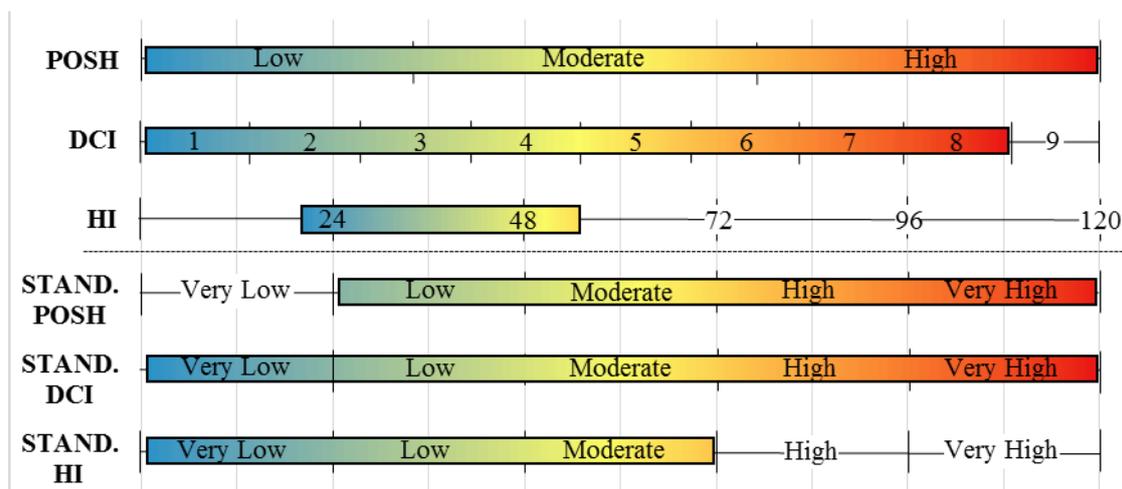
It has been already mentioned that the Level I of the HI index distinguishes between infrastructural facilities, industrial activities and agricultural and livestock land uses. This is a standard classification that can be easily used for any kind of regional analysis. It is similar to the one selected by the DCI and by the POSH. The first considers industry, cattle breeding, agriculture and other punctual sources related to urbanisation and infrastructures, whereas POSH separates punctual and non-punctual sources but also distinguishes among industry, oil and mine activities, agricultural practises, urban discharges, and other activities such as urban solid waste, waste water pools or sewer systems. Setting a weighting system based on the harmfulness of the potential pollutant allows a comparison between the different types of hazards (De Ketelaere et al., 2004). However, a quantitative comparison of the weights has revealed significant differences both between activities in a certain index and between the same activities in each index.

Due to the toxicity of the pollutants and to the long residence time in the groundwater system, industrial activities have been generally considered highly harmful for groundwater (Gallagher et al., 2008; Pal, 2017, Santucci et al., 2018). However, due to the different types of industry, not all of them have been classified with the same hazard level. The variation in industries typologies has been reflected in the scores of the HI, the DCI and the POSH indexes, since the industry group have had the widest range of scores. Overall, the most hazardous activities belong to the industry group (e.g. nuclear waste site, petroleum refining and chemical, gas, and oil industries). These activities have been considered significantly more harmful than the most hazardous activities from the agriculture and livestock group (waste water irrigation, H = 60; cultivation with high chemical support, DCI = 6; and intensive cultivation zones, POSH = High) but similar to the infrastructural group (waste water injection well, H = 85; toxic or hazardous unlined waste disposal, DCI = 9; and abandoned urban areas, POSH = High).

The variation in the classification of the slurry storage tanks in each index could be useful for analysing how the differences in the methodological approach can modify the weight they give to each activity and thus, the hazard map. Both the HI, the DCI and the POSH methods listed this activity, but whereas the first classifies it within the moderate hazard level, the DCI included it as a highly hazardous activity, and the POSH method listed it in the low hazard level. The consequence of this heterogeneity on the hazard classification may be the design of confusing maps that are not representative. The lack of specific criteria when assessing groundwater hazards is also evident if an analysis of the land uses' classifications is done. In the HI, during the weighting step, every type of crop is treated in the same way, without taking into account plant needs nor irrigation regime. Cultivation areas are therefore ranked between the very low hazard level and the low hazard level. The consequences are homogeneous maps that are not representative of the real hazard of those areas. On a different perspective, the DCI and the POSH index methodologies try to make differences between agricultural areas based on the crops needs, the presence of irrigated or rainfed areas and the use of fertilisers. The result is a better resolution on the potential hazard of cultivation areas.

Apart from the methodological approach of each index for the weighting procedure, the differences between the scores range, and the use of quantitative and qualitative classification, made hard the comparison of hazard maps. In order to allow the comparison of the hazard ranks, a standardisation of the scores was performed. Figure 10 shows the ranges of the scores for each index and for the related standardised index in the study area. As shown, the standardisation process slightly changes the hazard ranking used by each method. The HI scores remain in the same intervals after the standardisation procedure, since the original classification in five intervals is similar to the categorisation used by the standardised index. In the case of the DCI, the range of scores in the study area was from 1 to 8, whereas the modified index ranges between very low and very high levels. On the other hand, the POSH index completely covered the spectrum of classification. Nevertheless, the standardised POSH index ranged from low to very high level. Compared with the DCI and the POSH index, the HI showed a tendency to underrate hazard in spite of the standardisation.

Figure 10. Score and interval ranges for the original and the standardised methods



Source: own elaboration

Furthermore, the differences in the hazard level during the rating process and its proportional characteristics may be masked by the unappropriated designation of intervals when classifying and mapping the hazards. This issue was especially evident for the HI, where the wide range of scores led to categorise several intervals. The authors suggested a subdivision of less than five or six intervals (De Ketelaere et al., 2004), so, following the indications, a five-interval classification was applied for the HI in the study area. However, due to the territorial context, the prevalence of low level hazardous activities, and the reduced area of moderate and very low hazardous activities, the resulting map barely differentiates between intervals. A similar issue occurs when mapping the DCI, which distinguishes nine categories of hazard. In this case, the POSH index only distinguishes three levels of hazard. This simple classification may ease the map creation process and the reader understanding, although details have been lost due to the generalisation approach.

4.2. Differences related to the inventory of hazards

In regard to the lack of heterogeneity of the hazard maps, the influence of the number of activities listed in each index should also be taken into account. If a short list of land uses tends to the generalisation of hazards, a too detailed list of activities, similar to the one proposed by the HI, is undoubtedly useful. However, very diverse study areas were needed since, in territories with a low variety of land uses, the index was prone to be little discriminant. In those cases, land uses usually had similar pollution potential, thus, they were gathered in the same interval. In this type of areas, approaches with narrower score ranges may represent results in a more heterogeneous way. This is the case of the Gallocanta Basin, where the predominance of

agricultural and livestock activities is reflected in a homogeneous hazard classification for the HI, whereas the POSH index shows activities within the high, the moderate and the low hazard levels. The values of the activities categorised by the HI range between 18 and 54, so they all are classified in the very low, low, or moderate intervals, while the DCI and the POSH indexes range between 1 and 8 and from low to high levels, respectively. Therefore, extreme values are not represented in the study area.

The different approaches during the inventory of hazard steps were related to the list of hazards classified by each index. Although the indexes followed a similar classification, they did not distinguish the same sources of pollution and the degree of detail they reached was variable. As a consequence, in methods that did not list detailed sources (e.g. the DCI and the POSH), several sources may be uncatalogued and thus, hazard level would be inaccurate. For example, in the Gallocanta Basin, conventional roads, rural tracks, isolated houses without sewer systems and cultivation lands could be considered as important sources of pollution. Nevertheless, roads, tracks and isolated houses are not included in the DCI nor in the POSH index classification, whereas agricultural lands are not extensively classified in the HI. As aforementioned, the agricultural plots, are the main land use in the Gallocanta basin. Traditionally, agriculture has been widely recognised as one of the most hazardous activities for groundwater quality (Sutton et al., 2011; Wick et al., 2012; Zhang et al., 2019), due to the leaching of fertilisers and pesticides used for increasing production. Consequently, in agricultural areas, the most frequent pollutants are nitrates and other contaminants related to fertilisation, which could be considered less harmful than contaminants from industrial or urban sources and are easier to mitigate by natural dissolution (Vías, 2005). This author observed that the HI index is intrinsically weak when rating the hazard level of some sources of pollution. In this regard, the low hazard level associated to most of the urban and agricultural sources in the study area were based on the conceptual approaches of the indexes and on the idea of the lower persistence of the pollutants, especially compared to other types of substances like heavy metals or industrial sewage (Burri et al., 2019). However, the fact is that most of the groundwater bodies that have been declared as affected by nitrate contamination in the EU last years or decades to recover a good quality status (EC, 2018).

Whereas in industrial and urban areas the pollution is mostly punctual or lineal, and is basically based on an accident or a hazardous event, diffuse pollution from agriculture provides a slow but constant flux of pollutants to groundwater, which is hard to prevent and control. The most extended way to protect groundwater is related to the implementation of action programmes that establish legal threshold of fertilisation, control measures, and fertilisation rates (Worrall et al.,

2009). The establishment of a specific law for nitrate pollution from agricultural sources in the EU (ND 91/671/EEC) and the implementation of several NVZs across the continent serve as a reference of the magnitude of this issue in Europe.

In spite of this, the HI and the DCI classify agriculture below moderate hazard level, and only the POSH method put intensive agriculture areas with low irrigation efficiency on the same level that pollutants from heavy industries. This fact could be contradictory with the current groundwater situation in the Gallocanta Basin, since mean nitrate concentration in the aquifers is above the legal threshold of 50 mg L^{-1} , and some sites reach concentrations of 120 mg L^{-1} (CHE, 2016). The idea of the agriculture undervaluation as a source of pollution is supported by two evidences. On one hand, the GGB is partially declared as a Nitrate Vulnerable Zone, therefore, the use of fertilisers is legally established. On the other hand, intrinsic vulnerability of the area to groundwater pollution is not very high (CHE, 2019). Both facts seem to highlight that the risk of groundwater pollution has been underrated due to inaccurate rating of diffuse pollution sources, mainly agricultural activities.

4.3 Differences related to the treatment of quantity and probability

The hazard indexes base the hazard classification on three factors: the toxicity of the substance, the quantity of pollutant that can be released, and the likelihood of a hazardous event. However, each method considered those factors from a different approach.

The quantity of potential polluting substances discharged does not allow a direct relationship with their incidence as groundwater contaminants, and it is the subsurface mobility and persistence of contaminants that are the key factors (Foster et al., 2002). Overall, some correlation between the amounts of fertilisers used, the leaching rate, and the quantity of pollutants that reach groundwater, can be stated (Foster et al., 2002).

The HI introduces quantity (Q_n) as a correction factor in the index calculation formula. The aim is to modify the harmfulness of anthropogenic activities based on the quantity of pollutant liable to be released. Nevertheless, according to the authors, the influence of this factor should not substantially deviate the weighting value assigned to a certain hazard (De Ketelaere et al., 2004). Therefore, the range of values proposed by this index prevent from obtaining a high or very high categorisation in activities with low toxicity, which can pollute groundwater if the flux is intensive but constant. Vías (2005) already mentioned this weakness and highlighted that the index could lead to fail in the representation of the real situation in the study area. In addition, the basis of the HI is mainly the toxicity of the pollutants instead of the quantity, so the variations related to this

factor are usually irrelevant. This is evidenced by the fact that 30% and 43% of the listed sources, respectively, are able to increase or decrease its hazard level due to the Q_n (Vías, 2005).

In the case of the DCI, the index is based on the water consumption, the type of work, and the presence of refluents or refuses storage with high toxicity (Civita & Di Maio, 1997), but it does not take into account the amount of those refluents. On the other hand, the POSH method considers quantities of pollutant substances used or discharged on its classification of points and diffuse sources of pollution. In the case of non-punctual sources, the amount and type of fertiliser is intrinsically related to the agricultural practices, which determines the hazard level. In urban sources, the ranking is based on the proportion of lands uncovered by sewerage systems and the population density, thus, the quantity of pollutants discharged are qualitatively considered in the categorisation of sources. Moreover, the point sources directly quantify the amount of hazardous chemicals substances used by industries for the hazard classification. It also indirectly estimates the amounts of pollutants in relation to the size of urban and industrial areas.

Apart from the quantity, another key aspect when assessing hazards is the estimation of the likelihood of occurrence of a hazardous event. Generally, the hazard level of a particular activity is related to the probability of groundwater pollution. However, this statement did not apply from the diffuse pollution perspective, which works as a low but constant source of pollution, i.e. the low hazard level of agriculture and urban activities do not involve low likelihood of groundwater pollution.

The HI considers likelihood of groundwater pollution as a reduction factor (R_f) when assessing potential sources of contamination (De Ketelaere et al., 2004). This method follows a quantitative approach, and gives a likelihood value to each activity. The type of activity, the presence of protection and security measures, or the age of the facilities, determine the value of R_f , which is included in the HI calculation formula. Thus, in cases where R_f is zero, it is considered that no risk of groundwater pollution exists, whereas if no information about such measures is known, R_f is set to one, and no reduction of the potential impact to the groundwater occurs.

A large number of anthropogenic activities are potentially capable of generating a significant contaminant load, although only a few types are commonly responsible for the majority of the serious cases of groundwater pollution (Foster et al., 2002). From the HI approach, the quantitative determination of the probability of contamination is hard to achieve, and the estimation of the rate of reduction strongly differs from one activity to another. For instance, in the study area, probabilities of diffuse pollution from agricultural and urban sources are difficult to

quantify, thus the value of R_f was close to one in most of the potential sources, depending on the type of crop and the distance to the sewerage system, respectively. The type of crop, the quantity of fertilisers applied or the status of the sewerage system are useful indicators, although only small deviations from one are recommended to be applied in order to not underestimate hazards (De Ketelaere et al., 2004).

The DCI basically follows the rating system proposed by the USEPA (1978) and Mazurek (1979), but it also includes agricultural activities and diffused sources. This index considers that a probabilistic evaluation of the hazardous events cannot predict the frequency of future groundwater contamination (Ducci, 1999) and should not be applied to groundwater. In this manner, it omits both the inclusion of a correction factor as well as the qualitative consideration of probability during the weighting process. However, the DCI intrinsically considers the influence of the probability, since it recommends a reclassification at a lower hazard level when structural or non-structural measures are present.

In contrast to the HI, the POSH method uses a qualitative approach, in which the likelihood is previously taken into account during the categorisation of anthropogenic activities. The POSH method characterises the potential sources of pollution on the basis of the likelihood of the presence of contaminants into groundwater, and its persistence and mobility (Foster et al., 2002). The likelihood is then associated with the type of anthropogenic activity and the estimated hydraulic surcharge based on the water use. In the case of agricultural activities, the probability of the presence of a contaminant load depends on the type of agricultural activity. Usually, more traditional crop rotations, extensive pasture or ecological farming present less probability of pollution than monoculture, irrigated or intensive cultivation. The categorisation of agricultural lands based on its potential to pollute groundwater systems generally depends on soil properties, rainfall or irrigation regimes, the type of crop and the quantity and variety of fertiliser and pesticide applied. In the study area, the POSH index includes irrigated areas in the high hazard level due to the intensive use of fertilisers and the irrigation management.

The estimation of the quantity and the likelihood factor in the study area depended on the available information and on the quality of the collected data. Table 3 and Table 4 list the sources in which Q_n and R_f have been modified. Following the instructions proposed by De Ketelaere et al. (2004), when no information was available, Q_n has been set to 1.2 and R_f has been set to 1. Thus, the hazard estimation showed the maximum hazard potential.

4.4 Common challenges of hazard mapping and proposal for improvement

The inventory and delimitation of the potential sources of pollution have had to deal with a traditional issue of the data spatial representation; this is the concurrent representation of punctual, linear and polygonal elements on a map (Pueyo et al., 2006). Bearing in mind that the objective was to obtain a comprehensive and easily legible map at a catchment scale, which could include all the potential hazards, the symbology has tried to represent different activities in a logical way. The hazards have been represented on the maps by means of symbols or patterns of different colour to indicate their potential degree of harmfulness. As a thematic map, the hazard maps show the distribution and location of different types of hazards.

Punctual symbols have been used to represent located but not innocuous hazards (e.g. *factory farms, slurry storage tanks, waste water treatment plants, etc.*), whose size cannot be presented in any other way but using this kind of symbols due to its small dimensions. On the other hand, extensive activities, usually related to sources of diffuse pollution as agricultural lands or urbanisation areas, have been presented by means of polygons of variable size.

The spatial representation of punctual symbols faces two main issues at the study area. First, at the regional scale, the size of the figures should be big enough to be easily observable, which usually means a lack of accuracy related to the precise location of the activity. Secondly, the overlapping of nearby points complicates the interpretation of the map. In general, punctual sources of pollution classified in the high or very high level are not properly perceived as dangerous by the general public due to the size of the symbols on the maps. In relation to this, it is not possible to visually compare between the relevance of the diffuse and the punctual pollution. Those semiotic and representation problems have not been solved by any method.

The accuracy of the map in relation to the distribution of the hazards is dependent on the quality of the original data and the scale of information (De Ketelaere et al., 2004). In the Gallocanta Basin, a high resolution scale was used to collect data, whereas the scale of the output map was regional. Consequently, the level of detail of the original data was higher than the resolution of the output map, so following the instructions given by Conrad et al. (2004), most of the local information should be adapted to the output scale, although this usually implies a loss of information or accuracy. Accurate and detailed data are essential when mapping hazards, since the correct delimitation of hazardous areas can make the difference in the case of the implementation of policies aimed to protect both the environment and human beings. In this study, punctual sources of pollution have been represented by means of polygons or punctual

symbols in regional maps, but have been complemented with maps with larger scales where needed.

Finally, both the tendency of the homogeneity of the uses at the study area, the wide range of hazard degrees of the methods and the detailed comparative analysis of the indexes, allow us to observe conceptual limitations. Those limitations skew the results in two ways: firstly, they tend to make the hazard maps uniform, and secondly, they are prone to undervalue the hazard level of certain rural activities. Among the causes of those limitations, it can be highlighted the fact that the more harmful activities are given, the higher the hazard ranking, even though the hazardous event is less likely than constant pollution from low harmfulness activities in the long term. Consequently, non-point sources of pollution (e.g. agriculture) are systematically gathered in the moderate and low intervals, without taking into account consistent hazard levels related to the constant flux of pollution from diffuse activities compared to the eventual contamination from punctual sources. Another cause could be that the thresholds of the low, moderate and high hazard levels are not based on objective criteria. In theory, a division into regular intervals does not follow a proportional criterion between the interval classification and the existent pollution input of the activities.

After the application of the methods and the comparative analysis of the results, several proposals of improvements may be suggested in order to obtain better hazard maps. (1) It seems necessary to calibrate the ranking and setting the limits of the intervals by comparing the scores given to the activities and the collected pollution data of the area. The comparison would allow to improve the proportionality of the hazard level given by each method, and to avoid contradictions as those observed in the study area, where the theoretical hazard classification does not match with the highly polluted groundwater system. (2) It may be considered a change of the treatment to the diffuse pollution sources, especially in comparison to the punctual sources. The applied methods give more relevance to the theoretical harmfulness of a potential hazardous event than to the likelihood of occurrence of the event itself. Therefore, the potential pollution of non-punctual activities, such as agriculture, are underrated since their harmfulness is low but constant and sustained over time, which contribute to the accumulation of pollutants.

5 Conclusions

In this research, groundwater hazard mapping was performed by using HI, DCI and POSH methods in the Gallocanta Basin (Spain). A comparison of the hazard maps was done to assess their effectiveness representing potential and existing sources of groundwater pollution, and the

differences between methods were explored. The main issues of the hazard mapping process were related to the heterogeneity of the methodological approach and to the tendency of the methods to underestimate hazard degree in the Mediterranean area.

The results showed that the methods differed in the hazard categorisation of the Gallocanta Basin. The HI tended to classify most of the study area in the low hazard level, whereas the DCI and the POSH methods allowed to map sources with a higher hazard level. The variations in the hazard maps were due to differences in the weighting procedure, the categorisation of potential sources of pollution, and the influence of factors such as quantity or likelihood.

The methodologies were designed to be applied in different types of contexts so they consider a wide range of human activities. In comparison to agricultural and urban sources, which are indirectly related to the low hazard level, industrial activities are classified as the most pollutant sources. However, in the study area, agriculture and urbanisation are the dominant land uses. Although such uses have a lower toxicity than the industrial sources, they could eventually be as hazardous as industrial activities due to its characteristics (e.g. non-point sources, intensive agriculture and urbanisation, etc.).

In the light of the hazard maps, the hazard level of agricultural and livestock sources is generally underrated by the applied methods. This is corroborated by the fact that the GHU is partially affected by pollution from agricultural sources, and consequently declared as a NVZ for twenty years. In spite of this, they are classified as low or moderate sources of pollution. Therefore, underestimation of the hazard level may lead to the decision-makers to implement inappropriate measures committed to reduce the risk of groundwater pollution, and, therefore, to the inaccuracy of the programmes.

Acknowledgements: Financial support for this work was provided by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness via the Research Project AGRO-SOS (CGL2015-66016-R). This work could also be done thanks to a PhD fellowship granted by the Government of Aragon to José María Orellana (BOA 20/07/2017).

Authorship statement: The authors declare no conflict of interest. The participation of the authors in the article is as follows. José María Orellana: literature review, introduction, data collection, cartographic analysis, results and conclusions. María Jesús Perles Roselló: literature review, methodology and discussion.

References

- Andreo, B., Goldscheider, N., Vadillo, I., Vías, J. M., Neukum, C., Brechenmacher, J., & Sinreich, M. (2004). Sierra de Líbar, Southern Spain. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (pp. 183–200). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.
- Boulabeiz, M., Klebingat, S., & Agaguenia, S. (2019). A GIS-Based GOD Model and Hazard Index Analysis: The Quaternary Coastal Collo Aquifer (NE-Algeria). *Groundwater*, *57*(1), 166–176. <https://doi.org/10.1111/gwat.12824>
- Burri, N. M., Weatherl, R., Moeck, C., & Schirmer, M. (2019). A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of the Total Environment*, *684*, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
- Busico, G., Cuoco, E., Sirna, M., Mastrocicco, M., & Tedesco, D. (2017). Aquifer vulnerability and potential risk assessment: application to an intensely cultivated and densely populated area in Southern Italy. *Arabian Journal of Geosciences*, *10*(10), 1–25. <https://doi.org/10.1007/s12517f017-2996-y>
- Cichocki, G., Zojer, H., & Zojer, H. (2004). Comparative application of the new Austrian Approach (VURAAS) and the PI method of intrinsic vulnerability mapping, and hazard mapping. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (pp. 230–240). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.
- Civita, M. & De Maio, M. (1997) Assessing groundwater contamination risk using ARC/INFO via GRID function. In *Proceedings of ESRI Conference 1997*. San Diego, July 8–11.
- Confederación Hidrográfica del Ebro (2003). *Establecimiento de las normas de explotación de la unidad hidrogeológica "Gallocanta" y delimitación de los perímetros de protección de la laguna de Gallocanta* (Unpublished report).
- Confederación Hidrográfica del Ebro (2016). *Informe sobre la determinación de las aguas afectadas o en riesgo de contaminación por nitratos de origen agrario en la demarcación del Ebro. Periodo (2012–2015)*. Retrieved from: <http://www.chebro.es/contenido.visualizar.do?idContenido=19441&idMenu=3811>
- Confederación Hidrográfica del Ebro (2019). SITEbro. In *Confederación Hidrográfica del Ebro*. Retrieved from <http://iber.chebro.es/geoportal/>

- Conrad, J., Hughes, S., & Weaver, J. (2004). Map production. In A. Zaporozec (Ed.), *Groundwater contamination inventory. A methodological guide with a model legend for groundwater contamination inventory and risk maps* (pp. 75–98). Paris: UNESCO.
- Cosgrove, W. J., & Rijsberman, F. R. (2000). *World Water Vision: Making Water Everybody's Business*. London: Earthscan Publications Ltd.
- Daly, D., Hötzl, H., & De Ketelaere, D. (2004). Risk Assessment. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (pp. 106–121). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.
- De Ketelaere, D., Hötzl, H., Neukum, C., Civita, M., & Sappa, G. (2004). Hazard Analysis and Mapping. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (Vol. 1, pp. 86–105). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.
- Dimitriou, E., Karaouzas, I., Sarantakos, K., Zacharias, I., Bogdanos, K., & Diapoulis, A. (2008). Groundwater risk assessment at a heavily industrialised catchment and the associated impacts on a peri-urban wetland. *Journal of Environmental Management*, 88(3), 526–538. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.019>
- Ducci, D. (1999). GIS Techniques for Mapping Groundwater Contamination Risk. *Natural Hazards*, 20, 279–294. <https://doi.org/10.1023/A>
- EASAC. (2010). *Groundwater in the Southern Member States of the European Union*. Halle: European Academies Science Advisory Council.
- Entezari, M., Yamani, M., & Jafari Aghdam, M. (2016). Evaluation of intrinsic vulnerability, hazard and risk mapping for karst aquifers, Khorein aquifer, Kermanshah province: a case study. *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5258-5>
- ESRI (2011). ArcGIS Desktop: Release 10.5. Environmental Systems Research Institute, Redlands, California.
- European Commission. (2018). *Report on the implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources based on Member State reports for the period 2012–2015*. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A52018DC0257>

European Economic Community (EEC). Council Directive 91/271/EEC (1991a). Brussels, European Economic Community. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0271>

European Economic Community (EEC). Council Directive 91/676/EEC (1991b). Brussels, European Economic Community. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/ALL/?uri=CELEX%3A31991L0676>

European Economic Community (EEC). Council Directive 2000/60/EC (2000). Brussels, European Economic Community. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj>

European Union (EU). Council Directive 2006/118/EC, 19 Official Journal of the European Union (2006). Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32006L0118>

Foster, S., & Hirata, R. (1988) *Groundwater pollution risk assessment. A methodology using available data*. Lima: Pan-American Center for Sanitary Engineering and Environmental Sciences (CEPIS).

Foster, S., & Candela, L. (2007). Diffuse Groundwater Quality Impacts from Agricultural Land-use: Management and Policy Implications of Scientific Realities. In P. Quevauviller (Ed.), *Groundwater Science and Policy. An international overview* (pp. 454–470). London: Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847558039-00454>

Foster, S., Hirata, R., Gomes, D., D'Elia, M., & Paris, M. (2002). *Groundwater Quality Protection* (Groundwater Management Advisory Team, Ed.). Washington D.C.: The World Bank.

Foster, S. S. D., & Chilton, P. J. (2003). Groundwater: The processes and global significance of aquifer degradation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 358(1440), 1957–1972. <https://doi.org/10.1098/rstb.2003.1380>

Gallagher, F. J., Pechmann, I., Bogden, J. D., Grabosky, J., & Weis, P. (2008). Soil metal concentrations and vegetative assemblage structure in an urban brownfield. *Environmental Pollution*, 153(2), 351–361. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.011>

Gleeson, T., Wada, Y., Bierkens, M. F. P., & Van Beek, L. P. H. (2012). Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint. *Nature*, 488(7410), 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature11295>

Government of Aragón (1997). *DECRETO 77/1997, de 27 de mayo, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Aragón y se designan determinadas áreas Zonas Vulnerables a la contaminación de las aguas por los nitratos procedentes de fuentes agrarias*. Retrieved from <http://www.boa.aragon.es/cgi-bin/EBOA/BRSCGI?CMD=VEROBJ&MLKOB=437091763531>

Goldscheider, N., Brechenmacher, J., Hötzl, H., & Neukum, C. (2004). Comparative application of the German GLA method, the Swiss EPIK method and the PI method of intrinsic vulnerability mapping, and hazard mapping. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (pp. 200–217). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.

Gracia, F.J., Gutiérrez, F., & Gutiérrez, M. (1999). Evolución Geomorfológica del Polje de Gallocanta (Cordillera Ibérica). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 12(3–4), 351–368.

Hamamin, D. F., Qadir, R. A., Ali, S. S., & Bosch, A. P. (2018). Hazard and risk intensity maps for water-bearing units: a case study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(1), 173–184. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1376-1>

International Panel on Climate Change (IPCC) (2018). Special Report. Global warming of 1.5 °C. Retrieved from <https://www.ipcc.ch/sr15/>

Jiménez-Madrid, A., Martínez-Navarrete, C., & Carrasco-Cantos, F. (2010). Groundwater risk intensity assessment. Application to carbonate aquifers of the western mediterranean (Southern Spain). *Geodinamica Acta*, 23(1–3), 101–111. <https://doi.org/10.3166/ga.23.101-111>

Johansson, P., & Hirata, R. (2004). Rating of groundwater contamination sources. In A. Zaporozec (Ed.), *Groundwater contamination inventory. A methodological guide with a model legend for groundwater contamination inventory and risk maps* (pp. 63–74). Paris: UNESCO.

Kuisi, M. Al, Mashal, K., Al-Qinna, M., Hamad, A. A., & Margana, A. (2014). Groundwater Vulnerability and Hazard Mapping in an Arid Region: Case Study, Amman-Zarqa Basin (AZB)-Jordan. *Journal of Water Resource and Protection*, 6(04), 297–318. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2014.64033>

Llamas, R., & Custodio, E. (2002). *Intensive use of groundwater. Challenges and opportunities*. (R. Llamas & E. Custodio, Eds.). Lisse: A.A. Balkema.

Mádl-Szőnyi, J., Katalin, N., Mező, G., Havas - Szilágyi, Mindszenty, A., & Halupka, G. (2004). Intrinsic vulnerability mapping using the “preliminary European Approach”, and hazard mapping. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (pp. 274–286). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.

Mazurek, J. (1979). *Summary of the Modified LeGrand Method*. Norman: National Center for Groundwater Research.

Mimi, Z. A., & Assi, A. (2009). Intrinsic vulnerability, hazard and risk mapping for karst aquifers: A case study. *Journal of Hydrology*, 364(3–4), 298–310. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.008>

Moreno, J. M., Aguiló, E., Alonso, S., Álvarez-Cobelas, M., Anadón, R., Ballester, F., & Zazo, C. (2005). *Evaluacion Preliminar de los impactos en España por efecto del Cambio Climático*. (J. M. Moreno, Ed.). Madrid: Ministerio de Medio Ambiente.

Pérez, A., Luzón, A., Roc, A. C., Soria, A. R., Mayayo, M. J., & Sánchez, J. A. (2002). Sedimentary gacies distribution and genesis of a recent carbonate-rich saline lake: Gallocanta Lake, Iberian Chain, NE Spain. *Sedimentary Geology*, 148, 185–202. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00217-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00217-2)

Pal, P. (2017). *Industrial Water Treatment Process Technology*. (K. McCombs, Ed.), *Industrial Water Treatment Process Technology*. Joe Hayton. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810391-3.00001-1>

Pueyo Campos, A., Zúñiga Antón, M., Sebastián López, M., & Sáez Romera, C. (2006). Posibilidades de análisis y representación espacio-temporal de la información demográfica municipal española en el periodo 1970–2005. In M. T. Camacho Olmedo, J. A. Cañete Pérez, & J. J. Lara Valle (Eds.), *El acceso a la información espacial y las nuevas tecnologías geográficas* (pp. 409–425). Granada: Universidad de Granada.

Santucci, L., Carol, E., & Tanjal, C. (2018). Industrial waste as a source of surface and groundwater pollution for more than half a century in a sector of the Río de la Plata coastal plain (Argentina). *Chemosphere*, 206, 727–735. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.084>

- Shrestha, S., Semkuyu, D. J., & Pandey, V. P. (2016). Assessment of groundwater vulnerability and risk to pollution in Kathmandu Valley, Nepal. *Science of the Total Environment*, 556, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.021>
- Sutton, M. A., Howard, C. M., Erisman, J. W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., & Grizzetti, B. (2011). *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*. New York: Cambridge University Press.
- UNESCO (2015). *The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world*. UNESCO Publishing, Paris. Paris.
- USEPA (1978). *Surface Impoundments and their effects on ground-water quality in the United States. A preliminary survey*.
- Vargas Amelin, E. (2018). *KINDRA's final conference*. Brussels. Retrieved from: <https://kindraproject.eu/final-conference/>
- Vías, J. M. (2005). *Desarrollo metodológico para la estimación y cartografía del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas mediante SIG. Aplicación en acuíferos del sur de España*. Universidad de Málaga.
- Wick, K., Heumesser, C., & Schmid, E. (2012). Groundwater nitrate contamination: Factors and indicators. *Journal of Environmental Management*, 111, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.030>
- Worrall, F., Spencer, E., & Burt, T. P. (2009). The effectiveness of nitrate vulnerable zones for limiting surface water nitrate concentrations. *Journal of Hydrology*, 370(1–4), 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.036>
- Zhang, H., Yang, R., Wang, Y., & Ye, R. (2019). The evaluation and prediction of agriculture-related nitrate contamination in groundwater in Chengdu Plain, southwestern China. *Hydrogeology Journal*, 27(2), 785–799. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1886-z>
- Zwahlen, F., Goldscheider, N., & Neale, S. (2004). Introduction. In F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers* (pp. 1–4).

VII. RISK ANALYSIS II: GROUNDWATER POLLUTION HAZARD BY NITRATES

PAPER III

Orellana-Macías, J. M., Perles Roselló, M. J., & Causapé, J. (2021). A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain). *Sustainability*, 13(6321). <https://doi.org/10.3390/su13116321>

Impact factor: 3.251

Quartile and category: Q2 (59/125), Environmental Studies

J.M. Orellana-Macías was involved in conceptualization, methodology development, formal analysis, interpretation of results and writing, with assistance of all the co-authors.

Article

A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain)

 José María Orellana-Macías ^{1,2,*} , María Jesús Perles Roselló ³ and Jesús Causapé ¹

¹ Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España, 50006 Zaragoza, Spain; j.causape@igme.es

² Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, 50006 Zaragoza, Spain

³ Departamento de Geografía, Universidad de Málaga, 29010 Málaga, Spain; mjperles@uma.es

* Correspondence: jm.orellana@igme.es

Abstract: Groundwater pollution by nitrates from agricultural sources is a common environmental issue. In order to support risk analysis, hazard maps are used to classify land uses according to their potential of pollution. The aim of this study is to propose a new hazard index based on nitrogen input and its connection with nitrate concentration in groundwater. The effectiveness of the Nitrogen Input Hazard Index was tested in the Gallocanta Groundwater Basin (Spain), a highly polluted area, declared as a Nitrate Vulnerable Zone. Agricultural data at a plot scale were used to estimate the nitrogen fertilizer requirement of each crop, and the correlation between nitrogen input and nitrate concentration in groundwater was explored. The resulting hazard map allows us to delimit the most hazardous areas, which can be used to implement more accurate nitrate pollution control programs. The index was proven to successfully estimate nitrogen input influence over groundwater nitrate concentration, and to be able to create hazard maps. The criterion used to create categories was empirically based on nitrate concentration thresholds established by the EU Nitrate Directive. The Nitrogen Input Hazard Index may be a useful tool to support risk analyses of agricultural activities in vulnerable areas, where nitrate pollution could endanger human water supply.

Keywords: nitrogen requirement; hazard index; hazard map; Nitrogen Input Hazard Index; Nitrate Vulnerable Zone



Citation: Orellana-Macías, J.M.; Perles Roselló, M.J.; Causapé, J. A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain). *Sustainability* **2021**, *13*, 6321. <https://doi.org/10.3390/su13116321>

Academic Editor: Chunjiang An

Received: 19 April 2021

Accepted: 29 May 2021

Published: 2 June 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

From an environmental perspective, surface and groundwater pollution caused by anthropogenic activities is one of the most common issues across the world [1–3]. In the past fifty years, the expansion of human activities, such as urbanization, industry and agriculture, has increased the pressure over water resources, and the consequences may endanger water quality both for human and natural uses [4,5].

The intensification of agriculture has been supported by the use of nitrogen fertilizers [6], which are relatively cheap and allow a significant crop increase. However, contamination from agricultural sources is mainly caused by the use of fertilizers and manure. Organic and mineral nitrogen are commonly used for fertilization, but the application of nitrogen fertilizers above the plants' needs usually means that the nitrogen and salt surpluses leach into groundwater bodies [7,8]. Nitrogen usually reaches groundwater bodies in varying forms, such as organic nitrogen, ammonium or nitrate, (NO₃⁻) with several sources of recharge, such as nonpoint recharge from rainfall or irrigation, lineal recharge from streams or rivers, and areal recharge from lagoons and lakes [9].

Whereas lineal and punctual sources are relatively easy to control and mitigate, diffuse pollution is difficult to prevent and estimate. Agricultural lands are considered as the main source of diffuse pollution [10] and it has a wide range of environmental impacts

related to changes in water quality, which directly influences biodiversity, and animal and plant communities [11]. Since nitrogen is a nutrient that results in a significant rise in plants' productivity, excessive nitrogen in aquatic environment enhances an intensive algal growth, limiting the oxygen in water for other organisms [12]. Additionally, high nitrate concentration in drinking water has been related to several pathological conditions in humans [13].

With the aim to control high nitrogen concentrations in surface and groundwater, several countries and supranational institutions have proposed programs and measures of protection and mitigation [14,15]. In the European Union, the Water Framework Directive [16] is the backbone of water protection directives, which include the Nitrate Directive [17] and the Groundwater Directive [18].

Following the Nitrate Directive, the member states have to control and reduce the water pollution by nitrates from agricultural sources. The correct implementation of the EU directives is based on the promotion of sustainable agricultural practices and on the protection of vulnerable areas, known as Nitrate Vulnerable Zones (NVZ). In these areas, Codes of Good Agricultural Practice are implemented to decrease and control nitrogen leaching [19]. However, the NVZ declaration has shortcomings and drawbacks and does not necessarily improve groundwater quality [20,21].

For an accurate implementation of measures related to the mitigation of water pollution, several tasks are required, such as the quantification of the anthropogenic pressures, the estimation of nutrient leaching and the identification of the potential sources of pollution [22]. In relation to these tasks, hazards and risk assessments can be considered as useful tools to quantify hazard and risk levels. Risk has been commonly defined as the result of the combination of a hazard and the vulnerability of the elements exposed [23–26], whereas hazard is a phenomenon, process, or activity that may be harmful and damaging to the society and the environment [27]. Therefore, risk assessments are holistic analyses which include hazard, vulnerability and exposure factors, while hazard assessments are restricted to the analysis and classification of the potential hazards within an area. Following this approach, several groundwater hazard indexes have been developed (e.g., the Danger Contamination Index (DCI) [28]; the Pollutant Origin Surcharge Hydraulically (POSH) [29]; and the Hazard Index (HI) [30]. These hazard indexes are designed to be applied in a variable set of areas, so they take into account a wide range of land uses and activities that could be potential sources of groundwater pollution.

Given the wide variety of pollution sources considered by traditional indexes and the relevance of pollutants from agricultural sources, especially nitrates, some authors developed specific methodologies for assessing groundwater nitrate pollution [31–33]. Shaffer and Delgado [34] provide a three-tiered nitrate leaching index assessment tool. They also used a qualitative approach to separate leaching potential levels, and they used the vulnerability to contamination to target the level of protection of aquifers at risk. In 2005, Birkle et al. [35] proposed the Nitrogen Leaching Hazard Index (NLHI), with the aim of providing information for farmers to reduce potential nitrogen contamination of groundwater in California. This index identified the areas of highest intrinsic vulnerability by classifying the soils, crops and irrigation systems. It was later corrected and updated by O'Geen et al., [36], who created a new data-driven Nitrate Hazard Index (NHI).

However, both traditional and specific indexes have some weaknesses that could be addressed. The specific agricultural indexes usually include vulnerability criteria in their hazard analysis, so according to the basic risk equation, where risk is defined as the combination of hazard, vulnerability and exposure, they should be considered as risk indexes instead of hazard indexes. On the other hand, the traditional hazard indexes tend to undervalue the potential pollution of agricultural sources, especially the nonpoint ones which provide a constant flux of pollution [37], and are recognized as the most common source of nitrogen pollution. Additionally, they do not follow a clear criterion when rating the potential sources nor do they relate the pollutant supply and the impact of the amount of pollutant to groundwater quality, that is, the real groundwater body level of affection.

The result is a dimensionless parameter that is difficult to relate to the reality, which raises questions on the calibration of the methods.

Thus, this research aims to propose a methodology and a groundwater nitrate pollution hazard index that accurately depict the impact of nitrate leaching on groundwater. The specific objectives were: (1) to propose a hazard assessment method for diffuse pollution sources based on quantitative criteria, by relating the amount of nitrogen supplied and the groundwater quality; (2) to delimit hazard intervals not only based on measurable parameters; and (3) to test the index in a selected area, the Gallocanta Groundwater Body, which is currently affected by nitrate pollution from agricultural sources.

2. Materials and Methods

2.1. Nitrogen Input Hazard Index

The ultimate objective of the index is to create a groundwater pollution hazard map. The index provides a hazard pollution estimation based on the crop nitrogen fertilizer requirements, as well as developing a classification of hazard levels based on the influence that nitrogen input on the surface may have over groundwater pollution. It is a three-step process designed following measurable and duplicable criteria.

Step 1. Hazards inventory and classification

The first step is to classify all the potential sources of nitrogen pollution related to crops, which can be considered the main source of diffuse pollution. Based on a land use map, the first tiered level distinguishes between crops. In order to assign hazard levels, croplands have to be accurately delimited according to the crop type, including water management information, and other remarkable characteristics that can influence the potential of pollution.

Step 2. Calculation of crops nitrogen fertilizer requirements

In order to know the potential amount of nitrogen that could be leached and reach groundwater, the nitrogen fertilizer required by each crop has to be calculated. The nitrogen fertilizer requirements are based on the nitrogen uptake of each crop, the estimated yield, and the water management system. These parameters depend on the location of the plot and the water management system, which directly influence the expected yield. The nitrogen fertilizer requirements of the crops have been calculated by the following:

$$NR = N \text{ Uptake} \times \text{Output} \quad (1)$$

where NR is the nitrogen fertilizer requirement in kg N ha^{-1} ; N Uptake (N 1/1000) is the nitrogen uptake by the plant; and Output is the expected yield in t ha^{-1} . As aforementioned, the expected yield is dependent of the location and the water management system, so the specialist has to ascribe the value of those parameters according to the characteristics of the study area. Regional and national authorities in some countries publish guides and reports adapted to the characteristics of some areas, which may help when calculating nitrogen uptake and expected yield. This information can also be complemented with fieldwork and personal interviews with local owners and farmers, which can give better information about fertilizers and water management at a local scale.

Step 3. Interval delimitation and rating of pollution sources

The rating of the sources of pollution is based on the potential amount of nitrogen that could be released from each source (NR) and the consequent NO_3^- concentration in the aquifer. With the objective of relating the hazard value with a measurable variable, the relationship between the NR and the NO_3^- concentration in the aquifer could be considered as a trustful criterion. This relationship has been explored in previous hazard and risk methodologies [33,38].

The delimitation of the threshold between hazard intervals and the respective hazard degree of those intervals have been based on the connection between the NR and the NO_3^- concentration. The initial hypothesis states that where intrinsic vulnerability is similar, higher nitrogen input on the surface is proportional to higher NO_3^- concentration in groundwater. Intrinsic vulnerability is based on the inherent natural characteristics (i.e.,

geology, climatic conditions, type of soil, etc.) and, from this correlation, it is feasible to identify the NR that may potentially produce low, moderate or high NO_3^- concentrations in the aquifer, and thus, low, moderate and high hazard levels can be determined.

To test the strength of the aforementioned correlation, a multivariate clustering data analysis has been carried out, including NR, NO_3^- concentration and intrinsic vulnerability of the aquifer in 2019, by using Statgraphics XVI (Table 1). The square Euclidean distance and Ward's method can be used to test the similarity and to obtain hierarchical associations, respectively [39]. This method analyzes the potential amount of nitrates suitable to be leached and reach groundwater, considering intrinsic and specific vulnerability of the area (Table 2).

Table 1. Data for the multivariate clustering analysis.

ID	NO_3^- [mg L^{-1}]	NR	Vulnerability
1	127	90	75
2	65	16	73
3	52	85	37
4	26	0	79
5	53	98	66
6	6	0	66
7	114	98	37
8	110	98	37
9	154	0	79
10	57	98	66
11	113	78	66
12	112	97	66
13	76	127	79

Table 2. Cluster multivariate analysis.

Cluster	n	NO_3^- [mg L^{-1}]	Vulnerability	NR
1	8	82	66	86
2	3	62	73	0
3	2	112	37	98

Based on the parameters explained in Step 2, the annual amount of nitrogen supplied within the basin is estimated for a long series, and the annual mean nitrogen supplied is calculated. A robust series of groundwater NO_3^- concentrations measured during the same period is needed in order to obtain the mean NO_3^- concentration in the study area. The correlation between the annual nitrogen supply and the mean NO_3^- concentration is explored. The amount of nitrogen required to reach a certain nitrate concentration in the aquifer can be estimated based on the mean NO_3^- concentration observed, and thus, the nitrogen fertilizer requirements at a farm scale to reach that NO_3^- concentration can be inferred. The Nitrate Directive establishes the level of affection of a water body depending on the NO_3^- concentration [17]. The concentrations established to consider a water body, respectively, as affected or polluted, are 25 mg L^{-1} and 50 mg L^{-1} . Those concentrations are used to estimate the total nitrogen input needed to reach them, and, therefore the NR that would cause a certain pollution level (Figure 1).

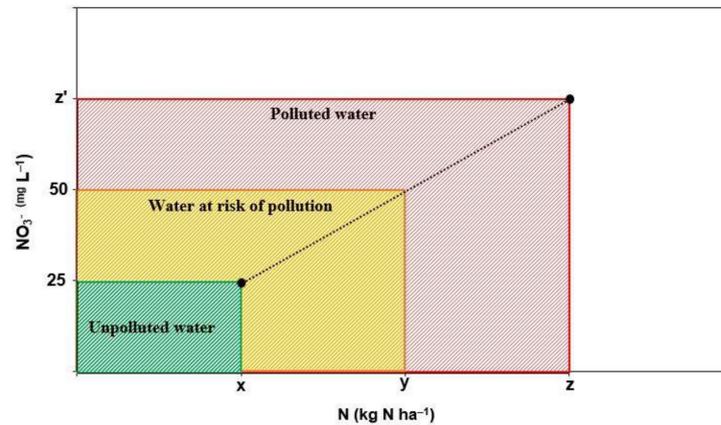


Figure 1. Correspondence between NO_3^- concentration in groundwater and nitrogen input in surface.

Crops are classified on a three-interval scale depending on their nitrogen fertilizer requirement:

- > Low, when NR calculated is lower than the NR estimated to reach 25 mg L^{-1} .
- > Medium, when NR calculated is lower than the NR estimated to reach 50 mg L^{-1} .
- > High, when NR calculated is higher than the NR estimated to reach 50 mg L^{-1} .

This classification may be modified, although it is recommended to use less than five intervals to ease understanding of the resulting hazard map.

2.2. Application of the NIHI to the Gallocanta Groundwater

2.2.1. Study Area Description

The Gallocanta Groundwater Body (GGB), in northeast Spain, is a 223 km^2 multilayer aquifer associated with the groundwater catchment of the Gallocanta Basin (540 km^2). It is an endorheic basin and it includes the Gallocanta Lake, an ephemeral water body naturally developed in the lowest part of the basin (Figure 2).

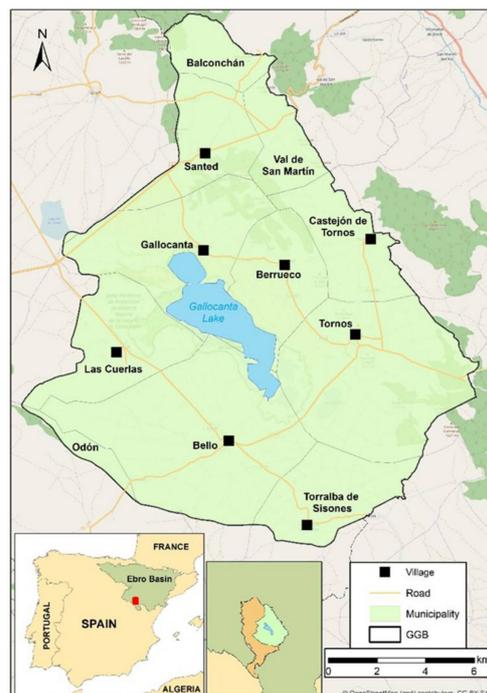


Figure 2. Location of the Gallocanta Groundwater Basin (GGB).

The GGB is a multilayer aquifer system (Figure 3) [40]. It is mainly composed of a shallow detritic quaternary aquifer that occupies the lowest parts of the study area. The quaternary aquifer is hydraulically connected with the lake and with the carbonated Cretaceous and Jurassic aquifers at the western parts of the basin, where these carbonated rocks outcrop. On the other hand, along its northern and eastern borders, the main lithological unit is formed by low permeability Paleozoic rocks forming the Sierra de Santa Cruz. At the foot of the mountains, Triassic materials, mainly impermeable Keuper facies, lie beneath the quaternary rocks. Keuper covers large areas of the basin and it enhances the presence of the lake and prevents groundwater flowing down [41]. The hydrogeological regime (i.e., flow directions, characteristics of the vadose zone, water table depth, etc.) was explored in previous research [21].

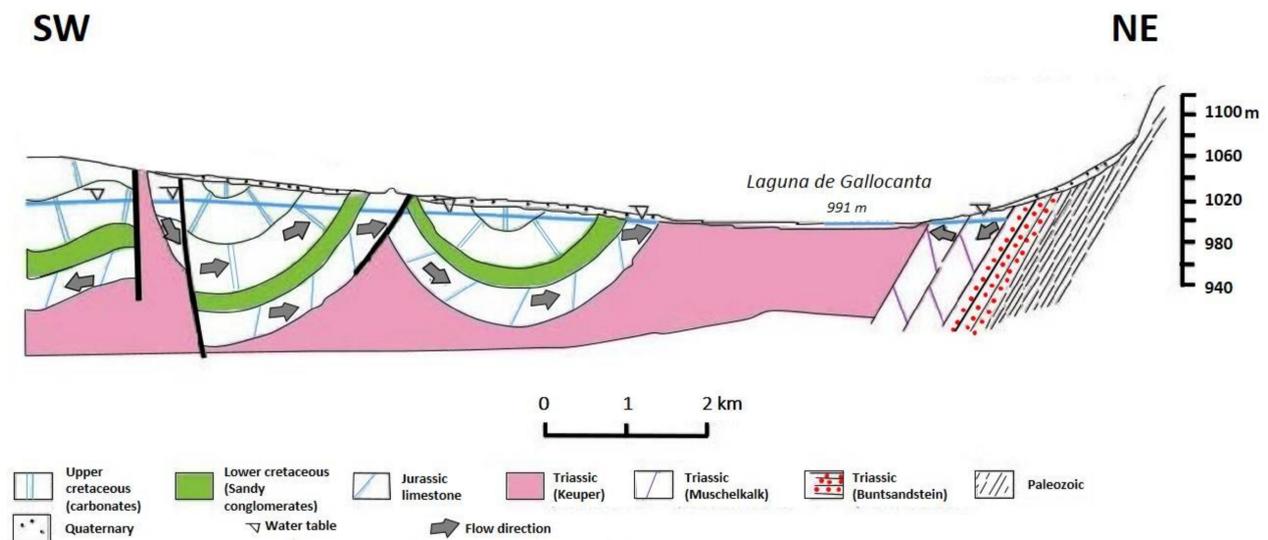


Figure 3. Geological cross-section of the GGB, adapted from San Román, 2003.

The study area has been subjected to intense agricultural pressure for decades. According to CORINE Land Cover, agricultural land extension has remained constant, around 180 km² since 1990. Extensive rainfed agriculture is the predominant agricultural activity, and wheat, barley, sunflower and fodder crops are the main products. Meanwhile, irrigation is limited and controlled by water authorities, and small irrigated plots are located at the southern and southwestern part of the study area.

Figure 4a,b shows that 80% of the study area is declared as arable land. Most of the crops grown are rainfed crops (78%), whereas irrigated plots only represent 2%. The rest is devoted to natural pastures (20%). Winter cereals, mainly wheat and barley, are the most extensive crops, followed by sunflower and fodder crops (alfalfa and sainfoin).

Given the high nitrate concentration observed in the area, and following the Nitrate Directive, the area was declared as a NVZ in 1997. In spite of the implementation of several action programs, which include limitation of irrigation and restriction to fertilization, nitrate concentration is above 50 mg L⁻¹ in most of the samples sites.

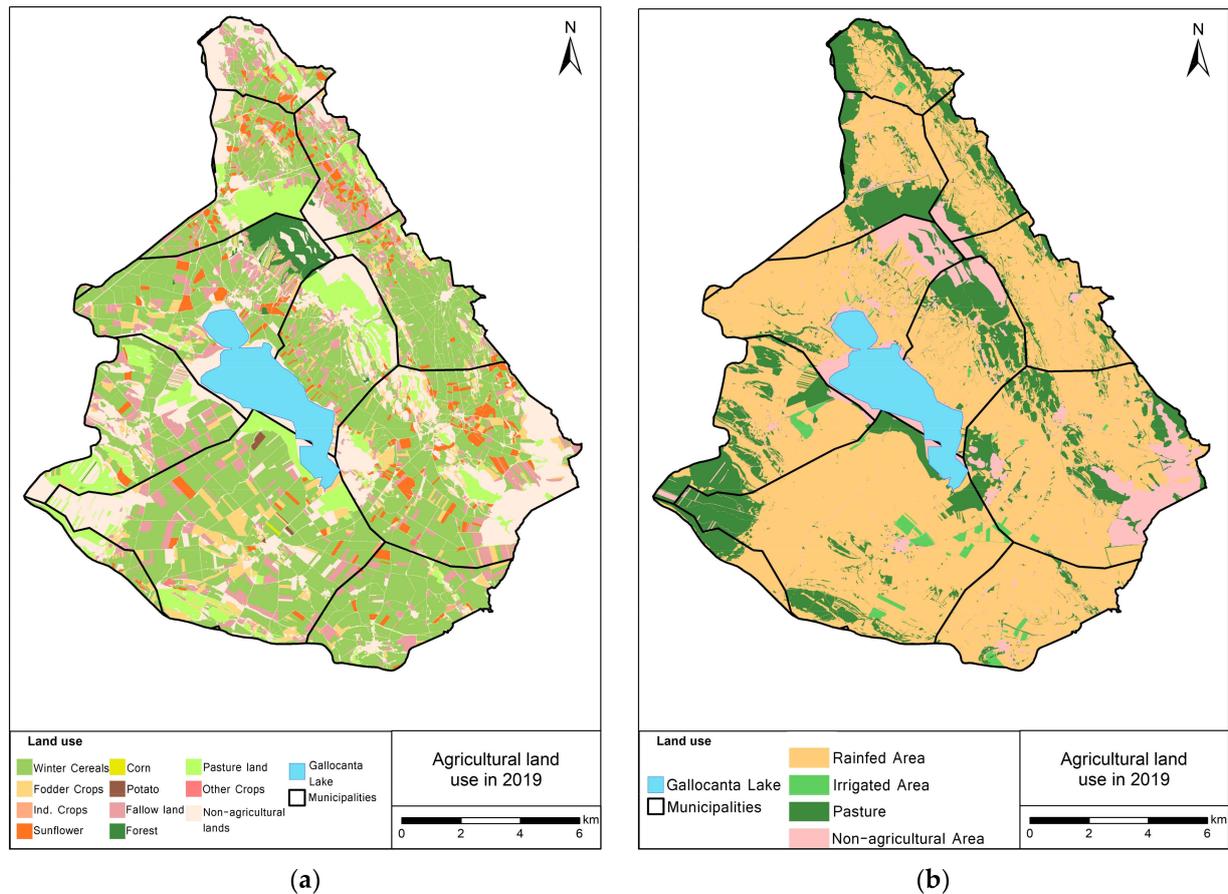


Figure 4. (a) Agricultural land use in 2019; (b) agricultural water management in 2019.

2.2.2. NIHI Application

In this research, crop and NO_3^- data from two temporal series have been used. The NIHI and the resulting hazard maps were calculated for 2019. The evolution of NO_3^- concentration in the GGB and its relationship with nitrogen supply through crops was tested by using a longer time series (1992–2019), in order to guarantee the data's statistical robustness. Fourteen types of crops were considered and 288 NO_3^- concentration samples from 42 sites were included in the analysis.

Step 1. Hazards inventory and classification

Information about land use at a farm scale, including type of crop and type of water management, was obtained from the Government of Aragón. Those data included all the information declared by farmers under the European Common Agricultural Policy (CAP). Table 1 lists the crops declared in the study area according to the type of water management in 2019.

Step 2. Calculation of crops' nitrogen fertilizer requirements

Once the crop map was obtained, the NR was calculated. The parameters required to calculate NR were estimated following the Nitrogen Balance 2016 Report published by the Spanish Ministry of Agriculture, Fisheries and Food [42]. Since expected yield is dependent on the characteristics of the study area, personal interviews with farmers were carried out in order to specifically adjust the parameters to the Gallocanta Basin (Table 3).

Table 3. Nitrogen fertilization requirements of the crops listed in the Gallocanta Groundwater Basin.

Group	Crop	NR (kg N ha ⁻¹)	Rainfed	Irrigated	Ha
Cereals	Wheat	97	X	X	1664
	Barley	98	X	X	6809
	Oat	74	X		46
	Rye	69	X	X	967
	Triticale	79	X		418
	Corn	263		X	5
Legumes	Vetch	- *	X		6
	Bitter Vetch	- *	X		11
Tubers	Potato	192		X	21
Industrial crops	Sunflower	38	X	X	861
Fodder crops	Alfalfa	- *	X		924
	Sainfoin	- *	X		303
Vegetables	Cucumber	44		X	0.5
	Tomato	117		X	0.5
	Onion	91		X	1
	Carrot	136		X	0.2
	Other vegetables	147		X	1
Fruit trees	Almond	58	X		10

* Nitrogen fixation in legumes. Nitrogen fertilization was not considered.

Step 3. Intervals delimitation and rating of pollution sources

The parameters that influence intrinsic vulnerability of the aquifer can involve small changes in the correlation, so in order to improve the assessment of the connection between NR and NO₃⁻ concentration, the same vulnerability was considered. This enabled us to calculate the correlation under the same intrinsic vulnerability conditions. Intrinsic vulnerability was obtained from maps published by the Ebro Hydrographic Confederation (CHE from its Spanish acronym) on its website. Those maps were developed following the DRASTIC reduced method [43].

NO₃⁻ concentration data were obtained from the CHE database, freely available on the CHE website [44], and 13 samples sites were considered. The result of the multivariate clustering analysis showed that when intrinsic vulnerability was either high or low, high NR led to high NO₃⁻ concentration. Therefore, hazard (NR) influences NO₃⁻ concentration more than vulnerability, which supports the idea of considering vulnerability as a constant in the analysis.

Regarding the hazard interval delimitation, the annual NR (kg N ha⁻¹), the annual amount of nitrogen supplied (kg N) and the NO₃⁻ annual mean concentration were calculated for the 1992–2019 period, based on the crops listed within the study area. The correlation between both parameters was tested. To do this, based on previous works [40] and on spatial analyses currently in progress, a two-year time lag in NO₃⁻ concentration was considered. A time lag is required for a response in NO₃⁻ dynamics after nitrogen fertilization. This correlation was statistically significant (Pearson $\rho = 0.46$, $p = 0.03$), which allowed us to determine a correlation between the nitrogen supply and the NO₃⁻ concentration. From this correlation, the total amount of nitrogen needed per unit (kg N ha⁻¹) to reach a certain NO₃⁻ concentration can be estimated.

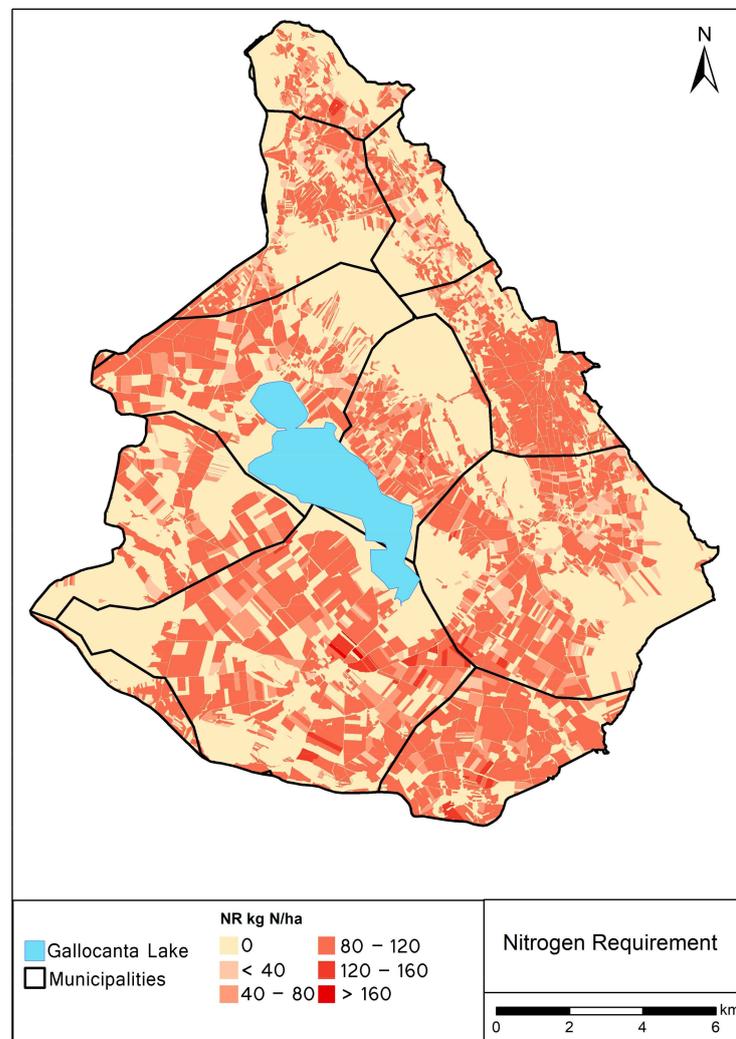
With the aim of establishing a measurable criterion to the intervals, the legal limits of 25 mg L⁻¹ and 50 mg L⁻¹ were used as benchmarks between intervals. Thus, if we apply these benchmarks to the estimation of the NR and the hazard level, it can be observed that any NR higher than 22 kg N ha⁻¹ would have potential for groundwater pollution. Three intervals were created depending on the NR and the NO₃⁻ concentrations: low hazard level, moderate hazard level and high hazard level (Table 4).

Table 4. Hazard levels according to NO_3^- concentration and NR thresholds.

NO_3^- Concentration (mg L^{-1})	NR (kg N ha^{-1})	Hazard Level
<25	<22	Low
25–50	22–45	Moderate
>50	>45	High

3. Results

Based on the crop map (Figure 4a), the NR map (Figure 5) and the hazard map were obtained (Figure 6). The highest nitrogen fertilizer requirements were found in the southwestern part of the lake, in the surroundings of Bello and Torralba de los Sisones. The nitrogen fertilizer requirements are especially high in irrigated areas, where expected yields are higher. NR in most of the study area was between 80 and 120 kg N/ha (8310 ha), whereas the extent of crops whose NR was higher than 120 kg N/ha was 195 ha. NR was null in natural areas and forests, natural pastures, grazing areas, and in legumes, which are able to obtain nitrogen without additional fertilizer supply.

**Figure 5.** Nitrogen fertilization requirement (NR) map.

southwestern surroundings of the Gallocanta Lake are also devoted to pastures, whereas fallow lands are commonly observed across the study area.

4. Discussion

4.1. Effectiveness of the NIHI

The NIHI has an interval delimitation basis, exclusively based on the nitrogen fertilizer requirements of the crops. The use of the nitrogen fertilizer requirements allows its application in a wide range of areas, since the method is flexible and adaptable to the agro-hydrological parameters of each place. Thus, a crop can have different NR and be classified in a hazard level depending on the study area.

When developing a hazard index or a risk methodology based on a quantitative approach, and one easy to map and reproduce, it is recommended to use a measurable parameter which may help to establish the thresholds between hazard intervals. This process should be preferential compared to indexes that establish levels of hazard based on arbitrary criteria. In the case of nitrate pollution, nitrate concentration has proved to be appropriate in different scenarios [32,45]. In this research, this parameter was used to create thresholds between hazard categories. Even though concentration can be used to calibrate the index, nitrate concentration is not a valid indicator of good versus bad agricultural management [46] (i.e., good agricultural management may also produce a high nitrate concentration in groundwater). The relationship between nitrogen supply and nitrate concentration may be weak due to several parameters related to intrinsic vulnerability. These reasons should be deeply analyzed when a risk assessment is being carried out. However, in a hazard assessment, those parameters related to vulnerability should not be considered. In any case, it must be highlighted that the aim of the index is to offer a better approach for interval delimitation, based on a measurable parameter instead of using arbitrary criteria.

The use of nitrate concentration to establish thresholds between intervals is also supported by the fact that it is the parameter used by water authorities to implement protection measures in groundwater bodies.

The ultimate objective of a hazard index is to develop a hazard map that could be useful for developing management and control measures to mitigate the negative effects of groundwater pollution and to improve the effectiveness of the environmental measures. To do so, when categorizing hazard intervals, the categories should be used to distinguish measurable levels of pollution of water bodies. The weakness of some indexes that consider vulnerability factors, or that rank hazards on a non-measurable basis, is that the intervals lack a realistic validity [35]. In the NIHI, the intervals estimate, in an approximate but measurable way, the potential effect of a certain crop on the groundwater quality. That is, a high hazard level means that the amount of nitrogen required in a plot would lead to the legal nitrate concentration threshold of 50 mg L^{-1} being exceeded.

Regarding the hazard maps, they usually establish thresholds on an arbitrary basis (e.g., regular intervals based on the data range), but they do not relate the real hazard influence over pollution of the aquifer. For this reason, other indexes classify most of the study area in the low or moderate hazard level [21], even though pollution is very high. Those maps could be considered as unsuccessful hazard maps.

As stated by De Girolamo et al. [22], the most suitable spatial unit for estimating diffuse pollution is the basin scale. However, by working on a plot scale within the basin, the level of detail of the hazard map increases. The plot scale may be considered as the management unit to control pollution, since it eases the delimitation of areas of significant hazard due to high nitrogen fertilizer requirements. The delimitation of those areas may be useful for establishing specific measures related to fertilization rates and dates. Those measures could be included in the action programs implemented in the Nitrate Vulnerable Zones. These programs have to be followed on a mandatory basis, but their effectiveness has been frequently questioned [47,48]. The lack of effectiveness of those programs can be related to the wrong conception of the most vulnerable zones. The term is used to define

polluted zones without considering their intrinsic or specific vulnerability, and they are delimited using administrative units (e.g., municipalities), which have nothing to do with natural water boundaries.

4.2. Patterns in the Gallocanta Groundwater Body

Previous research in the area [37] already stated that traditional indexes have remarkable shortcomings when applied to rural areas such as the Gallocanta Basin, whereas the proposed methodology has shown better results. The fact that most parts of the study area are classified in the high hazard level is directly related to the situation stated in [21]. The authors described that most of the aquifers are highly polluted across the GGB, although the highest concentrations are found at the south and southwestern part of the lake, especially in the quaternary and the Cretaceous aquifers.

As can be seen in Figure 5, this area is devoted to crops with higher nitrogen fertilizer requirements, mostly due to irrigation. The comparison between the NIHI map and the nitrate concentration measured in sampling points shows a clear connection between them (Figure 6). However, even in sampling points where nitrate concentration is low (lower than 25 mg L⁻¹), the surrounding areas are considered as highly hazardous. This is due to two main reasons.

Firstly, when those sampling points are located in foothills, nitrate can be leached downwards, to flat areas, but it has no time to reach groundwater vertically. Additionally, those points are in relatively high and hilly areas, where agriculture activity is limited to small plots. Secondly, the study area is the lowest part of a larger basin, affected by regional groundwater flows. In the study area, groundwater flows from carbonated aquifers (Cretaceous and Jurassic) to the quaternary upper aquifer, which occupies the bottom of the basin [40], and the area formerly inundated by the Gallocanta paleo-lake [49]. Therefore, when nitrate is leached, it follows the regional flow and it is accumulated in certain areas.

Unfortunately, sampling equipment has not been installed in areas classified in the highest hazard level such as Castejón de Tornos (eastern part of the study area) and Torralba de los Sisonos (southern part of the study area). Most of the arable land in those municipalities is devoted to crops with high NR; even in Torralba de los Sisonos irrigated crops have been recently developed. From a hydrogeological approach, the connection of both areas with the lowest part of the basin (where the Gallocanta Lake is located) is dependent of the regional groundwater flows. Groundwater from the eastern part flows westwards through quaternary materials, whereas the southern area may be influenced by regional flows related to carbonated materials. The direction of groundwater flows in this area depends on the piezometric level, so water can flow northwards when the water table is low, and southwards if the water table is high enough [50].

The fact that the GGB is an endorheic basin strongly enhances both temporal persistence and nitrate accumulation in the aquifers. Similar effects have been detected in other saline endorheic basins by Valiente et al. [51]. This influences the low thresholds established to consider a crop in the moderate and high hazard levels. The relatively low water renewal rate is key in endorheic environments and pollution usually persists for decades. The role of denitrification processes when estimating groundwater's intrinsic vulnerability has been already described by authors such as Aschonitis et al. [52] and Busico et al. [53]. In the Gallocanta Basin, Menéndez-Serra et al. [54] analyzed microbial functional composition, and they found predominance of potential nitrification, nitrate oxidation and nitrogen assimilation, whereas nitrate reduction and nitrate ammonification was lower. Unfortunately, there are no available data about denitrification processes and nitrogenous gas losses in the area.

The study area can be considered a good example of pollution dynamics in this type of environment, since pollution by nitrates from agriculture sources has been observed since the first measurements in the late 1970s [55]. Therefore, the delimitation of the most

hazardous sites of the area could be a useful tool to solve the issue by paying more attention to the most hazardous areas.

5. Conclusions

Currently, risk analyses are usually carried out once an area has been polluted, and it requires mitigation and control measures. However, these types of environmental analyses are useful either when the area is polluted or if it is at risk. Hazard mapping must be based on measurable and comparable parameters, and the use of hazard maps when establishing mitigation and control measures in groundwater is highly recommended, especially in the current climate change scenario, when water scarcity may be recurrent.

The NIHI is a powerful hazard index that can be used to estimate the environmental consequences (NO_3^- concentration in groundwater) of agricultural activities, based on its characteristics and nitrogen fertilizer requirements (NR). The index provides advantages for hazard analysis and mapping: compared to previous methods, which may be confusing, it allows independent assessment of hazard factors and the hazard intervals are based on the relation between nitrogen input and the level of groundwater pollution. In addition, the method is adaptable so it can be easily applied to a wide range of scenarios.

Our results in the GGB showed that most of the study area presents a high hazard level. The hazard classification displayed in the hazard map is in line with the high NO_3^- concentration observed in the GGB since the late 1970s. The NIHI map provides a more realistic hazard map compared to previous hazard indexes, which underestimate hazard levels and classified most of the study area in the low and moderate hazard levels.

The hazard map obtained by the NIHI application may be used for future risk assessments and, eventually, as a tool to apply specific control measures in certain areas that are potentially at risk of increased nitrate pollution. In the GGB, the control programs implemented during the past decades have proven failures due to the lack of appropriate criteria when delimiting the Nitrate Vulnerable Zones, and recurrent stoppages in water supply due to high NO_3^- concentration have affected some of the villages in the area. Therefore, any tool that may improve the implementation of more accurate spatial measures, together with a better understanding of the hydrogeological dynamics, would lead to a recovery of groundwater quality in a more effective and rapid way.

Author Contributions: Conceptualization, J.M.O.-M. and M.J.P.R.; methodology, J.M.O.-M., M.J.P.R. and J.C.; formal analysis, J.M.O.-M. and J.C.; data curation, J.C.; writing—original draft preparation, J.M.O.-M.; writing—review and editing, M.J.P.R. and J.C.; visualization, J.M.O.-M. and J.C.; supervision, M.J.P.R. and J.C.; project administration, J.C.; funding acquisition, J.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Government of Aragon, grant number C137/2016, by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness—FEDER funds [EU] via the Research Project Agro-SOS, grant number PID2019-108057RB-I00, and by the Regional Government of Andalucía, grant number GGI3002IDIS.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data related to types of crops have been provided by the Government of Aragon, previous official request at (<https://www.aragon.es/-/estadisticas-agrarias>, accessed on 30 September 2020). Data about land use were obtained from the Official Spanish Cadastre (<http://www.sedecatastro.gob.es/>, accessed on 6 October 2020). Finally, data related to groundwater quality were freely available from the Hydrographic Ebro Confederation database (<http://www.datosubterraneeas.chebro.es:81/WCAS/>, accessed on 20 October 2020).

Acknowledgments: The authors wish to thank Samuel Esteban and Jose Manuel Bienzobas (Government of Aragón) for their cooperation and help in providing official data.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Capri, E.; Civita, M.; Corniello, A.; Cusimano, G.; De Maio, M.; Ducci, D.; Fait, G.; Fiorucci, A.; Hauser, S.; Pisciotta, A.; et al. Assessment of nitrate contamination risk: The Italian experience. *J. Geochem. Explor.* **2009**, *102*, 71–86. [CrossRef]
2. Sutton, M.A.; Howard, C.M.; Erisman, J.W.; Billen, G.; Bleeker, A.; Grennfelt, P.; Van Grinsven, H.; Grizzetti, B. *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives*; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 2011.
3. Zhang, H.; Yang, R.; Wang, Y.; Ye, R. The evaluation and prediction of agriculture-related nitrate contamination in groundwater in Chengdu Plain, southwestern China. *Hydrogeol. J.* **2019**, *27*, 785–799. [CrossRef]
4. Su, X.; Wang, H.; Zhang, Y. Health Risk Assessment of Nitrate Contamination in Groundwater: A Case Study of an Agricultural Area in Northeast China. *Water Resour. Manag.* **2013**, *27*, 3025–3034. [CrossRef]
5. Ahmed, M.; Rauf, M.; Mukhtar, Z.; Saeed, N.A. Excessive use of nitrogenous fertilizers: An unawareness causing serious threats to environment and human health. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 26983–26987. [CrossRef]
6. Larsen, M.A.D.; Soegaard, H.; Hinsby, K. Temporal trends in N & P concentrations and loads in relation to anthropogenic effects and discharge in Odense River 1964–2002. *Hydrol. Res.* **2008**, *39*, 41–54. [CrossRef]
7. Billen, G.; Garnier, J.; Lassaletta, L. The nitrogen cascade from agricultural soils to the sea: Modelling nitrogen transfers at regional watershed and global scales. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2013**, *368*. [CrossRef]
8. Merchán, D.; Auqué, L.F.; Acero, P.; Gimeno, M.J.; Causapé, J. Environment Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: Identification of natural and anthropogenic influence. *Sci. Total Environ.* **2015**, *502*, 330–343. [CrossRef]
9. Viers, J.H.; Liptzin, D.; Rosenstock, T.S.; Jensen, V.B.; Hollander, A.D.; McNally, A.; King, A.M.; Kourakos, G.; Lopez, E.M.; De La Mora, N.; et al. Nitrogen Sources and Loading to Groundwater. Technical Report 2. In *Addressing Nitrate in California's Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater. Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature*; Center for Watershed Sciences, Ed.; University of California: Davis, CA, USA, 2012; pp. 53–131.
10. Novotny, V. Diffuse pollution from agriculture—A worldwide outlook. *Water Sci. Technol.* **1999**, *39*, 1–13. [CrossRef]
11. Merrington, G.; Winder, L.; Parkinson, R.; Redman, M. *Agricultural Pollution: Problems and Practical Solutions*; Spon Press: London, UK; New York, NY, USA, 2002.
12. Dorgham, M. Effects of Eutrophication. In *Eutrophication Causes, Consequences and Control*; Ansari, A.A., Gill, S.S., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013; Volume 2, pp. 29–44.
13. Ward, M.H. Too much of a good thing? Nitrate from nitrogen fertilizers and cancer. *Rev. Environ. Health* **2009**, *24*, 357–363. [CrossRef] [PubMed]
14. Canada Water Act. Canada Justice Law Website. Available online: <https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/acts/c-11/index.html> (accessed on 13 November 2020).
15. USGS. United States Geological Survey. Available online: https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/national-water-quality-assessment-nawqa-1991-2012?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects (accessed on 13 November 2020).
16. European Economic Council. *Council Directive 2000/60/EC*; European Commission: Brussels, Belgium, 2000.
17. European Economic Community (EEC). *Council Directive 91/676/EEC*; European Economic Community: Brussels, Belgium, 1991.
18. European Union. *Council Directive 2006/118/EC*; European Commission: Brussels, Belgium, 2006.
19. Malagó, A.; Bouraoui, F.; Pastori, M.; Gelati, E. Modelling nitrate reduction strategies from diffuse sources in the Po River Basin. *Water* **2019**, *11*, 1030. [CrossRef]
20. Arauzo, M.; Martínez-Bastida, J.J. Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: Groundwater vulnerability vs. groundwater pollution. *Environ. Earth Sci.* **2015**, *73*, 8271–8286. [CrossRef]
21. Orellana-Macias, J.M.; Merchán, D.; Causapé, J. Evolution and assessment of a nitrate vulnerable zone over 20 years: Gallocanta groundwater body (Spain). *Hydrogeol. J.* **2020**, *28*, 2207–2221. [CrossRef]
22. De Girolamo, A.M.; Spanò, M.; D'Ambrosio, E.; Ricci, G.F.; Gentile, F. Developing a nitrogen load apportionment tool: Theory and application. *Agric. Water Manag.* **2019**, *226*, 105806. [CrossRef]
23. UNDRO. *Natural Disasters and Vulnerability Analysis. Report of Experts Group Meeting of 9–12 July 1979*; UNDRO: Geneva, Switzerland, 1980.
24. UN/ISDR (United Nations/International Strategy for Disaster Reduction). *Living with Risk: A Global Review of Disaster Reduction Initiatives*; United Nations: Geneva, Switzerland, 2004.
25. UN/ISDR (United Nations/International Strategy for Disaster Reduction). *Global Assessment Report on Disaster Risk Reduction*; United Nations: Geneva, Switzerland, 2009.
26. Birkmann, J. Risk. In *Encyclopedia of Natural Hazards. Encyclopedia of Earth Sciences Series*; Bobrowsky, P.T., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013. [CrossRef]
27. Nadim, F. Hazard. In *Encyclopedia of Natural Hazards. Encyclopedia of Earth Sciences Series*; Bobrowsky, P.T., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013. [CrossRef]

28. Civita, M.V.; De Maio, M. Assessing Groundwater contamination risk using ArcInfo via GRID function. In Proceedings of the ESRI Conference, San Diego, CA, USA, 8–11 July 1997.
29. Foster, S.; Hirata, R.; Gomes, D.; D’Elia, M.; Paris, M. *Groundwater Quality Protection*; World Bank: Washington, DC, USA, 2002.
30. De Ketelaere, D.; Hötzl, H.; Neukum, C.; Civita, M.; Sappa, G. Hazard Analysis and Mapping. In *Vulnerability and Risk Mapping for the Protection of Carbonate (Karst) Aquifers (COST Action 620)*; Zwahlen, F., Ed.; Directorate-General XII Science, Research and Development, European Commission: Brussels, Belgium, 2004; pp. 86–105.
31. Padovani, L.; Trevisan, M. I nitrati di origine agricola nelle acque sotterranee. *Quad di Tech di Prote Ambien* **75**. *Pitagora Editrice* **2002**, *15*, 103.
32. Passarella, G.; Vurro, M.; D’Agostino, V.; Giuliano, G.; Barcelona, M.J. A probabilistic methodology to assess the risk of groundwater quality degradation. *Environ. Monit. Assess.* **2002**, *79*, 57–74. [[CrossRef](#)]
33. Diodato, N.; Esposito, L.; Bellocchi, G.; Vernacchia, L.; Fiorillo, F.; Guadagno, F.M. Assessment of the Spatial Uncertainty of Nitrates in the Aquifers of the Campania Plain (Italy). *Am. J. Clim. Chang.* **2013**, *2*, 128–137. [[CrossRef](#)]
34. Shaffer, M.J.; Delgado, J.A. Essentials of a national nitrate leaching index assessment tool. *J. Soil Water Conserv.* **2002**, *57*, 327–335.
35. Birkle, D.; French, C.; Letey, J.; Wu, L.; Wood, Y. Nitrate leaching hazard index developed for irrigated agriculture. *J. Soil Water Conserv.* **2005**, *60*, 1–5.
36. O’Geen, A.T.; Hopmans, J.; Harter, T. California Department of Food and Agriculture. Available online: <https://www.cdfa.ca.gov/is/docs/14-0452-OGeen.pdf> (accessed on 15 September 2020).
37. Orellana-Macias, J.M.; Perles Roselló, M.J. A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: Application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit. *Boletín Asoc. Geógrafos Españoles* **2020**. (In Spanish) [[CrossRef](#)]
38. Corniello, A.; Ducci, D.; Ruggieri, G. Areal identification of groundwater nitrate contamination sources in periurban areas. *J. Soils Sediments* **2007**, *7*, 159–166. [[CrossRef](#)]
39. Hair, J.; Anderson, R.; Tatham, R.; Black, W. *Análisis Multivariante*; Prentice Hall Iberia: Madrid, Spain, 1999.
40. San Román, J. *Establecimiento de las Normas de Explotación de la Unidad Hidrogeológica “Gallocanta” y Delimitación de los Perímetros de Protección de la Laguna*; Confederación Hidrográfica del Ebro: Zaragoza, Spain, 2003.
41. Gracia, F.J.; Gutiérrez, F.; Gutiérrez, M. Evolución geomorfológica del polje de Gallocanta (Cordillera Ibérica). *Rev. Soc. Geol. España* **1999**, *12*, 351–368.
42. MAPA. *Balance del Nitrógeno en la Agricultura Española: Año 2016*; Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación: Madrid, Spain, 2018.
43. Jiménez-Madrid, A.; Martínez, C.; Luque, J.A.; Rubio-Campos, J.C.; Carrasco, F. Estrategias de protección del agua subterránea destinada al consumo humano en la cuenca del Guadalquivir. *Bol. Geol. Min.* **2013**, *124*, 3–19.
44. CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro). Available online: <https://www.chebro.es/> (accessed on 20 October 2020).
45. Ducci, D. An easy-To-use method for assessing nitrate contamination susceptibility in groundwater. *Geofluids* **2018**. [[CrossRef](#)]
46. UCANR. University of California Agriculture and Natural Resources. Available online: <http://ciwr.ucanr.edu/files/168490.pdf> (accessed on 15 September 2020).
47. Arauzo, M.; Valladolid, M. Drainage and N-leaching in alluvial soils under agricultural land uses: Implications for the implementation of the EU Nitrates Directive. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2013**, *179*, 94–107. [[CrossRef](#)]
48. Macgregor, C.J.; Warren, C.R. Evaluating the Impacts of Nitrate Vulnerable Zones on the Environment and Farmers’ Practices: A Scottish Case Study. *Scott. Geogr. J.* **2015**, *132*, 1–20. [[CrossRef](#)]
49. Luzón, A.; Pérez, A.; Mayayo, M.J.; Soria, A.R.; Sánchez Goñi, M.F.; Roc, A.C. Holocene environmental changes in the Gallocanta lacustrine basin, Iberian Range, NE Spain. *Holocene* **2007**, *17*, 649–663. [[CrossRef](#)]
50. ITGE (Instituto Tecnológico y Geológico de España). *Plan Nacional de Investigación de Aguas Subterráneas de la Cuenca del Ebro*; Ministerio de Industria y Energía: Zaragoza, Spain, 1982.
51. Valiente, N.; Carrey, R.; Otero, N.; Soler, A.; Sanz, D.; Muñoz-Martín, A.; Jirsa, F.; Wanek, W.; Gómez-Alday, J.J. A multi-isotopic approach to investigate the influence of land use on nitrate removal in a highly saline lake-aquifer system. *Sci. Total Environ.* **2018**, *631–632*, 649–659. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Aschonitis, V.G.; Mastrocicco, M.; Colombani, N.; Salemi, E.; Castaldelli, G. Assessment of the intrinsic vulnerability of agricultural land to water and nitrogen losses: Case studies in Italy and Greece. *IAHS-AISH Proc. Rep.* **2014**, *364*, 14–19. [[CrossRef](#)]
53. Busico, G.; Kazakis, N.; Colombani, N.; Khosravi, K.; Voudouris, K.; Mastrocicco, M. The importance of incorporating denitrification in the assessment of groundwater vulnerability. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 2328. [[CrossRef](#)]
54. Menéndez-Serra, M.; Triadó-Margarit, X.; Castañeda, C.; Herrero, J.; Casamayor, E.O. Microbial composition, potential functional roles and genetic novelty in gypsum-rich and hypersaline soils of Monegros and Gallocanta (Spain). *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 343–353. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. IGME. Proyecto para la Actualización de Datos de la Cuenca alta del Jiloca. Estudio Sobre las Explotaciones, Problemática del Uso del Acuífero y Ordenación del Mismo. Ministerio de Industria y Energía, Secretaría de la Energía y Recursos Minerales: Zaragoza, Spain, 1986.

VIII. RISK ANALYSIS III: SOCIAL VULNERABILITY TO GROUNDWATER POLLUTION

PAPER IV

Orellana-Macías, J.M., Perles Roselló, M.J. (2022). Evaluación de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Aragón, España). *Cuadernos Geográficos*, 61 (1).

Impact Factor: 0.296 (SJR)

Cuartile and category: Q3, Geography, Planning and Development

J.M. Orellana-Macías was involved in the literature review, and carried out data collection, cartographic analysis, interpretation of results, and writing, with assistance of the co-author.

Evaluación de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Aragón, España)

Mapping assessment of social vulnerability to groundwater pollution at the Gallocanta Groundwater Body (Aragón, Spain)

José M^a Orellana Macías, Centro Nacional IGME, jm.orellana@igme.es

María Jesús Perles Roselló, Departamento de Geografía, Universidad de Málaga, mjperles@uma.es

Resumen

La vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de los recursos hídricos está relacionada con su dependencia de las aguas subterráneas para asegurar su abastecimiento y el de sus bienes y actividades. Este tipo de vulnerabilidad introduce aspectos socioeconómicos claves para valorar el posible impacto de un evento de contaminación. En este estudio se analiza y cartografía la vulnerabilidad de la masa de agua subterránea de Gallocanta (Aragón, España). El análisis de los factores de vulnerabilidad ofrece una visión pormenorizada de la situación, y permite la utilización de los mapas como herramientas de apoyo para la toma de decisiones relacionadas con la gestión del agua. Los resultados muestran que la vulnerabilidad se ha clasificado como moderada. Además, se ha puesto de manifiesto la falta de alternativas de abastecimiento, lo que multiplica la dependencia de la población de los recursos subterráneos, haciendo que su papel sea aún más importante para el suministro de agua.

Palabras clave: análisis del riesgo; vulnerabilidad social; aguas subterráneas; riesgo de contaminación; Gallocanta

Abstract

Social vulnerability when facing pollution of groundwater resources is related to the population dependence on them to assure water supply. The analysis of social vulnerability includes key socio-economic factors in order to assess the potential impact of a pollution event in a certain area over population and assets. In the present study, social vulnerability of the Gallocanta Groundwater Body (Aragón, Spain) is analyzed and mapped. This analysis provides a detailed insight of the area and it allows the use of the resulting maps as supporting tools in the decision-making process, specially, related to water management. The results show that social vulnerability of the Gallocanta Groundwater Body is moderate, despite the low amount of inhabitants in the area. In addition, it has been highlighted the lack of alternative water sources, which significantly increases the population dependence of groundwater and enhances its key role as the main water supply source in the towns of the study area.

Keywords: risk assessment; social vulnerability; groundwater; pollution risk; Gallocanta

1. Introducción

La vulnerabilidad social o, de forma más precisa, vulnerabilidad del medio humano (Perles et al., 2004), puede definirse como la capacidad de la población y su medio (usos urbanos y rurales, actividades económicas y productivas, etc.) para afrontar un evento potencialmente peligroso, en base al nivel de exposición de la población y sus bienes, y las características de ambas para resistir y recuperarse de dicho evento.

En el caso concreto del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, la vulnerabilidad del medio humano está relacionada con la dependencia que la población y sus bienes tienen de dicho recurso, especialmente de la necesidad del suministro de agua para distintos usos productivos y de abastecimiento básico (agua potable, riego, otros usos urbanos, etc.). Dicho suministro puede verse comprometido por factores cuantitativos, es decir, cuando la cantidad de agua disponible no es suficiente para satisfacer la demanda; o bien por factores cualitativos, relacionados con la calidad del agua, que puede llegar a ser nociva para la salud. La calidad de las aguas subterráneas puede verse afectada por la presencia de contaminantes de origen químico, como, nutrientes o metales; o por la proliferación de microorganismos. Las zonas de emisión u origen de estos contaminantes se pueden considerar como fuentes potenciales del peligro, las cuales son objeto de análisis de los estudios de peligrosidad (Orellana-Macías y Perles, 2020). El tercer componente a considerar en la evaluación del riesgo de contaminación del recurso hídrico subterráneo es la vulnerabilidad intrínseca del medio acuífero y del entorno de los manantiales, condicionada esencialmente por sus características naturales, como la litología, la profundidad a la que se encuentra el acuífero, el espesor de la zona no saturada, la pendiente del terreno o la presencia de suelo. La peligrosidad del contaminante, la vulnerabilidad intrínseca natural del acuífero y vulnerabilidad del medio humano dependiente del acuífero definen, en resumen, el riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

Tradicionalmente, la vulnerabilidad del medio humano ha sido un componente incluido en la evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. No obstante, la dificultad para cuantificar aspectos relacionadas con este tipo de vulnerabilidad, así como la complejidad para la correcta definición y parametrización de los aspectos que pueden ser incluidos como factores de vulnerabilidad social, son aspectos que dificultan su estudio. Los límites difusos de los conceptos de vulnerabilidad social o del medio humano contribuyen a dificultar la propuesta de métodos estandarizables para su evaluación y cartografía. Durante los años finales del siglo pasado, y la primera década del siglo XXI, numerosos trabajos se centraron en la inclusión de la vulnerabilidad social dentro del estudio global del riesgo (Liverman, 1990; Dow y Downing, 1995; Cutter, 1996; Cutter et al., 2000; Delmonaco et al., 2005). Siguiendo el enfoque tradicional para la evaluación de los elementos del riesgo desde un punto de vista económico, se hace frente a la dificultad de cuantificar ciertos aspectos de la vulnerabilidad que no siempre tienen un valor material. Este aspecto otorga una nueva perspectiva al tratar de evaluar el grado de vulnerabilidad de la población ante un evento potencial de contaminación o pérdida de calidad para consumo (Massone y Sagua, 2005).

Para la evaluación del riesgo, y de los elementos que lo componen, el desarrollo y la utilización de índices que sirven para clasificar variables y comparar zonas es un método ampliamente utilizado. Massone y Sagua (2005) proponen la creación de un índice de vulnerabilidad contextual y un índice de vulnerabilidad específico, centrado en la contaminación por nitratos. Posteriormente Sagua et al., (2009) realizan una revisión de este índice con el objetivo de disminuir las variables a considerar. Perles et al., (2004) dan un paso hacia la conceptualización de la vulnerabilidad del medio humano y hacia la propuesta de indicadores para su evaluación cartográfica. Por otro lado, Vías (2005) desarrolla una propuesta metodológica completa para el análisis del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, en la que incluye una metodología específica para la vulnerabilidad del medio humano. Perles et al., (2009) aplican dicha propuesta, incluyendo una serie de variables relacionadas con la exposición de la población y la dependencia socio-económica que la población de la zona tiene de las aguas subterráneas en el territorio. En esta misma línea, Gaviria et al., (2011) proponen un índice de vulnerabilidad humana integrado por la exposición, la dependencia socioeconómica y el nivel de resiliencia de la población, mientras que Othax (2009) apuesta por un índice de vulnerabilidad socioeconómica que incluye, variables como la educación, el nivel de ingresos o la salud.

En zonas rurales, el peligro de contaminación de las aguas subterráneas suele venir dado por la presencia de fuentes difusas, como los cultivos, o también puntuales, relacionadas con actividades del sector primario y secundario, mientras que los factores asociados a la vulnerabilidad y la exposición suelen tener menos peso desde un punto de vista cuantitativo. No obstante, aunque el volumen de población expuesta en estas áreas sea menor en comparación con zonas urbanas densamente pobladas, el consumo de agua para riego y para el sector primario es alto en muchas zonas, y la dependencia de la población es, en muchos casos, mayor que en las zonas urbanas, dada la menor frecuencia de suministro alternativo.

En el caso de la masa de agua subterránea de Gallocanta, perteneciente a la cuenca hidrológica del Ebro, la sensibilidad y preocupación por la preservación del paraje natural, y su coexistencia con el entorno cultivado, frente a la contaminación por nutrientes ha centrado la atención en las cartografías de riesgo de contaminación. La laguna de Gallocanta es un humedal de reconocido interés internacional, incluido en la lista RAMSAR de humedales protegidos (Ramsar Convention Secretariat, 2010), además, la zona tiene un reconocido valor natural, estando reconocida como Zona de Especial Protección para las Aves, Zona de Especial Conservación, y está constituida como Reserva Natural Dirigida (Ley 11/2006 del Gobierno de Aragón) con su correspondiente plan de gestión. Por otro lado, la principal actividad económica de la zona es la agricultura, de la cual depende un alto porcentaje de la población de forma directa o indirecta.

Las fuentes potenciales de contaminación de las aguas subterráneas en la masa de agua han sido evaluadas y cartografiadas en etapas anteriores de investigación (Orellana-Macías y Perles, 2020; Orellana-Macías et al. 2021). Orellana-Macías y Perles (2020) aplicaron varios índices generales de peligrosidad a la zona de estudio, obteniéndose una cartografía detallada de las posibles fuentes de emisión de contaminantes en la zona, mientras que en Orellana-Macías et al. (2021), el

objetivo se centró en la evaluación de la peligrosidad ante la contaminación por nitratos de origen agrario, ya que dicho contaminante puede considerarse como la principal fuente de contaminación de las aguas subterráneas en la zona de estudio.

Junto a estos antecedentes, la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) ha elaborado y publicado una cartografía de vulnerabilidad de las masas de agua dentro de la cuenca del Ebro, entre las que se encuentra la masa de agua de Gallocanta. Para la evaluación de la vulnerabilidad, en este caso, se utilizó el método DRASTIC Reducido (DGOHCA e IGME, 2002), derivado del método DRASTIC (Aller et al., 1987), ampliamente aceptado por la comunidad científica, y utilizado en numerosos estudios de vulnerabilidad de las aguas subterráneas (Antonakos y Lambrakis 2007; Arauzao et al., 2015; Ghazavi y Ebrahimi, 2015)

El estado de la cuestión en la zona muestra que para abordar un análisis integral del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas en la masa de agua de Gallocanta, el estudio de la vulnerabilidad del medio humano frente a un episodio de contaminación sigue siendo la asignatura pendiente. Únicamente a partir de una visión integrada de los componentes de peligrosidad, vulnerabilidad intrínseca (natural) y vulnerabilidad del medio humano será posible obtener una idea conjunta de las repercusiones reales que el problema de la contaminación produce en la población y sus bienes. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es, a partir de los antecedentes previos, evaluar la vulnerabilidad del medio humano ante el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas en la masa de agua de Gallocanta. Un objetivo derivado es la obtención de una cartografía que permita la evaluación conjunta en el marco del análisis integral del riesgo de contaminación de aguas subterráneas, para generar una cartografía predictiva de utilidad aplicada en esta zona de alto valor natural y ecológico, así como evaluar la idoneidad del método aplicado a la particularidad de la casuística en entornos rurales (con valores agrícolas y naturales, baja densidad de población, núcleos distantes, predominio del sector primario) del que es representativa la zona de estudio.

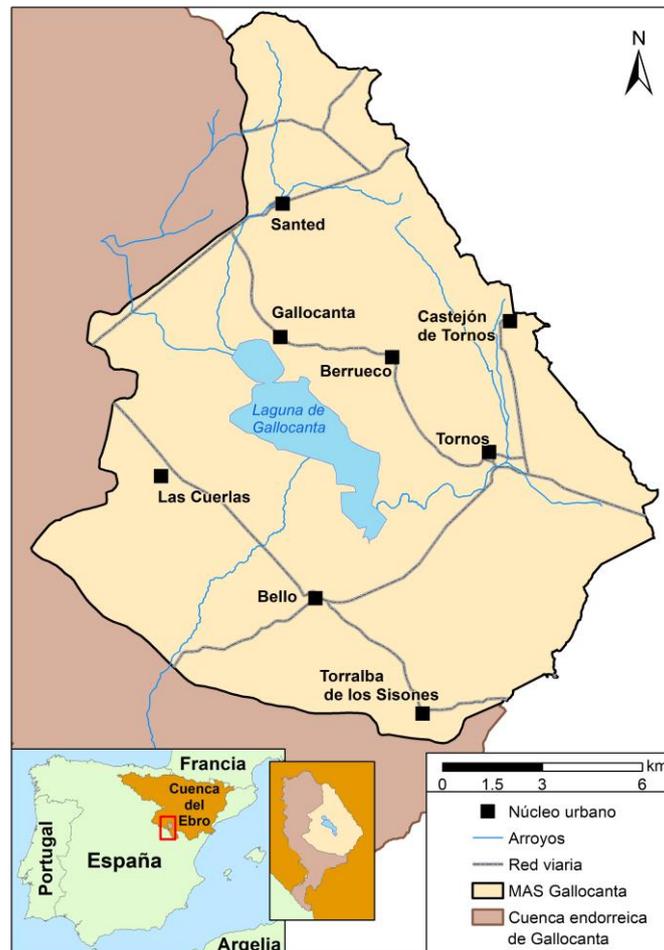
2. Metodología

2.1. Área de estudio

Para definir el área de estudio, la evaluación y cartografía de la vulnerabilidad social presenta una peculiaridad, y es que las consecuencias de la contaminación de un acuífero no tienen por qué limitarse a los usos, actividades y población situada en la extensión superficial de dicho acuífero. Cualquiera de estos elementos expuestos puede localizarse geográficamente fuera de los límites de un acuífero, pero verse afectados si el recurso hídrico del acuífero sufre un evento de contaminación. Por este motivo, en la investigación, la zona de estudio incluye los términos municipales de las localidades que dependen directamente de los recursos subterráneos de la masa de agua de Gallocanta (denominada como masa de agua subterránea nº087 Gallocanta por la Confederación Hidrográfica del Ebro), estén o no situados sobre el acuífero. En el caso que nos ocupa, existe población y bienes (actividades agropecuarias y otras actividades productivas) dependientes del recurso hídrico del acuífero en los siguientes municipios: Santed, Gallocanta, Las Cuerlas y Berrueco, en la provincia de Zaragoza, y Castejón de Tornos, Tornos, Bello y Torralba de los Sisonos en la provincia de Teruel.

La masa de agua subterránea de Gallocanta (MAS Gallocanta) tiene una extensión de 223 km² y forma parte de la cuenca hidrográfica del Ebro. Se encuentra en el límite suroccidental de dicha cuenca, y superficialmente se asocia a la cuenca endorreica de Gallocanta, la cual tiene una extensión superficial de 540 km² (Figura 1). La masa de agua de Gallocanta está compuesta por dos acuíferos principales, uno mesozoico, y otro detrítico, con diferentes características hidrodinámicas, mineralización (mayor salinidad en el cuaternario) y extensión horizontal y vertical. El acuífero mesozoico se extiende por la mitad occidental de la zona de estudio y engloba varios niveles de características hidráulicas diferentes, desde calizas y dolomías cretácicas a arenas de Utrillas (CHE, 2016). Por su parte, el acuífero detrítico o cuaternario está compuesto por arenas del cuaternario perilagunar, glacis y abanicos de sedimentos cuaternarios. Este acuífero se solapa parcialmente con el acuífero mesozoico en la parte central de la cuenca y conecta la laguna de Gallocanta con el acuífero mesozoico.

Figura 1. Localización de la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta



Fuente: Elaboración propia.

Desde el punto de vista del recurso hídrico, el acuífero cuaternario tiene poco espesor y una permeabilidad media (CHE, 2003), siendo su explotación principal el riego de cultivos, aunque existen pequeños manantiales de abastecimiento en localidades como Tornos, Castejón de Tornos y Berrueco. En cambio, el acuífero

mesozoico presenta grandes espesores y mejores parámetros hidrodinámicos, siendo explotado tanto para regadío como para el abastecimiento de los núcleos urbanos que se localizan sobre el mismo (Las Cuerlas, Bello y Torralba de los Sisones). En el caso de las localidades situadas en el sector oriental, los abastecimientos urbanos se toman de acuíferos locales de pequeña extensión sobre materiales triásicos (Gallocanta), así como desde manantiales de los materiales paleozoicos que componen la Sierra de Santa Cruz (Santed y Berrueco).

En lo que se refiere al medio humano del entorno del acuífero y dependiente de él (abastecimiento urbano y regadío, otras actividades económicas, etc.) se localizan ocho núcleos de población que utilizan directamente los recursos de los acuíferos que componen la masa de agua subterránea de Gallocanta: Santed, Gallocanta, Las Cuerlas y Berrueco, en Zaragoza; y Tornos, Castejón de Tornos, Bello y Torralba de los Sisones, en Teruel. La densidad de población de la zona de estudio es de 4,15 hab/km², y la población total de estos municipios es alrededor de 1000 habitantes, siendo Bello la localidad más poblada (224 habitantes), y Berrueco la menos poblada (34 habitantes), según datos del Padrón Municipal para el año 2019.

2.2. Evaluación de la vulnerabilidad del medio humano

El método utilizado para la evaluación de la vulnerabilidad social se fundamenta en el propuesto por Perles et al. (2004) y Vías (2005). Desde una perspectiva de análisis integrado del riesgo, esta propuesta metodológica considera factores de exposición y resistencia de la población y de la actividad económica, distinguiendo en este último caso entre la vulnerabilidad de la actividad agropecuaria y el resto de actividades productivas. La exposición tanto de población como de los bienes dependientes del recurso hídrico del acuífero se matiza en razón de un coeficiente indicativo de la existencia o no de recursos alternativos en caso de evento de contaminación grave. El análisis de los factores se realiza en dos fases. En la primera, se estima la vulnerabilidad de cada factor (población expuesta (V_p), actividad agropecuaria (V_{ag}) y otras actividades productivas (V_{st}) de forma independiente, obteniéndose mapas de vulnerabilidad para cada factor; en la segunda, se unen cada uno de los elementos, obteniéndose un índice numérico (V_h) que engloba los valores de V_p , V_{ag} , y V_{st} con el objetivo de obtener un único mapa de vulnerabilidad del medio humano. Se incluye en el análisis, por lo tanto, aspectos económicos y estructurales para el cálculo de la vulnerabilidad. El resultado puede ser combinado con los índices de peligrosidad y vulnerabilidad intrínseca del acuífero, permitiendo la evaluación integral del riesgo y la comparación de los resultados obtenidos con otras zonas.

Exposición y vulnerabilidad de la población (V_p)

La vulnerabilidad de la población se ha determinado en base a factores de exposición (E_p) y resistencia, siendo estos la tipología de la infraestructura de abastecimiento (R_{1p}) y el número de personas especialmente vulnerables (R_{2p}). Los factores de resistencia se han desarrollado para reducir E_p en función de que la población sea más o menos vulnerable. Mientras el factor E_p hace referencia al número de habitantes que depende de los recursos hídricos, el factor R_{1p} se centra en la capacidad de resistir un evento de contaminación por parte de la población en función del tipo de sistema de abastecimiento existente. De esta forma, se

distinguen tres tipos de infraestructuras de abastecimiento: básica, cuando existe un único punto de abastecimiento; compleja, cuando el abastecimiento se realiza en varios puntos de un mismo acuífero; externa cuando el abastecimiento se realiza desde otra masa de agua distinta a la de estudio (Tabla 1).

Tabla 1. Puntuaciones factor R_{1p}

FUNCIÓN DEL ACUÍFERO	TIPO DE INFRAESTRUCTURA Y ORDEN DE UTILIZACIÓN	FACTOR R_{1P}	GRADO DE VULNERABILIDAD
Exclusiva	1. Infraestructura de abastecimiento básica	1	Alto
	1. Infraestructura de abastecimiento compleja	0,9	
	1. Infraestructura de abastecimiento básica 2. Infraestructura de abastecimiento compleja	0,8	
Complementaria	1. Infraestructura de abastecimiento básica 2. Infraestructura de abastecimiento externa	0,6	
	1. Infraestructura de abastecimiento compleja 2. Infraestructura de abastecimiento externa	0,5	
	1. Infraestructura de abastecimiento básica 2. Infraestructura de abastecimiento compleja 3. Infraestructura de abastecimiento externa	0,4	
Alternativa	1. Infraestructura de abastecimiento externa 2. Infraestructura de abastecimiento básica	0,2	
	1. Infraestructura de abastecimiento externa 2. Infraestructura de abastecimiento compleja	0,15	
	1. Infraestructura de abastecimiento externa 2. Infraestructura de abastecimiento compleja 3. Infraestructura de abastecimiento básica	0,1	
	1. Infraestructura de abastecimiento externa	0,05	
		Bajo	

Fuente: Perles et al. (2009)

Al mismo tiempo, un acuífero puede actuar de diferentes formas como fuente de abastecimiento: exclusivo, cuando es la única fuente de abastecimiento; complementario, cuando se combina con otra fuente de abastecimiento; y alternativo, cuando su papel en el abastecimiento es secundario o eventual. El resultado de las combinaciones posibles en base a los tipos de infraestructuras y las funciones del acuífero se muestra en la Tabla 1, donde se recogen las puntuaciones del factor R_{1p} . La puntuación del factor varía entre 0,05 y 1, siendo 1 el grado de menor resistencia (mayor vulnerabilidad).

Por otro lado, el factor R_{2p} hace referencia a los grupos de edad de la población, siendo esta determinante del grado de afección efectiva que un evento de contaminación puede llegar a tener sobre la población. Dada la mayor fragilidad de la población en los grupos infantil y anciano frente a la potencial intoxicación, se ha considerado que los niños (menores de 15 años) y los ancianos (mayores de 65), son los grupos más vulnerables. Este factor se obtiene calculando el cociente entre población vulnerable y población total, variando entre 0 y 1, y siendo 1 el valor de menor resistencia (mayor vulnerabilidad).

Finalmente, el índice de vulnerabilidad de la población se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$V_P = E_p \times R_{1p} \times \sqrt[3]{R_{2p}} \quad \text{Ec. 1}$$

Para evitar que el factor R_{2p} reduzca demasiado el valor de V_P , el índice prevé que la ponderación del factor se realice a través de una reducción no lineal de la exposición, utilizándose la raíz cúbica. De esta forma, el valor de la exposición puede ser reducido aproximadamente a la mitad como máximo. El límite inferior de V_P es cero, mientras que el superior está abierto, y cuanto mayor sea el valor, mayor es la vulnerabilidad.

Los datos de población por grupo de edad se han obtenido de los datos publicados del Padrón Municipal para el año 2019, mientras que la información para el cálculo del factor R_{1p} se ha obtenido a partir de la información publicada por la Confederación Hidrográfica del Ebro, complementada con trabajo de campo.

Exposición y vulnerabilidad de la actividad agropecuaria (V_{AG})

La estimación de la vulnerabilidad de las actividades agrícolas ha seguido el mismo esquema que el factor V_P , basado en factores de exposición (E_{AG}) y resistencia (R_{1AG} y R_{2AG}). El factor E_{AG} hace referencia a la superficie regada por cada tipo de cultivo o al tamaño de la cabaña ganadera, por lo que la unidad de análisis es la hectárea o la cabeza de ganado por explotación, respectivamente.

Por su parte, el factor R_{1AG} es similar al factor R_{1P} utilizado para la estimación de la vulnerabilidad de la población, por lo que se basa en el tipo de la infraestructura de abastecimiento y en la función del acuífero. En relación al factor R_{2AG} , este analiza la vulnerabilidad desde una perspectiva socioeconómica, ya que considera la rentabilidad económica de los productos y su influencia en el empleo de la población local. En el caso de los cultivos, la rentabilidad económica del producto se ha estimado en base a la productividad de cada cultivo (kg/ha) multiplicada por su precio de mercado (€/kg), y se expresa en €/ha. En el caso de las actividades

ganaderas, la unidad de referencia es la cabeza de ganado. Finalmente, el aspecto social de la vulnerabilidad se ha considerado en base al número de empleos y a la cantidad de jornales necesarios para conseguir una determinada producción. De esta forma, el factor R_{2AG} se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$R_{2AG} = (\text{€}) \times (1 + (j/500)) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde € es el precio de mercado por hectárea de cultivo o cabeza de ganado, y j es el número de jornales por hectárea o empleos por explotación ganadera. El valor de 500 es una constante obtenida del número máximo de jornales para los distintos tipos de cultivo (DAP, 1997).

El valor final de la vulnerabilidad de la actividad agropecuaria se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$V_{AG} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{AG} \times R_{1AG} \times R_{2AG}}{10000} \quad \text{Ec. 3}$$

Siendo i cada tipo de cultivo o especie de ganado. Al integrar en un sumatorio las variables de exposición y resistencia ya explicadas, se tratan las características de cada zona de regadío o explotación ganadera en relación al tipo de cultivo o de ganado, el número de empleos asociados, los beneficios económicos potenciales y el tipo de abastecimiento. Además, se introduce una constante, igual a 10000, que sirve para facilitar la comprensión y lectura del valor final de vulnerabilidad.

La obtención de la información relativa a la localización de las parcelas en regadío, así como del número de animales a escala municipal, y la rentabilidad económica de cada producto se han obtenido de las Estadísticas Agrarias y Ganaderas publicadas por el Gobierno de Aragón para el año 2019. Por otra parte, el sueldo de los empleados se ha obtenido de los datos económicos por sectores publicados por el Gobierno de Aragón, mientras que el número de empleados por explotación se ha realizado a partir de trabajo de campo. En los casos en los que la información no ha podido ser obtenida, se ha estimado en función del tamaño y la titularidad de la explotación.

El análisis de la actividad ganadera y la vulnerabilidad de cada una de las granjas y factorías localizadas en la zona se ha estimado a partir de los datos publicados por el Gobierno de Aragón y la Confederación Hidrográfica del Ebro.

Exposición y vulnerabilidad de otras actividades productivas (V_{ST})

El tercer factor para el análisis de la vulnerabilidad del medio humano es la vulnerabilidad socioeconómica de otras actividades productivas dependientes de forma directa de los recursos hídricos subterráneos. Siguiendo el mismo esquema que en los casos anteriores, este elemento se compone de factores de exposición y resistencia: la exposición de la actividad productiva (E_{ST}), es decir, el número de establecimientos dependientes; el tipo de infraestructura de abastecimiento (R_{1ST}) y la rentabilidad socioeconómica de las actividades productivas (R_{2ST}).

Para calcular el factor R_{2ST} se ha utilizado el número de empleados por rama productiva, y el salario medio de cada empleado en una actividad productiva

dependiente. Para el cálculo se utiliza la Ec. 2, siendo € es la suma de los salarios recibidos en cada empresa y j el número de empleados en la actividad.

Finalmente, el índice de vulnerabilidad V_{ST} se calcula con la ecuación siguiente:

$$V_{ST} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{ST} \times R_{1ST} \times R_{2ST}}{10000} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde i es cada una de las actividades productivas dependientes según el tipo de abastecimiento, y la sumatoria incluye aspectos socioeconómicos y de tipología de abastecimiento.

Los datos relativos al número de establecimientos por municipio y la información necesaria para el cálculo del factor R_{2ST} , se ha obtenido a partir de los datos de empleo y los sueldos medios por sectores publicados por el Gobierno de Aragón a nivel municipal para el año 2019.

Vulnerabilidad del medio humano (V_H)

El índice de vulnerabilidad del medio humano es el resultado de la suma ponderada de los factores de vulnerabilidad ya explicados, relacionados con la población y las actividades económicas. Dicha ponderación se hace en base a la importancia de cada factor, y sigue la siguiente ecuación:

$$V_H = 3V'_P + 2V'_{AG} + V'_{ST} \quad \text{Ec. 5}$$

3. Resultados y discusión

3.1. Vulnerabilidad de la población

Todas las localidades se abastecen íntegramente de los acuíferos que componen el sistema de Gallocanta, utilizando en la mayoría de los casos un único punto de agua como fuente de abastecimiento para la localidad, por lo que los valores de R_{1p} oscilan entre 0,9 y 1 (Tabla 1), según lo establecido por Perles et al. (2009). En los municipios en los que el valor de R_{1p} es 0,9, existe más de un punto de abastecimiento para la población.

En relación a la resistencia de la población en función de la edad, Berrueco, Torralba de los Sisones y Santed se clasifican entre los niveles moderado (porcentaje de población especialmente vulnerable entre el 30 % y el 45 %), y bajo (porcentaje de población especialmente vulnerable entre el 45 % y el 60 %) en Gallocanta, Tornos, Las Cuerlas, Bello y Castejón de Tornos. Es decir, en estas últimas localidades, el porcentaje de población más vulnerable (menores de 15 años y mayores de 65) es mayor.

Figura 2. Vulnerabilidad de la población



Fuente: Elaboración propia

Los altos porcentajes de población especialmente vulnerable son similares a los observados por Perles et al. (2009) en zonas rurales de Málaga, y este criterio también es utilizado por Lima et al. (2019) en zonas rurales de Argentina para definir factores a analizar en el análisis del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, aunque en dicho trabajo, los porcentajes de población especialmente vulnerable eran mucho menores.

Finalmente, a pesar de los valores altos de los factores R_{1p} y R_{2p} , la vulnerabilidad de la población en la masa de agua subterránea de Gallocanta se ha clasificado como muy baja, debido precisamente a que la cantidad de población expuesta es baja, limitando la influencia de los factores R_{1p} y R_{2p} sobre la vulnerabilidad resultante (Figura 2).

3.2. Vulnerabilidad de la actividad agropecuaria

Las características de los acuíferos que componen la masa de agua de Gallocanta (dirección preferencial del flujo local subterráneo hacia la laguna) y las características físicas del territorio (terrenos prácticamente planos, espesor de la zona no saturada (CHE, 2003), etc.) hacen que la mayoría de las áreas de cultivo en regadío se localicen en la zona baja de la cuenca, en el entorno de la laguna. La superficie total de regadío en la zona de estudio en 2019 es de 270 ha, según los datos obtenidos del Departamento de Agricultura del Gobierno de Aragón, estando la mayor parte de la zona arable destinada a cultivos de secano.

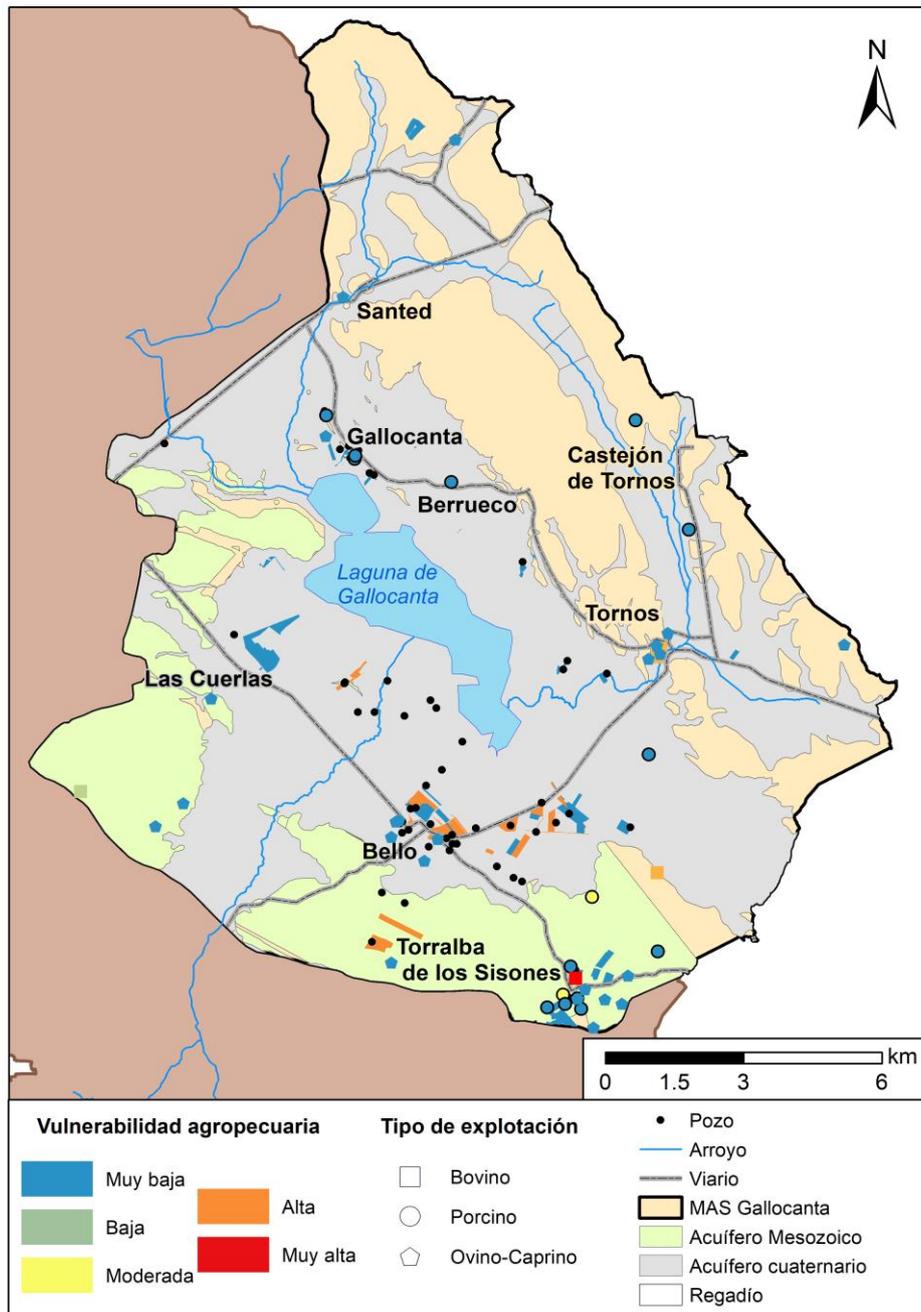
Además, las condiciones climáticas y la altitud reducen significativamente la variedad de cultivos de los que se puede obtener rendimiento. Los cultivos más extendidos en la zona son los cereales de invierno, especialmente trigo y cebada, así como leguminosas forrajeras (alfalfa), girasol, maíz y patata.

Como se muestra en la Figura 3, la mayor exposición tiene lugar en el sector suroccidental de la laguna, siendo la cebada el cultivo mayoritario. Aunque la mayor rentabilidad se obtiene en cultivos como el maíz o la patata, la exposición de estos es mucho menor, dadas sus necesidades hídricas, y se limita a los alrededores del núcleo urbano de Bello, al suroeste de la laguna.

Respecto al uso de las aguas subterráneas para riego, existe una amplia red de pozos que suministran agua, desde los acuíferos carbonatados del cretácico en la mitad occidental de la cuenca, y desde pequeños acuíferos locales y de pequeño espesor en materiales carbonatados del triásico y en depósitos cuaternarios. El carácter regional de los acuíferos cretácicos garantiza el suministro de agua de forma cuasi-permanente, mientras que los pozos que explotan acuíferos locales y superficiales del cuaternario están sujetos a los comportamientos cíclicos del nivel freático, de forma que el caudal puede reducirse en periodos de sequía. En cualquier caso, la única fuente de agua para el riego en toda la zona de estudio proviene de las aguas subterráneas, por lo que la dependencia de este recurso es total.

El resultado final de la vulnerabilidad de la agricultura muestra que las zonas de mayor vulnerabilidad (Alta) son las relacionadas con cultivos de cebada, y con cultivos de mayor rentabilidad económica, como el maíz o la patata (Figura 3). Estas zonas se localizan de forma exclusiva en el cuadrante suroeste de la zona de estudio. Por otra parte, el resto de cultivos de la zona, especialmente el trigo y el girasol, presentan una vulnerabilidad muy baja, bien por su baja exposición, bien por su escasa rentabilidad económica.

Figura 3. Vulnerabilidad de las actividades agropecuarias



Fuente: Elaboración propia

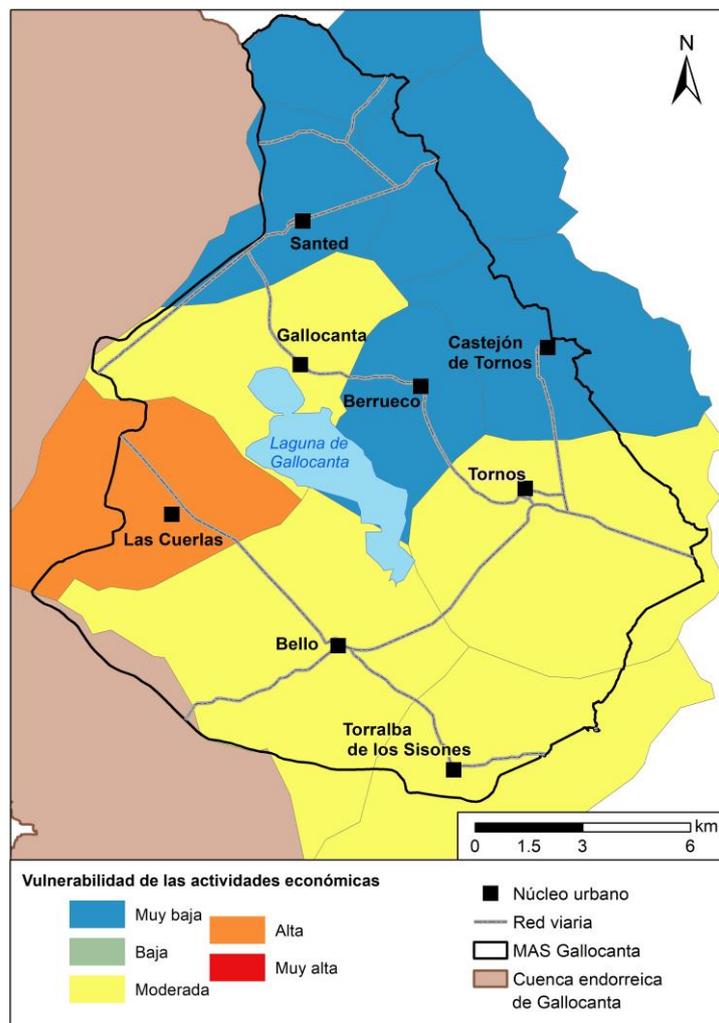
En relación a las actividades ganaderas, se han localizado un total de 46 instalaciones de explotación ganadera. La exposición total de la cabaña ganadera ante un evento potencial de contaminación es alta, contabilizándose unas 35000 cabezas de ganado entre ganado porcino, bovino, caprino y ovino. Aunque las explotaciones ganaderas se localizan en la mayor parte del área de estudio, su concentración es considerablemente mayor en torno a los núcleos de población del sur y el este de la laguna, como Bello, Torralba de los Sisonos y Tornos.

La vulnerabilidad de dichas explotaciones varía entre muy baja y muy alta, dependiendo del tipo de animal y el tamaño de la explotación. Desde un punto de vista socioeconómico, la mayor parte de las granjas emplean a menos de 3 personas, lo que repercute directamente en que su vulnerabilidad se menor. Únicamente las granjas con un mayor número de empleados, o con especies con una mayor rentabilidad económica, como el ganado bovino, alcanzan niveles de vulnerabilidad que varían entre moderados y muy altos.

3.3. Vulnerabilidad de otras actividades económicas (V_{ST})

Al igual que ocurre en los factores V_P y V_{AG} , en el factor V_{ST} , la existencia de una red de abastecimiento que depende exclusivamente de los recursos hídricos del acuífero hace que los valores de R_{1ST} sean muy altos.

Figura 4. Vulnerabilidad por municipio de otras actividades económicas



Fuente: Elaboración propia

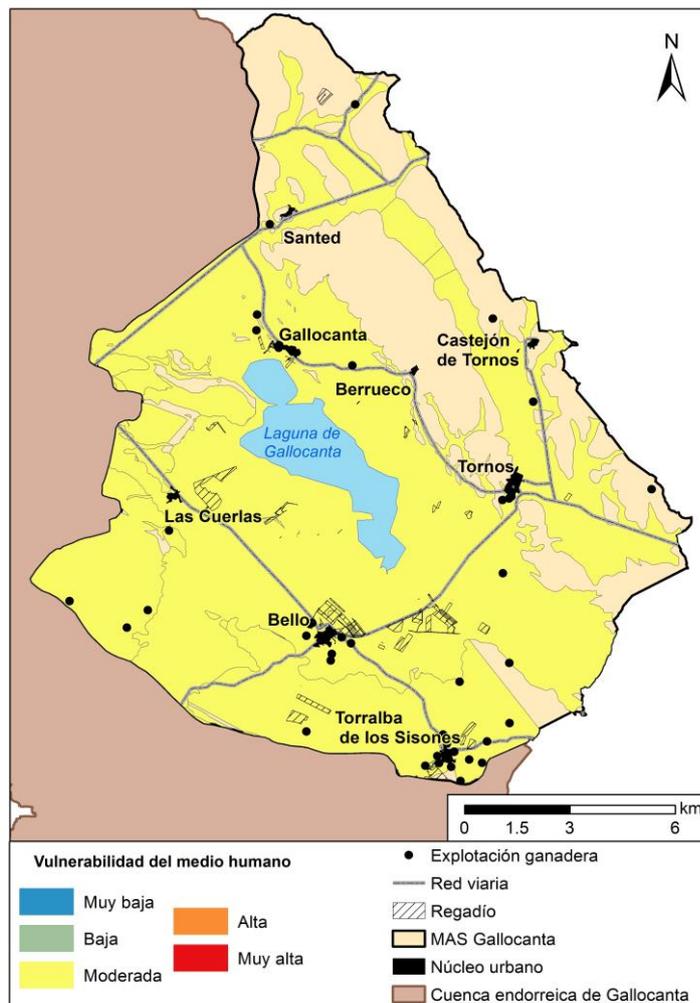
La vulnerabilidad de las actividades productivas dependientes del agua subterránea es moderada en la mayor parte de los municipios de la zona de estudio (Figura 4). En este grupo se incluyen actividades del sector servicios (hoteles, restaurantes y comercios) e industrias de pequeño tamaño (industrias

manufactureras y alimenticias). El municipio con una mayor vulnerabilidad es Las Cuerlas, debido principalmente a un mayor número de población empleada en actividades dependientes, y, por lo tanto, una mayor exposición. De forma inversa, los municipios de Berrueco, Santed, y Castejón de Tornos tienen una vulnerabilidad muy baja por la baja exposición de la población en este tipo de actividades.

3.4. Vulnerabilidad del medio humano

El valor final de la vulnerabilidad del medio humano se muestra en la Figura 5. La vulnerabilidad se ha clasificado como moderada en toda la zona de estudio. Este resultado es consecuencia de la vulnerabilidad muy baja con la que se clasifica el factor V_P , fundamentalmente por la escasa población expuesta, y por el mayor peso que tiene este sub-factor en el valor final de la vulnerabilidad. El valor bajo de la puntuación en el valor población contrasta con el más elevado obtenido en el subfactor V_{AG} , que le proporciona una vulnerabilidad media, y la alta vulnerabilidad del factor V_{ST} , esencialmente motivada por la inexistencia de alternativas al suministro en caso de contaminación.

Figura 5. Vulnerabilidad del medio humano



Fuente: Elaboración propia

El entorno de la laguna de Gallocanta es una zona eminentemente rural, con una población baja y una actividad económica basada en la agricultura y en un sector servicios de carácter local. Si bien la dependencia del agua del acuífero en la zona es muy alta, las consecuencias de no poder disponer de ella son moderadas desde un punto de vista socioeconómico. En la Tabla 2 se recogen las puntuaciones de cada factor a nivel municipal.

Tabla 2. Puntuaciones factores de vulnerabilidad por municipio.

Función del acuífero	V_P	V_{AG}[*]	V_{ST}
Bello	162.4	23.2	409.9
Castejón de Tornos	45.5	1.1	2
Tornos	147.6	2.2	281.5
Torralba de los Sisones	113	4.1	367.1
Berrueco	24.7	0.4	90.7
Las Cuerlas	32.8	7.6	679.9
Gallocanta	106.6	1.3	295
Santed	48.1	-	20.3

Fuente: Elaboración propia Los datos del factor V_{AG} únicamente hacen referencia a las zonas de regadío.

Al interpretar estos resultados desde una perspectiva de evaluación integral del riesgo, se ofrece una perspectiva de conjunto, con el objetivo de establecer una gradación del mismo que permita priorizar posibles actuaciones en unos municipios u otros. Por lo tanto, debe comprenderse que la contaminación de los recursos subterráneos tendría consecuencias negativas sobre la población, al tener una gran dependencia de dichos recursos, pero en términos económicos absolutos, alcanzarían una gran cantidad, dado la baja exposición. Estos resultados están en línea con los expuestos por Perles et al. (2009) y Vías (2005) en zonas rurales de características similares, pero muestran ciertas diferencias con la vulnerabilidad social observada en otras zonas eminentemente mineras de Bolivia (French et al., 2017), ya que en dichas zonas el impacto económico incluso tiene consecuencias demográficas, trasladando población desde las poblaciones rurales.

En relación a la idoneidad del método para su aplicación en zonas eminentemente rurales, cabe señalar que el propio desarrollo metodológico del método trata de ser suficientemente versátil como para reflejar todos los matices de la vulnerabilidad del medio humano, incluyendo factores sociales y económicos, así como factores de ponderación. En general, en el desarrollo de metodologías enfocadas en la evaluación de la vulnerabilidad en el medio humano, la posibilidad de que el autor pueda incluir unos factores a analizar u otros, en función de su criterio, hace que este tipo de índices sean muy dispares y dispersos entre sí (Dwyer et al., 2004; Con, 2009; Birkmann, 2014). Además, en ocasiones, la redundancia de factores que son similares potencia ciertos resultados, y le resta,

por tanto, validez a la metodología, a los resultados obtenidos, y a la cartografía de vulnerabilidad.

La separación de la metodología en tres subfactores facilita la interpretación de los resultados, al ser rápida e intuitiva la búsqueda de las causas en el aumento o descenso de la vulnerabilidad. A diferencia de lo que ocurre con otros índices (Cutter et al., 2003; Álvarez, 2006), el método, aunque es sintético, no llega a esconder valores dispares de los índices bajo el uso de valores medios. No obstante, en la unión de factores en un valor sintético final es inevitable cierta tendencia a la homogeneización y enmascaramiento de los resultados

En un medio rural como el que se presenta en este trabajo, el modelo territorial y la forma en la que el índice pondera cada uno de los factores puede condicionar los resultados, ya que la amplitud de escenarios para los que está pensada la aplicación del índice puede tender a la homogeneización, tal y como ocurre en otros índices de peligrosidad (De Ketelaere et al., 2004) y vulnerabilidad (Álvarez, 2006). Dado que el índice otorga un peso mayor al volumen de población frente a las actividades agropecuarias y económicas en un entorno eminentemente despoblado, hace que el valor de este subfactor sea siempre muy bajo. Este hecho plantea la posibilidad de modificar la ponderación del índice, o de sus subfactores, de forma que se diera menor ponderación a la población, y mayor importancia a factores como la dependencia exclusiva de un acuífero, o el consumo hídrico para actividades agrícolas, que en entornos rurales suele superar a los volúmenes de abastecimiento a la población. De hecho, en el caso de la zona de estudio, es precisamente esta dependencia exclusiva el aspecto de mayor relevancia para incrementar el grado de vulnerabilidad de la población, viéndose en cambio el resultado del subfactor y del índice final de vulnerabilidad del medio humano superado por la mayor ponderación del volumen de población.

En este sentido, también es necesario plantearse si el peso de la puntuación de cada factor (es decir, cuando la vulnerabilidad es mayor), debe recaer sobre la vulnerabilidad frente al peligro (vulnerabilidad frente al efecto directo de la intoxicación por consumo y/o uso de aguas contaminadas), o sobre la vulnerabilidad frente al impacto o pérdida económica (vulnerabilidad frente a la pérdida económica en el sector agrario y las actividades económicas dependientes). Siendo este un dilema esencial a la hora de abordar la gestión de la vulnerabilidad de la población frente a diferentes tipos de riesgo.

4. Conclusiones

El estudio de la vulnerabilidad del medio humano debe ser considerado como un elemento más en el análisis integral del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, ya que, sin una valoración del mismo, no es posible evaluar de forma realista y comparada las repercusiones de un evento de contaminación sobre una zona. La metodología aplicada incluye diferentes aspectos socioeconómicos y estructurales para la estimación de la vulnerabilidad, la cual permite su integración en un análisis más profundo del riesgo, incluyendo una evaluación de la peligrosidad y la vulnerabilidad intrínseca. Para ello, se han identificado y analizado individualmente factores de exposición y resistencia.

En la aplicación a la zona de estudio, se han obtenido una serie de mapas de vulnerabilidad, sintetizados en un mapa final que muestra la vulnerabilidad del medio humano. Dado el carácter eminentemente rural de la zona de estudio y el bajo volumen de población que en ella se encuentra, se ha observado que la vulnerabilidad de la población es baja, mientras que la vulnerabilidad de las actividades agrícolas varía entre muy baja y alta, dependiendo de la tipología de cultivo y de las características de las explotaciones ganaderas. Por otra parte, la vulnerabilidad de otras actividades productivas varía entre muy baja y alta, dependiendo de las características de cada municipio. No obstante, el análisis ha puesto de relieve la total dependencia de la mayoría de los municipios de los recursos hídricos subterráneos, siendo estos la única fuente de abastecimiento en la mayoría de ellos. Finalmente, el valor de la vulnerabilidad del medio humano es moderado en toda la zona de estudio, debido principalmente a la relevancia de los factores de baja resistencia.

Los resultados del análisis de la vulnerabilidad del medio humano, el análisis espacial y los mapas resultantes permiten su utilización como parte del proceso de toma de decisiones a escala regional y local. Desde un punto de vista ambiental, el resultado permite analizar en conjunto la vulnerabilidad de la masa de agua de Gallocanta, mientras que, desde una perspectiva social, el trabajo refleja la situación y la tipología de las infraestructuras de abastecimiento, la dependencia de los recursos de agua subterránea en la zona, y la falta de alternativas.

Bibliografía

Aller, L., Bennett, T., Lehr, J., Petty, R. & Hackett, G. (1987). DRASTIC: Standardized system for evaluating groundwater pollution potencial using hydrogeologic settings. *Journal of the Geological Society of India*, 29.

Álvarez, I. & Cadena, E. (2006). Índice de Vulnerabilidad Social en los Países de la OCDE. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid.

Antonakos, A.K. & Lambrakis, N.J. (2007). Development and testing of three hybrid methods for the assessment of aquifer vulnerability to nitrates, based on the drastic model, an example from NE Korinthia, Greece. *Journal of Hydrology*, 333 (2-4), 288-304. doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.08.014.

Arauzo, M., & Martínez-Bastida, J. J. (2015). Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: groundwater vulnerability vs. groundwater pollution. *Environmental Earth Sciences*, 73(12), 8271-8286. doi: 10.1007/s12665-014-3989-8

Birkmann, J., Cardona, O., Carreño, M., Barbat, A., Pelling, M., Schnei-Derbauer, S., ...& Welle, T. (2014). Theoretical and Conceptual Framework for the Assessment of Vulnerability to Natural Hazards and Climate Change in Europe. En J. Birkmann, S. Kienberger & D. E. Alexander (Coord.), *Assessment of Vulnerability to Natural Hazards. A European Perspective* (pp. 1-20). San Diego, EE. UU: Elsevier.

CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro) (2016). Informe sobre la determinación de las aguas afectadas o en riesgo de contaminación por nitratos de

origen agrario en la demarcación del Ebro. Periodo (2012–2015). Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, Spain.

Con, M., Susini, S., Catalá, S. & Quinteros, S. (2009). Índice de vulnerabilidad social (IVS). Documento metodológico. Informes temáticos de la dirección de investigación y estadística del Ministerio de Educación del GCBA, Argentina. Recuperado de: https://www.buenosaires.gob.ar/sites/gcaba/files/2011-_indice_de_vulnerabilidad_social_.pdf

Cutter, S.L. (1996). Vulnerability to Environmental Hazards. *Progress in Human Geography*, 20, 529–539. doi: 10.1177/030913259602000407

Cutter, S. L., Mitchell, J. T., & Scott, M. S. (2000). Revealing the vulnerability of people and places: A case study of Georgetown county, South carolina. *Annals of the Association of American Geographers*, 90(4), 713–737. doi: 10.4324/9781849771542

Cutter, S., Boruff, B., & Shirley, W. (2003). Social vulnerability to environmental hazards. *Social Science Quarterly*, 84 (2), 242-261.

De Ketelaere, D., Hötzl, H., Neukum, C., Civita, M., & Sappa, G. (2004). Hazard Analysis and Mapping. En F. Zwahlen (Coord.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development; 2004. p 86-105.

Delmonaco, G., Margottini, C., & Spizzichino, D. (2005). New methodology for multi-risk assessment and the harmonisation of different natural risk maps. Armonia project: applied multi-risk mapping of natural hazards for impact assessment. European Community.

DGOHCA e IGME (2002). Cartografía de vulnerabilidad de acuíferos subterráneos a la contaminación en la cuenca hidrográfica del Guadalquivir. Informe inédito. IGME, Madrid.

Dow, K., & Downing T. (1995). Vulnerability research: where things stand. *Human Dimensions Quarterly*, 1, 3–5.

Dwyer, A., Zoppou, C., Nielsen, O., Day, S., & Roberts, S. (2004). Quantifying social vulnerability: A methodology for identifying those at risk to natural hazards. *Geo-science Australia Record* 2004/14.

French, M., Alem, N., Edwards, S. J., Blanco Coariti, E., Cauthin, H., Hudson-Edwards, K. A., ... Sánchez Miranda, O. (2017). Community exposure and vulnerability to water quality and availability: a case study in the mining-affected Pazña Municipality, Lake Poopó Basin, Bolivian Altiplano. *Environmental Management*, 60(4), 555–573. doi: 10.1007/s00267-017-0893-5

Gaviria, J., Betancur, T. & Massone, H. (2011). El riesgo a la contaminación de las aguas subterráneas, una interacción entre el peligro y la vulnerabilidad humana. *Actas del VII Congreso Argentino de Hidrogeología y V Seminario Hispano-*

Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea. Salta, octubre de 2011.

Ghazavi, R., & Ebrahimi, Z. (2015). Assessing groundwater vulnerability to contamination in an arid environment using DRASTIC and GOD models. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 2909–2918. doi: 10.1007/s13762-015-0813-2

Lima, M. L., Romanelli, A., Calderon, G., & Massone, H. E. (2019). Multi-criteria decision model for assessing groundwater pollution risk in the urban-rural interface of Mar del Plata City (Argentina). *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(6), 1–21. doi: 10.1007/s10661-019-7485-1

Liverman D. (1990). Vulnerability to global environmental change. En: Kasperson, R.E., Dow, K., Golding, D., Kasperson, J.X., (Coord.), *Understanding global environmental change: the contributions of risk analysis and management*. The Earth Transformed Program. Worcester, MA: Clark University; 1990. p. 27–44.

Massone, H. & Sagua, W. (2005). "La integración de la vulnerabilidad social en la evaluación del riesgo de contaminación de acuíferos". *Actas del IV Congreso Argentino de Hidrogeología*. Córdoba, 25, 26, 27 & 28 octubre de 2005.

Orellana-Macías, J. M., & Perles Roselló, M. J. (2020). A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit (Spain). *Boletín de La Asociación de Geógrafos Españoles*, (85). doi: 10.21138/bage.2885

Orellana-Macías, J.M., Perles Roselló, M. J., & Causapé, J. (2021). A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain). *Sustainability*, 13(6321). doi: 10.3390/su13116321

Otahx, N. (2009). *Evaluación de los análisis de riesgo sanitario como herramienta de gestión de los recursos hídricos (Tesis de Maestría en Gestión Ambiental del Desarrollo urbano)*. Universidad Nacional del Mar del Plata, Mar del Plata.

Perles, M., Vías, J., Andreo, B. (2004). Cartografía de vulnerabilidad y riesgo de contaminación en acuíferos carbonáticos. En: B. Andreo & J.J. Durán (Coord.), *Investigaciones en sistemas kársticos españoles. Contribución española al Proyecto 448 del PICG de la UNESCO, Correlación Mundial de Ecosistemas Kársticos* (pp. 247-273). Madrid, España: IGME, Serie Hidrogeología y Aguas Subterráneas.

Perles Roselló, M. J., Vías Martínez, J. M., & Andreo Navarro, B. (2009). Vulnerability of human environment to risk: Case of groundwater contamination risk. *Environment International*, 35(2), 325–335. doi: 10.1016/j.envint.2008.08.005

Ramsar Convention Secretariat. (2010). *Wise use of wetlands: Concepts and approaches for the wise use of wetlands*. En: D. Pritchard, (Coord.). *Ramsar handbooks for the wise use of wetlands*. Gland, Switzerland: Ramsar Convention Secretariat.

Sagua, M., Massone, H., Tomás, M., Lima, L. & Romanelli, A. (2009). Social Vulnerability in the Risk Assessment of Groundwater Contamination in Periurban interface Areas. Mar del Plata-Balcarce Corridor. República Argentina. Procc.TIES2010, Venezuela.

CHE. (2003). Establecimiento de las normas de explotación de la Unidad Hidrogeológica "Gallocanta" y delimitación de los perímetros de protección de la Laguna. Confederación Hidrográfica del Ebro: Zaragoza, España.

Vías, J. M. (2005). Desarrollo metodológico para la estimación y cartografía del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas mediante SIG. Aplicación en acuíferos del sur de España. Universidad de Málaga, Málaga.

IX. RISK ANALYSIS IV: GROUNDWATER RISK ASSESSMENT

PAPER V

Orellana-Macías, J.M., Perles Roselló, M.J. (2022). Assessment of risk and social impact to groundwater pollution by nitrates. Implementation in the Gallocanta Groundwater Body (NE Spain). *Water*, 14 (2):202.

Impact Factor: 3.103

Quartile and category: Q2 (39/98), Water Resources

J.M. Orellana-Macías was involved in the literature review, methodology development, conceptualization, cartographic analysis, interpretation of results, and writing, with assistance of the co-author.

Article

Assessment of Risk and Social Impact on Groundwater Pollution by Nitrates. Implementation in the Gallocanta Groundwater Body (NE Spain)

José María Orellana-Macías ^{1,*}  and María Jesús Perles Roselló ²

¹ Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Centro Nacional Instituto Geológico y Minero de España, 50006 Zaragoza, Spain

² Departamento de Geografía, Universidad de Málaga, 29010 Málaga, Spain; mjperles@uma.es

* Correspondence: orellana.jmaria@gmail.com

Abstract: Groundwater is an essential resource for humans concerning freshwater supply; therefore, preserving and protecting its quality is necessary. Risk assessment, based on hazard, intrinsic vulnerability information and mapping, may be considered as a key aspect of sustainable groundwater management. An approach has been made by combining the Nitrogen Input Hazard Index and the hydrogeological parameters considered in a modified DRASTIC method. A three-level classification has been used to determine the degree of risk, and the thresholds have been established following measurable criteria related to the potential nitrate concentration in groundwater. The second part of the study focused on estimating the socioeconomic impact of groundwater pollution by relating the degree of risk and social vulnerability to groundwater pollution. The method has been tested in the Gallocanta Groundwater Body (Spain). As a result, a risk map and an impact map are provided. The risk map shows that 67% of the study area can be classified as moderate and high-risk areas, corresponding to high hazard sources located in moderate and high vulnerability zones, whereas the impact of groundwater pollution is classified as moderate in the whole groundwater body. The proposed analysis allows comparison between aquifers in different areas and the results required by water authorities to implement control and mitigation measures.

Keywords: groundwater contamination; risk assessment; pollution sources; intrinsic vulnerability; Gallocanta



Citation: Orellana-Macías, J.M.; Perles Roselló, M.J. Assessment of Risk and Social Impact on Groundwater Pollution by Nitrates. Implementation in the Gallocanta Groundwater Body (NE Spain). *Water* **2022**, *14*, 202. <https://doi.org/10.3390/w14020202>

Academic Editor: Ashwani Kumar Tiwari

Received: 3 December 2021

Accepted: 31 December 2021

Published: 11 January 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In environmental hazards, risk is defined as the result of the interaction of a hazard, and the vulnerability of the system or element exposed, including the probability of the occurrence of the hazard phenomena [1]. Risk is inherent to the environment, and it may be caused by both natural and anthropogenic factors.

Given human dependence on certain resources, people protection and security lead to the implementation of risk assessments, which comprehend the nature of the risk and determine its level [2]. Risk is assessed by analyzing hazard factors and the vulnerability of the elements potentially at risk, including people, assets, properties and infrastructures, and it provides the basis for implementing measures in order to ensure groundwater protection [3].

Groundwater deterioration has been reported in recent decades in Europe [4,5], America [6], Asia [7,8] and Africa [9]. Urban growth, the spread of agricultural areas and the rising world population have constantly been increasing pressure regarding water resources; therefore, water deterioration is one of the consequences of groundwater overdraft and pollutant emission. The decreasing quality status of freshwater caused by pollutants involves potential health risks to people. Many researchers and public reports have assessed the potential human health risk of several groundwater pollutants in order to establish

legal thresholds and contribute to the safeguarding of human health [8,10–12]. In the European Union, many countries have reported nitrate groundwater pollution, Spain being the third country with the highest proportion of groundwater monitoring stations with concentrations above 50 mg L⁻¹ (Table 1).

Table 1. Proportion of groundwater monitoring stations with concentrations above 50 mg L⁻¹ in some countries of the European Union during the reporting period 2012–2015 and 2016–2019. Source: Joint Research Centre of European Commission.

Country	Proportion of Monitoring Stations above 50 mg L ⁻¹ (%)
Belgium	17
Cyprus	15
Denmark	13
France	13
Germany	25
Italy	9
Malta	66
Netherlands	10
Portugal	16
Romania	11
Spain	20
Slovakia	10
Sweden	1

Since groundwater is one of the most valuable sources of freshwater, groundwater risk assessment has been widely implemented across the world [13–15]. Usually, risk assessments focus on determining groundwater risk to pollution, given groundwater quality can be seriously compromised by contamination and, thus, the use of groundwater for agricultural, urban and drinking purposes may be in danger. The most common approach for risk assessment follows the source-pathway-target model [14,16–18], in which the potential source of pollution (hazard), the flow path of a potential contaminant through the system and the affected area (target) are independently analyzed. However, each kind of potential pollutant has different characteristics, which have to be taken into account in order to correctly estimate the travel time, the concentration of pollutant or the duration of contamination [19]. In this regard, several authors have focused on assessing the risk to certain pollutants, such as nitrates [18,20] or industrial products [21].

In groundwater risk assessment, a hazard is a component that must be analyzed, and it may be defined as a phenomenon, process or activity that may be harmful and damaging to society and the environment [22]. Several authors have developed hazard indexes to evaluate and classify potential sources of pollution, such as the Hazard Index [23], the DCI [24] or the POSH method [25], which can be used as the first step in a groundwater risk assessment to pollution. Most of the studies assessing groundwater risk to pollution use intrinsic vulnerability, which considers physical and natural characteristics of the area. The assessment is performed using an internationally recognized method, such as DRASTIC, GOD, COP, EPIK or LU-IV, and the results allow us to infer the risk of pollution. However, intrinsic vulnerability per se does not allow us to infer risk, since intrinsic vulnerability defines the susceptibility of the aquifer to be polluted, but it does not provide information regarding hazard nor the potential impact of a pollution event on people and economic activities. In this regard, social vulnerability or vulnerability of the human environment [26] focuses on the social aspects of risk [27]. Social vulnerability takes into account economic and social characteristics of the population, so the potential impact of a pollution event can be better estimated. Thus, by including both intrinsic and social vulnerability in the risk assessment, the risk of pollution of the area and the potential impact on the population may be obtained, which improves the accuracy of the results.

Risk assessment may be carried out in pristine zones, areas already polluted, or at risk of pollution, therefore, aiding in the decision-making process to protect and mitigate the effects of pollution. In order to prioritize the areas where control and mitigation measures

are needed, it is necessary to take into account all the risk elements in an integrated way, i.e., the hazard that endangers groundwater, the intrinsic vulnerability of the aquifer, and the social vulnerability of the people who are dependent of groundwater.

Following the Nitrate Directive (91/676/EEC), the Gallocanta Groundwater Body was declared as a Nitrate Vulnerable Zone in 1997 [28] due to its high nitrate concentration. For the last 25 years, several changes in the protected area have been made, but only slight improvements in groundwater quality have been observed [29]. Agricultural activities are the main source of nitrate in the area, and concentrations are still high in large parts of the aquifer system. In this regard, previous works have already delimited and classified potential sources of pollution [30], mapped the hazard of nitrate pollution [31] and assessed social vulnerability to groundwater pollution [32].

In this context, the ultimate objective of this study is assessing the risk of groundwater pollution of nitrates in the Gallocanta Groundwater Basin by complementing hazard analysis, intrinsic vulnerability and social vulnerability. The second objective aims at estimating the social impact of groundwater pollution in the study area by applying a method that may be replicated in other areas, enabling comparison among aquifers.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

The Gallocanta Groundwater Body covers approximately 223 km². It is located in the northeastern part of the Iberian Peninsula (Figure 1) and is associated with the groundwater watershed of the Gallocanta Basin (540 km²), which is an endorheic basin with the Gallocanta Lake in the lowest part.

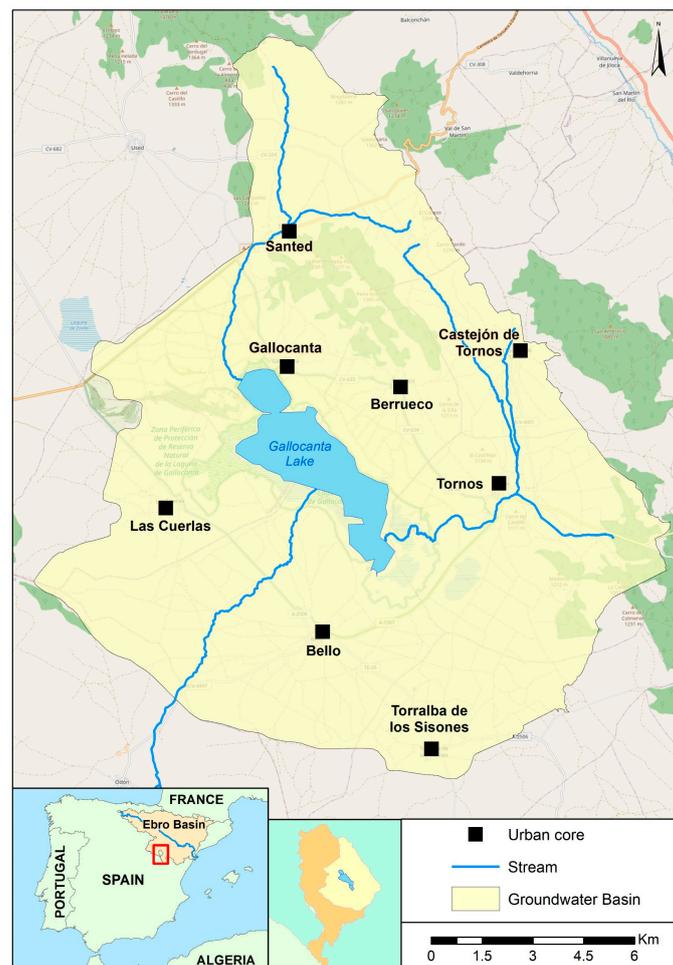


Figure 1. Study area.

The Gallocanta Groundwater Body is a complex multilayer aquifer system [33]. The uppermost part is a shallow detritic Quaternary aquifer covering low lands and the bottom of the basin. This aquifer is directly connected to the carbonated Cretaceous and Jurassic aquifers that occupy the western half of the basin and the carbonated Triassic aquifer to the East (Figure 2). Those carbonated aquifers outcrop along the western and central part of the basin, whereas most of the eastern sector of the study area is formed by Paleozoic rocks with low permeability, where the main gullies of the area (Royo Creek and Acequia Madre Creek) flow to the lake. Beneath those aquifers, Triassic impervious rocks (mainly Keuper Facies) cover large areas of the study area, allowing the presence of the lake by hindering vertical water fluxes, and partially outcrop in some locations along with the western sector of the study area, which complicates the groundwater flow among the carbonated and the detritic aquifer. Overall, the carbonated aquifers flow into the detritic aquifer, which is directly connected to the lake. Given their accessibility, size and hydraulic characteristics, the Quaternary and the Mesozoic aquifers (Cretaceous and Jurassic) are the most relevant sources of fresh water in the area, making them the object of study of the present research. Further details of the hydrogeological characteristics of the area were analyzed in previous studies [29,33].

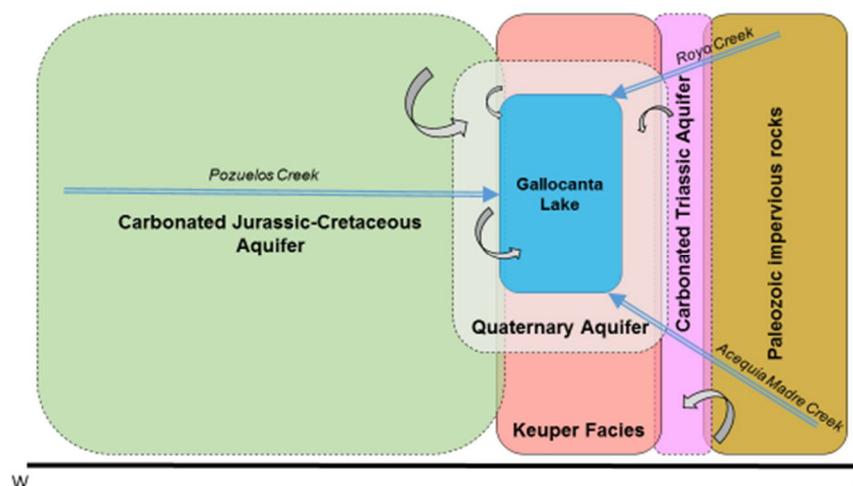


Figure 2. Hydrogeological conceptual model at the Gallocanta Basin.

The area has widely been devoted to intense agricultural activities for decades. According to the CORINE Land Cover, in 2019, 80% of the area were arable lands, being rainfed agriculture the main agricultural land use (78%), whereas 2% of the territory was irrigated and 20% were pastured. The main crops were winter cereals (e.g., wheat and barley), sunflower and fodder crops (alfalfa and sainfoin). In this context, following the Nitrate Directive, the groundwater body was declared as a Nitrate Vulnerable Zone in 1997 due to the high nitrate concentration from agricultural sources observed in most of the basin.

2.2. Methods

The present approach focuses on the risk and impact of nitrate pollution from agricultural activities on groundwater quality by a three-step risk assessment (Figure 3). The first stage combines hazard mapping and intrinsic groundwater vulnerability, which results in mapping risk to pollution (Step 1). In the first stage, the final output is a risk map that shows the sectors of the aquifer where the risk of pollution is higher, based on the intrinsic vulnerability and the amount of pollutant supplied.

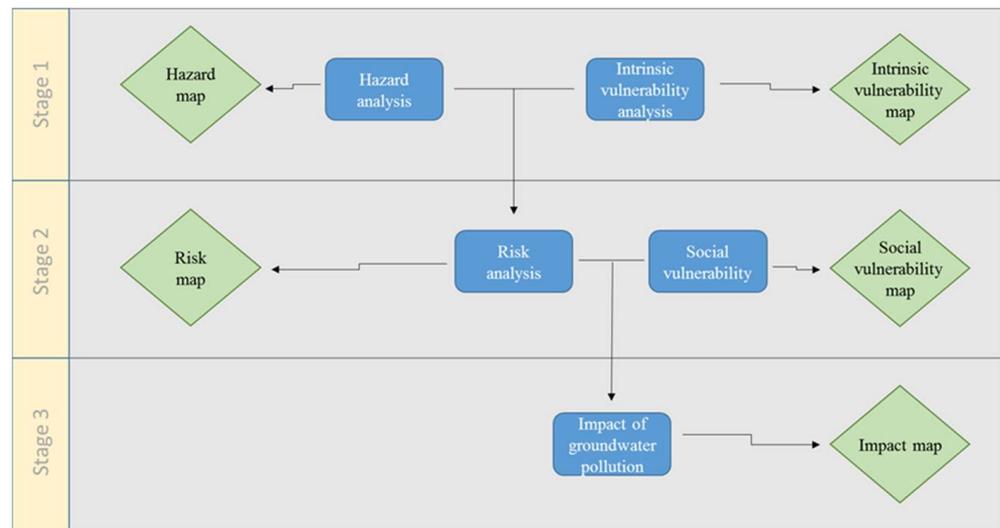


Figure 3. Flow chart of the procedure.

Step 2 includes social vulnerability assessment, this is, an estimation of the human dependency on groundwater, since this would determine the magnitude of a potential groundwater pollution event. A similar pollution event in aquifers with the same risk level may produce different socioeconomic impacts, according to the human dependency on groundwater.

Step 3 is the final stage of the methodology. The risk level estimated in Step 1 is related to social vulnerability obtained in Step 2 in order to assess the final impact of a potential groundwater pollution event. Therefore, the risk level is the result of hazard level, intrinsic vulnerability to pollution and the socioeconomic impact of pollution.

2.2.1. Step 1. Risk Assessment

The first stage of the analysis involves the location and classification of hazard sources; this is, a hazard assessment of the nitrate sources. In order to assess and locate the potential sources of nitrate in the study area (mainly crops), the main pollutant activities have been addressed and quantified following the Nitrogen Input Hazard Index (NIHI) [31].

NIHI aims to calculate the total amount of input nitrogen in the study area according to the crops nitrogen fertilizer requirements. Based on the nitrogen fertilizer requirements of each crop, the rating considers the potential amount of nitrogen that could be released from each source and the subsequent nitrate concentration in the aquifer. Thus, this method explores the correlation between nitrogen supply and nitrate concentration in the aquifer.

The index establishes a three-tiered classification. All the crops in the study area are classified as high, moderate or low, depending on the potential amount of nitrogen they require and the estimated amount of nitrogen needed to reach legal thresholds. Those legal thresholds are established by the Nitrate Directive (91/676/CEE). Hazard is low when the calculated nitrogen fertilizer requirement is lower than the nitrogen requirement estimated to reach 25 mg L^{-1} ; hazard is moderate when the calculated nitrogen fertilizer requirement is lower than the nitrogen fertilizer requirement estimated to reach 50 mg L^{-1} ; and hazard is high when the calculated nitrogen fertilizer requirement is higher than the nitrogen fertilizer estimated to exceed 50 mg L^{-1} (Table 2).

Table 2. Hazard classification.

Hazard [NO_3^- Concentration in mg L^{-1}]	Hazard Level
<25	Low
25–50	Moderate
>50	High

The second part of this step evaluates intrinsic vulnerability. Intrinsic vulnerability is based on a reduced version of DRASTIC [34], which is one of the most common indexes to assess intrinsic vulnerability. This version aims to improve the accuracy of the vulnerability assessment by reducing the number of factors used by DRASTIC since some of them may be redundant [35]. The reduced version of DRASTIC is a dimensionless index that uses soil media (S), impact of vadose zone (L), depth to water (E) and net recharge (R). Each parameter is weighted and rated between 1 and 10 (net recharge is rated between 1 and 9), and the final value is between 16 and 156. Intrinsic vulnerability is calculated following Equation (1).

$$\text{Intrinsic Vulnerability} = 3S + 4L + 5E + 4R, \quad (1)$$

This method was implemented by the Spanish Geological Survey in some large basins in Spain, such as Duero and Guadalquivir [36], and it was later used in other areas, such as the Ebro Basin [37], in which the Gallocanta Basin is included.

Once intrinsic vulnerability has been calculated for the whole study area, it is classified into three levels. Scores between 16 and 58 are considered to be low vulnerability, scores between 58 and 110 are considered as moderate vulnerability, and finally, areas whose score is higher than 110 are included as high vulnerability (Table 3).

Table 3. Vulnerability classification.

Vulnerability	Vulnerability Level
16–58	Low
58–110	Moderate
110–156	High

Once hazard and vulnerability have been evaluated and mapped, the risk assessment is carried out. The risk of pollution is the result of the combination of the intrinsic characteristics of the aquifer (vulnerability), which can be considered relatively static, and the presence of potentially polluting activities (hazard), which are dynamic and easier to control. Thus, the risk level can change based on changes in either vulnerability or hazard. The risk map displays the risk level (R), which is dimensionless, and calculated by multiplying the value of the hazard index (H) and the intrinsic vulnerability (V), as described in Equation (2), based on the General Equation of Risk [38].

$$R = H \times V, \quad (2)$$

Based on hazard and vulnerability level (Table 4), a matrix is used to classify nine risk levels, from very low, to very high risk, which are subsequently divided into three intervals with the aim of easing map readability.

Table 4. Risk classification.

Hazard	Vulnerability	Low Vulnerability	Moderate Vulnerability	High Vulnerability
	Low Hazard	Low Risk	Low Risk	Moderate Risk
Moderate Hazard	Low Risk	Moderate Risk	High Risk	
High Hazard	Moderate Risk	High Risk	High Risk	

The risk map may be complemented with the analysis of nitrate concentration observed in sampling points in order to assess the potential correlation between the risk level and the observed pollution in groundwater.

2.2.2. Step 2. Social Vulnerability Assessment

The socioeconomic impact of the negative effects of a pollution event is dependent on the intensity of groundwater use and the degree of dependency on human activities. Social

vulnerability (VH) involves groundwater accessibility, exploitability and use. The economic value of groundwater considers groundwater extraction of anthropogenic activities such as irrigation and drinking consumptions [18].

The socioeconomic relevance of groundwater, and thus, its potential impact on local people, is assessed by implementing the methodology proposed by Perles et al. (2009) [26]. The authors proposed an approach in which socioeconomic aspects, such as population, the profitability of economic activities and the number of jobs that depend on groundwater, are assessed and quantified. The index distinguished three factors related to socioeconomic vulnerability: exposure and vulnerability of the population (V_P), exposure and vulnerability of farming activities (V_{AG}) and exposure and vulnerability of other economic activities (V_{ST}). The sum of these weighted factors is used to calculate social vulnerability, following Equation (3):

$$\text{Social Vulnerability} = 3V_P \times 2V_{AG} + V_{ST}, \quad (3)$$

Social vulnerability assessment has to deal with spatial issues since population or activities affected by groundwater pollution may not be located above the aquifer, which is the common area of analysis in risk assessment. Usually, the boundaries of the aquifer do not fit with administrative limits such as municipalities, therefore, in order to ease mapping and data analysis, the aquifer is considered as the basic unit of analysis. As a result, each aquifer is given a final socioeconomic score, which may range between 0 (very low vulnerability) and 30 (very high vulnerability).

2.2.3. Step 3. Impact of Risk Pollution

The impact that a pollution event may produce both in a natural and human environment depends on the risk level of the aquifer and the human dependency on groundwater from it. Therefore, the assessment of the final impact of a pollution event is based on the risk level obtained in Step 1, as well as on social vulnerability obtained in Step 2.

Once risk is calculated, a score is given to each interval according to the risk level, as follows: low risk (1); moderate risk (2); high risk (3). The proportion of land in each level is then calculated, and a weighted sum is used to estimate the level of impact (Equation (4)):

$$(P \times LR) + (P' \times MR) + (P'' \times HR), \quad (4)$$

where, P is the proportion of land in the aquifer classified as low risk (in %); LR is low risk, which was previously scored as 1; P' is the proportion of land in the aquifer classified as moderate risk (in %); MR is moderate risk, previously scored as 2; P'' is the proportion of land in the aquifer classified as high risk (in %); and HR is high risk, previously scored as 3. The result is a dimensionless parameter that may range between 0 and 300, and it can be used to compare aquifers.

The final impact is calculated by multiplying the calculated social vulnerability of the aquifer and the risk of pollution, calculated earlier in Step 3. The result is a dimensionless parameter that ranges between 0 and 9000. The value of the final impact is the same for the whole aquifer and is useful to compare aquifers from different areas in order to prioritize measures when managing risk.

3. Results

The hazard map shows the result of the NIHI (Figure 4a). In 23% (51 km²) of the study area, the hazard is low, whereas 4% (8.5 km²) is moderate. On the contrary, the hazard level is high in 45% (100 km²) of the basin, which includes most of the agricultural plots.

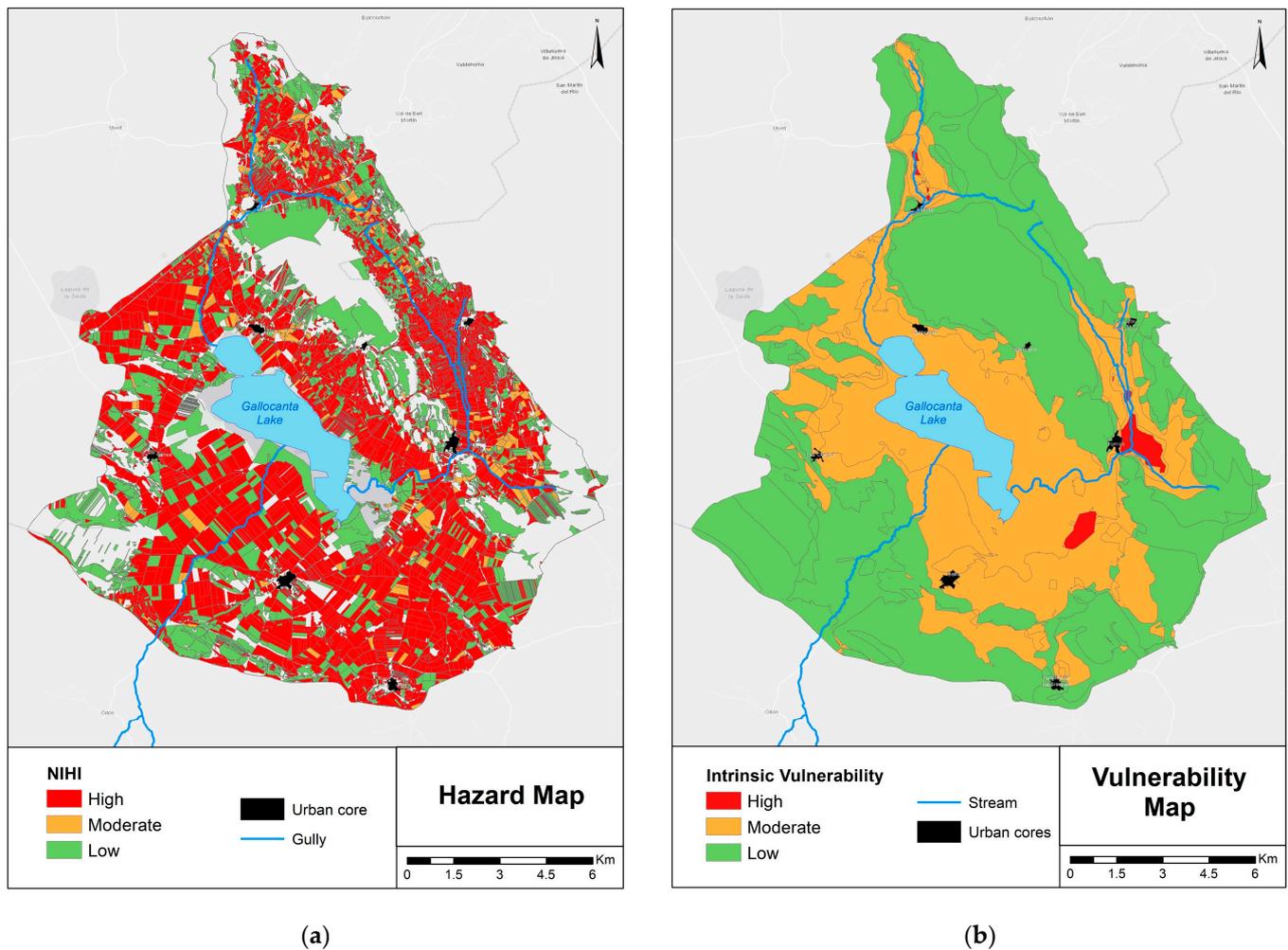


Figure 4. (a) Hazard map; (b) Intrinsic vulnerability map.

The intrinsic vulnerability map (Figure 4b) displays the result of the modified DRASTIC method. The map shows that vulnerability was low across 57% of the study area (128 km²), moderate in 37% of the area (82 km²) and high in only 1% of the study area (2.3 km²). The highest vulnerability levels are observed in low areas and former lakes, such as La Lagunica, in the southeastern part of the study area. The vulnerability of most of the flat areas surrounding the Gallocanta Lake is classified as moderate, whereas the western part of the territory and the Santa Cruz-Valdelacasa Sierra, in the eastern boundary, is classified as low vulnerability.

In line with the aforementioned risk definition, the risk map reflects the risk level associated with nitrate pollution from agriculture, according to the classification of the pollution sources and the intrinsic characteristics of the area (Figure 5). The map displays low-risk levels across 25% of the basin (55.4 km²), moderate-risk levels across 24% of the basin (53.8 km²) and high-risk levels across 22.5% of the basin (50 km²). The shallow Quaternary aquifer showed worse status, with almost one-third of its area in high risk (29.5%), 17.5% in moderate risk (22.8 km²) and 16.7% in low risk. On the other hand, the carbonated aquifer only has 16% of its area in high-risk, 31% in moderate-risk and 22% in low-risk.

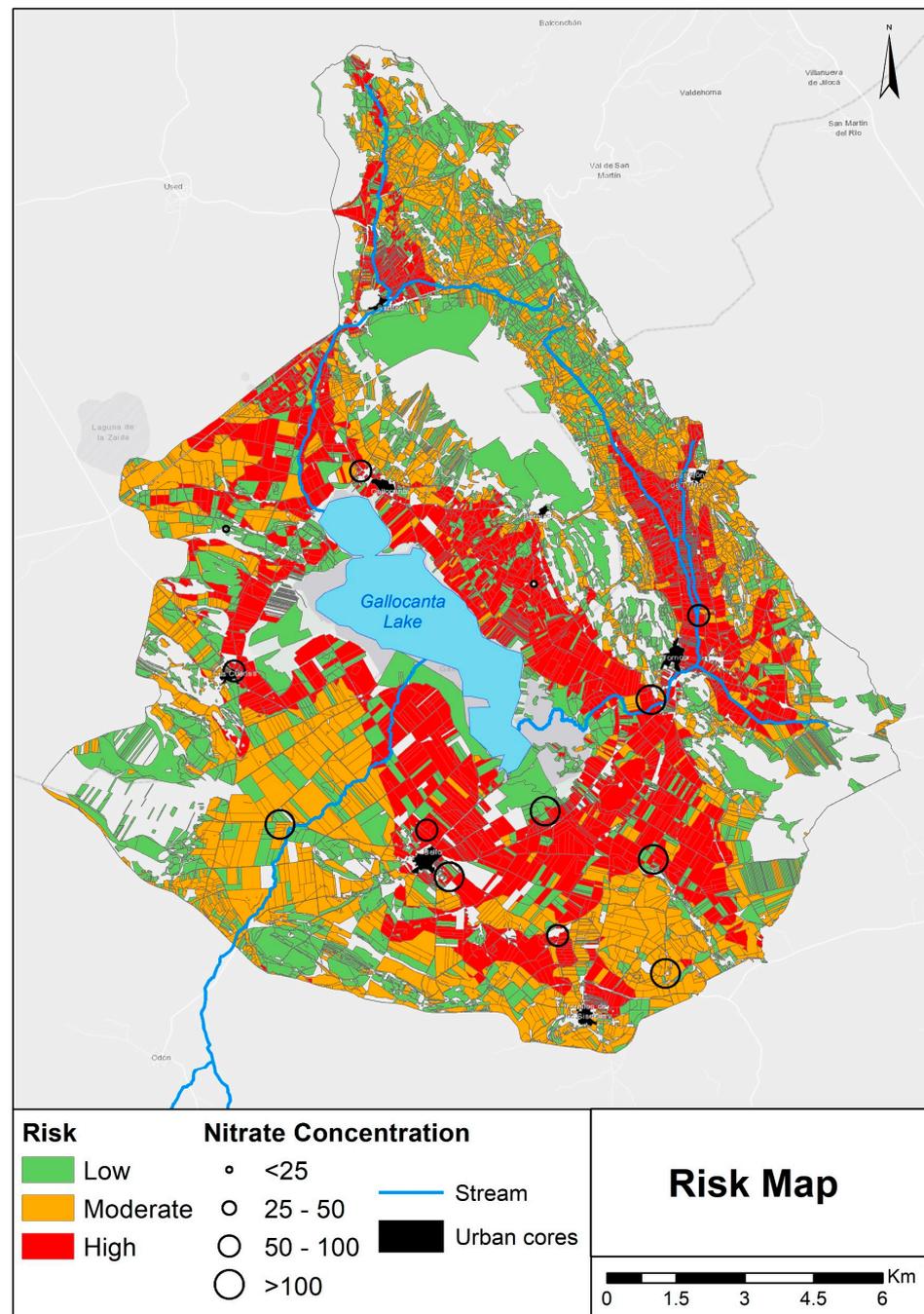


Figure 5. Risk map and nitrate concentration.

In order to explore the spatial relationship between nitrate concentration in sampling points and risk level, a correlation analysis was performed (Figure 5). To do so, 13 sampling points across the study area were used, 6 tapping the Quaternary aquifer and 7 tapping the carbonated aquifer. As a result, 73% of the sampling points where nitrate concentration was higher than 50 mg L^{-1} were located in high-risk areas, 18% in moderate-risk areas and 9% in low-risk areas, whereas 50% of the points where nitrate concentration was lower than 25 mg L^{-1} were located in high-risk areas and 50% in low-risk areas.

In addition to the specific risk to groundwater nitrate pollution, the potential socio-economic impact of pollution is assessed. As displayed in Figure 6, the impact of pollution in the aquifers of the study area is Moderate. The score in the shallow Quaternary aquifer is

slightly higher than in the carbonated Mesozoic aquifer due to the higher proportion of lands at high-risk.

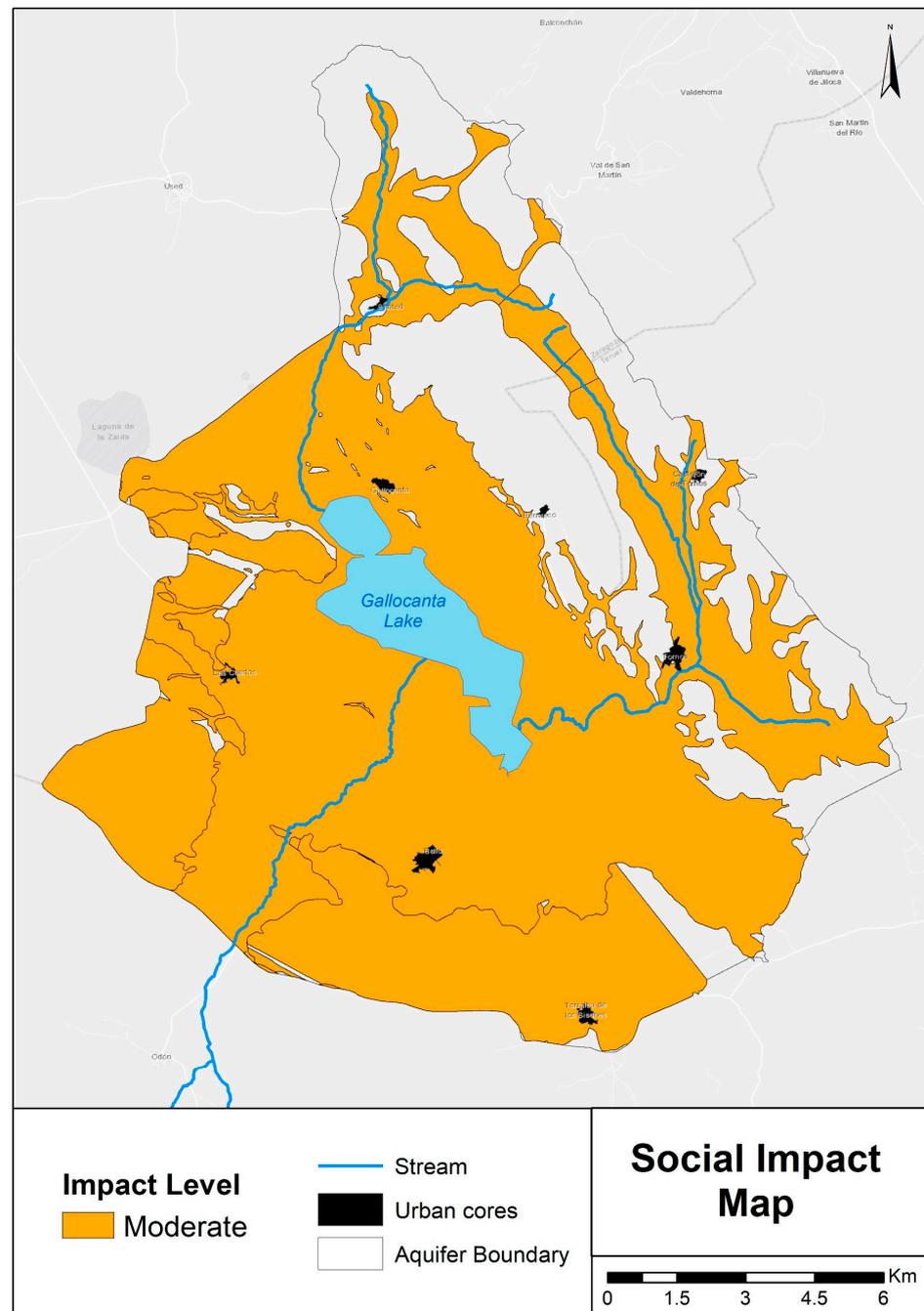


Figure 6. Impact map.

4. Discussion

From a methodological point of view, the selected approach allows comparing areas with different characteristics. The selection of internationally recognized methods to calculate hazard, vulnerability and risk, and their combination to estimate impact ease comparison of aquifers. The use of maps that represents the spatial distribution of the categories of hazard, vulnerability, risk and impact has always been a good way to synthesize results and ease spatial comprehension [39].

According to the three-step proposed method, two terms must be distinguished: risk and impact. Firstly, risk has been widely studied and defined by many authors [3,40,41], albeit there is no agreed definition of the concept of risk [42]. In this research, risk has been considered as the result of the combination of hazard and intrinsic vulnerability of the system, an approach that is usually adopted in natural hazards and disaster risk reduction research [1]. Secondly, the term impact refers to the socioeconomic elements that can be harmed as a consequence of a groundwater pollution event. This approach involves people and assets exposed to the risk of groundwater pollution, so they can be affected in a polluted scenario. Thus, the combination of both terms allows an integral risk assessment of the area. Potential consequences of a pollution event over people and economic activities have been studied in other areas as Tunisia or Canada [43,44]. In the latter, the authors not only described the potential economic loss but also the healthcare cost of groundwater pollution.

Usually, most of the groundwater pollution risk maps ignore the socioeconomic impact of pollution since they focus on the potential harm of the aquifer and do not consider the negative effects of pollution over human activities dependent on groundwater. In the present study, a methodology to estimate the impact of a potential pollution event is proposed with the aim of improving the integral risk assessment and easing comparison among aquifers.

A common issue when mapping risk to groundwater pollution is that maps are usually complex, and they synthesize several elements. If the classification of hazards, intrinsic vulnerability and social vulnerability includes many intervals or disparate classification criteria, the result tends to show strange spatial analysis units that misrepresent the real situation; therefore, they are not useful to manage the issue at a detailed scale.

In addition, risk assessment usually struggles when quantifying intrinsic and social vulnerability following a dimensional parameter. In this regard, the method aimed to keep the source of information's unit, as well as to use quantitative parameters to represent risk and impact when possible, as it has been carried out in hazard assessment, in order to be able to compare study areas in an objective and representative way. Risk and impact intervals are based on thresholds that are associated with representative changes in the variable behavior and its consequences regarding pollution. The number of intervals remained low with the aim of easing overlapping of information, map readability and keeping the connection between the contribution of each element to the final risk assessment. Therefore, risk and impact intervals avoid random and subjective thresholds that do not represent the real spatial context.

In the study area, most of the high-risk areas are observed in the lowest plots around the Gallocanta Lake, the plain areas at the southern and southwestern sectors of the basin and in the floodplains of the Santed Stream and Tornos Stream, which flow towards the Gallocanta Lake (north and eastern part of the basin). In those areas, hazard tends to be high in most of the plots, whereas vulnerability is moderate due to the lower depth to groundwater and the impact of the vadose zone. On the other hand, low-risk areas are identified in steep areas of the Santa Cruz-Valdelacasa Sierra, where vulnerability is low, and the steep gradient complicates agriculture, in some plots next to the Gallocanta Lake and in other zones devoted to pastures with low vulnerability. Finally, moderate-risk areas are widely observed across the whole study area, usually next to high-risk zones, especially in the hilly southern and southwestern sectors of the basin and in the north boundary of the study area.

Regarding the impact of groundwater pollution, it is classified as moderate in the whole study area. Given the spatial level of detail provided by the socioeconomic vulnerability index, it is not possible to obtain a map with greater spatial detail.

According to Figure 4, the low and moderate social vulnerability of the area (mainly given by its rural nature and the low number of inhabitants) compensates for the high-risk levels observed in most of the study area. In any case, attention must be paid to those

sectors if changes in land uses are observed since this will probably be associated with a change in the hazard level.

The effectiveness of the risk map may be tested by mapping nitrate concentration in groundwater in 2019. In the study area, the official groundwater quality monitoring network includes 19 sample points. The network is managed by the Hydrographic Ebro Confederation (CHE, from its Spanish Acronym), and data are freely available on the CHE website. These points tap both into the Mesozoic and the Quaternary aquifers and are the basis for declaring Nitrate Vulnerable Zones.

In the Gallocanta Groundwater Body, the nitrate concentration in 85% of the samples is above 50 mg L^{-1} , the threshold to declare a water body as polluted (91/676 EEC), whereas 15% of the samples are below 25 mg L^{-1} . Previous studies [31] have already assessed the relationship between nitrate concentration and hazard level in the study area. The authors stated that even in sampling sites where nitrate concentration was lower than 25 mg L^{-1} , the surrounding areas are considered highly hazardous due to the topographic gradient and the influence of regional groundwater flows. However, this can be improved in the risk analysis since intrinsic vulnerability in those areas is estimated to be lower; therefore, the risk map properly represents the risk level of the area surrounding the sampling point. The analysis of the spatial relationship between sampling points and risk level showed that most of the points (81%) where nitrate concentration was higher than 50 mg L^{-1} were indeed located in high-risk areas, whereas the points with nitrate concentration below 50 mg L^{-1} were located in low-risk areas and high-risk areas. In these cases, this is explained by intrinsic topographic characteristics and groundwater dynamics, which also explain that nitrate concentration above 100 mg L^{-1} can be observed in sampling points located in low-risk areas. Nitrate concentration in groundwater has widely been used to validate risk, hazard and vulnerability methods and indexes [45–47] since it is a common and trustful indicator of the groundwater qualitative status. In other study cases, the author found that nitrate concentration in sampling points does not necessarily follow the hazard, vulnerability or spatial risk pattern, so hydrogeological explanations must be found [48]. In our study area, these hydrogeological explanations also complicated the use of pollution in groundwater as an indicator of the effectiveness of the risk map.

In the study area, groundwater flows from the carbonated Mesozoic aquifers to the shallow Quaternary aquifer [33] that occupies the bottom of the basin, the valleys and the area inundated by the Gallocanta paleo-lake [49]. Thus, nitrate removed from upper areas is leached to the surroundings of Gallocanta Lake following the regional and local groundwater flow. Additionally, the endorheic nature of the basin enhances nitrate accumulation in not only the aquifers but also its temporal persistence, as it has been already reported in similar basins [50]. This characteristic allows the persistence of pollution for decades, so natural denitrification processes are essential [46]. Those processes are key when estimating groundwater's intrinsic vulnerability, as already stated by Aschonitis et al. (2014) [51] and Busico et al. (2020) [52].

5. Conclusions

When analyzing specific pollutants such as nitrates, risk assessments have to focus on agricultural lands, which are the main sources of this substance. Given the essential role of groundwater as a freshwater supplier and the relevance of agriculture activities in rural areas, the assessment of the socioeconomic impact of pollution provides a better insight into the real context in a certain area. The socioeconomic perspective in pollution risk assessment reaches a special meaning in a climate change scenario, in which the increasing drought risk would likely increase the human dependency on groundwater.

The results in the Gallocanta Groundwater Body showed that risk is moderate to high in most of the area, and the socioeconomic impact was classified as moderate, influenced by the strong dependency on groundwater and the demographic context. This would lead to severe damage to the economy of the region, masked by the size of the affected

population, which may be reduced by the presence of alternative sources of freshwater that could guarantee the water supply in the case of a recurrent polluted scenario.

The risk and the impact assessment provided in the present research may be used as a tool to manage land uses and agricultural activities through control programmes, reinforce water supply infrastructures and improve groundwater quality. Given that groundwater status in the study area is currently bad, any tool that may help improve it should be implemented and used by technicians, researchers and water authorities.

Author Contributions: Conceptualization, J.M.O.-M. and M.J.P.R.; methodology J.M.O.-M. and M.J.P.R.; software, J.M.O.-M.; formal analysis, J.M.O.-M.; writing—original draft preparation, J.M.O.-M.; writing—review and editing, M.J.P.R.; visualization, J.M.O.-M.; supervision, M.J.P.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Government of Aragon, grant number C137/2016, by the Spanish Ministry of Science and Innovation—FEDER funds [EU] via the Research Project Agro-SOS, grant number PID2019-108057RB-I00.

Data Availability Statement: In this section, please provide details regarding where data supporting reported results can be found, including links to publicly archived datasets analyzed or generated during the study. Data related to types of crops have been provided by the Government of Aragón, previous official request at (<https://www.aragon.es/-/estadisticas-agrarias>, accessed on 30 September 2020). Data about land use were obtained from the Official Spanish Cadastre (<http://www.sedecatastro.gob.es/>, accessed on 6 October 2020). Data related to groundwater quality were freely available from the Hydrographic Ebro Confederation database (<http://www.datosubterraneeas.chebro.es:81/WCAS/>, accessed on 20 October 2020). Finally, data related to social vulnerability was obtained from the Government of Aragón website (<https://www.aragon.es/organismos/departamento-de-economia-planificacion-y-empleo/direccion-general-de-economia/instituto-aragones-de-estadistica-iaest->, accessed on 3 March 2020).

Acknowledgments: The authors would like to thank the Government of Aragón for providing official data and expert help.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study, in the collection, analyses, or interpretation of data, in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Birkmann, J. Risk. In *Encyclopedia of Natural Hazards*; Bobrowsky, P.T., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013. [CrossRef]
2. Lacasse, S. Risk Assessment. In *Encyclopedia of Natural Hazards*; Bobrowsky, P.T., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013. Available online: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4020-4399-4_297 (accessed on 25 September 2020).
3. Daly, D.; Hötzl, H.; De Ketelaere, D. Risk Assessment. In *Vulnerability and Risk Mapping for the Protection of Carbonate (Karst) Aquifers (COST Action 620)*; Zwahlen, F., Ed.; European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development: Brussels, Belgium, 2004; pp. 106–121.
4. Trabada-Crende, F.; Vinten, A.J.A. Assessing the effects of land management and catchment hydrology on well water quality in a designated nitrate vulnerable zone. *Agric. Syst.* **1998**, *57*, 523–540. [CrossRef]
5. Larsen, M.A.D.; Soegaard, H.; Hinsby, K. Temporal trends in N & P concentrations and loads in relation to anthropogenic effects and discharge in Odense River 1964–2002. *Hydrol. Res.* **2008**, *39*, 41–54. [CrossRef]
6. Jurgens, B.C.; Fram, M.S.; Rutledge, J.; Bennett, V.G.L. Identifying areas of degrading and improving groundwater-quality conditions in the State of California, USA, 1974–2014. *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 250. [CrossRef]
7. Lapworth, D.J.; Krishan, G.; MacDonald, A.M.; Rao, M.S. Groundwater quality in the alluvial aquifer system of northwest India: New evidence of the extent of anthropogenic and geogenic contamination. *Sci. Total Environ.* **2017**, *599–600*, 1433–1444. [CrossRef]
8. Xiao, Y.; Hao, Q.; Zhang, Y.; Zhu, Y.; Yin, S.; Qin, L.; Li, X. Investigating sources, driving forces and potential health risks of nitrate and fluoride in groundwater of a typical alluvial fan plain. *Sci. Total Environ.* **2022**, *802*, 149909. [CrossRef]
9. Li, Z.; Wang, G.; Wang, X.; Wan, L.; Shi, Z.; Wanke, H.; Uahengo, C.I. Groundwater quality and associated hydrogeochemical processes in Northwest Namibia. *J. Geochem. Explor.* **2018**, *186*, 202–214. [CrossRef]
10. Hao, Q.; Xiao, Y.; Chen, K.; Zhu, Y.; Li, J. Comprehensive understanding of groundwater geochemistry and suitability for sustainable drinking purposes in confined aquifers of the Wuyi region, central north china plain. *Water* **2020**, *12*, 3052. [CrossRef]

11. Xiao, Y.; Liu, K.; Yan, H.; Zhou, B.; Huang, X.; Hao, Q.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Liao, X.; Yin, S. Hydrogeochemical constraints on groundwater resource sustainable development in the arid Golmud alluvial fan plain on Tibetan plateau. *Environ. Earth Sci.* **2021**, *80*, 750. [[CrossRef](#)]
12. Xiao, Y.; Xiao, D.; Hao, Q.; Liu, K.; Wang, R.; Huang, X.; Zhang, Y. Accessible Phreatic Groundwater Resources in the Central Shijiazhuang of North China Plain: Perspective from the Hydrogeochemical Constraints. *Front. Environ. Sci.* **2021**, *9*, 475. [[CrossRef](#)]
13. Lytton, L.; Howe, S.; Sage, R.; Greenaway, P. Groundwater abstraction pollution risk assessment. *Water Sci. Technol.* **2003**, *47*, 1–7. [[CrossRef](#)]
14. Perles, M.J.; Vías, J.M.; Andreo, B. Cartografía de Vulnerabilidad y Riesgo de Contaminación en Acuíferos Carbonatados. In *Investigaciones en Sistemas Kársticos Españoles*; Andreo, B., Durán, J., Eds.; Instituto Geológico y Minero de España: Madrid, Spain, 2004; pp. 247–275.
15. Wang, J.; He, J.; Chen, H. Assessment of groundwater contamination risk using hazard quantification, a modified DRASTIC model and groundwater value, Beijing Plain, China. *Sci. Total Environ.* **2012**, *432*, 216–226. [[CrossRef](#)]
16. Zwahlen, F.; Goldscheider, N.; Neale, S. Introduction. In *Vulnerability and Risk Mapping for the Protection of Carbonate (Karst) Aquifers*; Zwahlen, F., Ed.; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, 2004; pp. 1–4.
17. Werz, H.; Hötzel, H. Groundwater risk intensity mapping in semi-arid regions using optical remote sensing data as an additional tool. *Hydrogeol. J.* **2007**, *15*, 1031–1049. [[CrossRef](#)]
18. Saidi, S.; Bouri, S.; Dhia, H.B.; Anselme, B. Assessment of groundwater risk using intrinsic vulnerability and hazard mapping: Application to Souassi aquifer, Tunisian Sahel. *Agric. Water Manag.* **2011**, *98*, 1671–1682. [[CrossRef](#)]
19. Stevenazzi, S. Groundwater vulnerability or groundwater pollution risk? *Rend. Online Soc. Geol. Ital.* **2016**, *41*, 84–87. [[CrossRef](#)]
20. Shrestha, S.; Semkuyu, D.J.; Pandey, V.P. Assessment of groundwater vulnerability and risk to pollution in Kathmandu Valley, Nepal. *Sci. Total Environ.* **2016**, *556*, 23–35. [[CrossRef](#)]
21. Dimitriou, E.; Karaouzas, I.; Sarantakos, K.; Zacharias, I.; Bogdanos, K.; Diapoulis, A. Groundwater risk assessment at a heavily industrialised catchment and the associated impacts on a peri-urban wetland. *J. Environ. Manag.* **2008**, *88*, 526–538. [[CrossRef](#)]
22. Nadim, F. Hazard. In *Encyclopedia of Natural Hazards*; Bobrowsky, P.T., Ed.; Encyclopedia of Earth Sciences Series; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013.
23. De Ketelaere, D.; Hötzel, H.; Neukum, C.; Civita, M.; Sappa, G. Hazard Analysis and Mapping. In *Vulnerability and Risk Mapping for the Protection of Carbonate (Karst) Aquifers (COST Action 620)*; Zwahlen, F., Ed.; European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development: Brussels, Belgium, 2004; Volume 1, pp. 86–105.
24. Civita, M.V.; De Maio, M. Assessing Groundwater contamination risk using ArcInfo via GRID function. In Proceedings of the ESRI Conference 1997, San Diego, CA, USA, 8–11 July 1997.
25. Foster, S.; Hirata, R.; Gomes, D.; D’Elia, M.; Paris, M. *Groundwater Quality Protection*; Groundwater Management Advisory Team, Ed.; The World Bank: Washington, DC, USA, 2002.
26. Roselló, M.J.P.; Martínez, J.M.V.; Navarro, B.A. Vulnerability of human environment to risk: Case of groundwater contamination risk. *Environ. Int.* **2009**, *35*, 325–335. [[CrossRef](#)]
27. di Girasole, E.G.; Cannatella, D. Social vulnerability to natural hazards in urban systems. An application in Santo Domingo (Dominican Republic). *Sustainability* **2017**, *9*, 2043. [[CrossRef](#)]
28. BOA (1997) DECRETO 77/1997, de 27 de Mayo, del Gobierno de Aragón, por el Que se Aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Aragón y se Designan Determinadas Áreas Zonas Vulnerables a la Contaminación de las Aguas por los Nitratos Procedentes de Fuentes Agrarias [Order 77/1997, 27 May, of the Government of Aragón, to Approve the Code of Good Agricultural Practice of the Autonomous Region of Aragón, and the Appointment of Areas as Vulnerable Zones to the Water Pollution of Nitrates from Agricultural Sources]; Government of Aragón: Aragon, Spain, 1997.
29. Orellana-Macías, J.M.; Merchán, D.; Causapé, J. Evolution and assessment of a nitrate vulnerable zone over 20 years: Gallocanta groundwater body (Spain). *Hydrogeol. J.* **2020**, *28*, 2207–2221. [[CrossRef](#)]
30. Orellana-Macías, J.M.; Roselló, M.J.P. A comparative analysis of methods for mapping groundwater pollution hazard: Application to the Gallocanta Hydrogeologic Unit (Spain). *Bol. Asoc. Geogr. Esp.* **2020**, *85*, 1–42. [[CrossRef](#)]
31. Orellana-Macías, J.M.; Roselló, M.J.P.; Causapé, J. A Methodology for Assessing Groundwater Pollution Hazard by Nitrates from Agricultural Sources: Application to the Gallocanta Groundwater Basin (Spain). *Sustainability* **2021**, *13*, 6321. [[CrossRef](#)]
32. Orellana-Macías, J.M.; Roselló, M.J.P. Evaluación cartográfica de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta (Aragón, España). *Cuad. Geogr.* **2022**; *in press*.
33. San Román, J. Establecimiento de las Normas de Explotación de la Unidad Hidrogeológica “Gallocanta” y Delimitación de los Perímetros de Protección de la Laguna. Zaragoza, Spain. Unpublished work. 2003.
34. Aller, L.; Bennet, T.; Lehr, J.H.; Petty, R.J. *DRASTIC. A Standardized System for Evaluating Groundwater Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings*; U.S. EPA Report 600/2-87-035; U.S. EPA: Tulsa, OK, USA, 1987.
35. Jiménez-Madrid, A.; Martínez, C.; Luque, J.A.; Rubio-Campos, J.C.; Carrasco, F. Estrategias de protección del agua subterránea destinada al consumo humano en la cuenca del Guadalquivir. *Bol. Geol. Min.* **2013**, *124*, 3–19.
36. DGOHCA; IGME. Cartografía de Vulnerabilidad de Acuíferos Subterráneos a la Contaminación en la cuenca hidrográfica del Guadalquivir. Unpublished report. 2002.

37. IGME; DGA. *Encomienda de Gestión para la Realización de Trabajos Científico-Técnicos de Apoyo a la Sostenibilidad y Protección de las Aguas Subterráneas*; Dirección General del Agua and Instituto Geológico y Minero de España: Madrid, Spain, 2009.
38. Ayala-Carcedo, F.J.; Cantos, J.O. *Riesgos Naturales*; Ariel: Barcelona, Spain, 2002.
39. Massone, H.E.; Barilari, A. Groundwater pollution: A discussion about vulnerability, hazard and risk assessment. *Hydrogeol. J.* **2020**, *28*, 463–466. [[CrossRef](#)]
40. Aven, T.; Renn, O. On risk defined as an event where the outcome is uncertain. *J. Risk Res.* **2009**, *12*, 1–11. [[CrossRef](#)]
41. Ostrom, L.T.; Wilhelmsen, C.A. *Risk Assessment Tools, Techniques, and Their Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2012.
42. Aven, T. The risk concept-historical and recent development trends. *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **2012**, *99*, 33–44. [[CrossRef](#)]
43. Saidi, S.; Bouri, S.; Dhia, H.B. Groundwater vulnerability and risk mapping of the hajeb-jelma aquifer (central Tunisia) using a gis-based drastic model. *Environ. Earth Sci.* **2010**, *59*, 1579–1588. [[CrossRef](#)]
44. Simpson, M.W.M.; Allen, D.M.; Journeay, M.M. Assessing risk to groundwater quality using an integrated risk framework. *Environ. Earth Sci.* **2014**, *71*, 4939–4956. [[CrossRef](#)]
45. McLay, C.D.A.; Dragten, R.; Sparling, G.; Selvarajah, N. Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use: A comparison of three approaches. *Environ. Pollut.* **2001**, *115*, 191–204. [[CrossRef](#)]
46. Kazakis, N.; Voudouris, K.S. Groundwater vulnerability and pollution risk assessment of porous aquifers to nitrate: Modifying the DRASTIC method using quantitative parameters. *J. Hydrol.* **2015**, *525*, 13–25. [[CrossRef](#)]
47. Arauzo, M. Vulnerability of groundwater resources to nitrate pollution: A simple and effective procedure for delimiting Nitrate Vulnerable Zones. *Sci. Total Environ.* **2016**, *575*, 799–812. [[CrossRef](#)]
48. Busico, G.; Kazakis, N.; Colombani, N.; Mastrocicco, M.; Voudouris, K.; Tedesco, D. A modified SINTACS method for groundwater vulnerability and pollution risk assessment in highly anthropized regions based on NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations. *Sci. Total Environ.* **2017**, *609*, 1512–1523. [[CrossRef](#)]
49. Luzón, A.; Pérez, A.; Mayayo, M.J.; Soria, A.R.; Goñi, M.F.S.; Roc, A.C. Holocene environmental changes in the Gallicantia lacustrine basin, Iberian Range, NE Spain. *Holocene* **2007**, *17*, 649–663. [[CrossRef](#)]
50. Valiente, N.; Carrey, R.; Otero, N.; Soler, A.; Sanz, D.; Muñoz-Martín, A.; Gómez-Alday, J.J. A multi-isotopic approach to investigate the influence of land use on nitrate removal in a highly saline lake-aquifer system. *Sci. Total Environ.* **2018**, *631–632*, 649–659. [[CrossRef](#)]
51. Aschonitis, V.G.; Mastrocicco, M.; Colombani, N.; Salemi, E.; Castaldelli, G. Assessment of the intrinsic vulnerability of agricultural land to water and nitrogen losses: Case studies in Italy and Greece. In Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences, Bologna, Italy, 14–19 June 2014. [[CrossRef](#)]
52. Busico, G.; Kazakis, N.; Colombani, N.; Khosravi, K.; Voudouris, K.; Mastrocicco, M. The importance of incorporating denitrification in the assessment of groundwater vulnerability. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 2328. [[CrossRef](#)]

XI. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

This PhD Thesis has studied the hydrogeological functioning of the Gallocanta Basin, the groundwater quality status and the risk to groundwater pollution by nitrates from agricultural sources, a common and relevant problem in agricultural areas and, specifically, in Spain. The main points covered in the research correspond to the five published papers included in the study, as well as to chapter III and IV. In this chapter, the joint discussion of the results and the relationship between the papers and the rest of the chapters are discussed, followed by the main PhD Thesis conclusions.

1. Joint Discussion

The risk level to groundwater pollution in the Gallocanta Basin emerges from the combination of the hydrogeological functioning, the intrinsic characteristics of the media, the land uses and the anthropogenic activities. This final discussion deals with the joint results of the matters assessed in this study and described in detail in each chapter. The references to the chapters included in this section are made following the notation used throughout the dissertation (e.g., Chapter IV).

1.1 Hydrogeological settings

The hydrogeological model has showed the general hydrogeological functioning of the aquifer within the Gallocanta Basin and its surroundings under steady-state conditions (Chapter IV). The model highlights an evident connection between the Gallocanta Basin and the adjacent Piedra-Ortiz Basin and the Jiloca Basin. According to the model, 1.19 hm³/year flow from the Gallocanta Basin to the Jiloca Basin, whereas 4.05 hm³/year flow from the Gallocanta Basin to the Piedra-Ortiz Basin.

Regarding the groundwater flow direction of the Jurassic aquifer, the mobile water divide is around the Pozuelos Creek, at the eastern part of the Gallocanta Lake. Northwards, groundwater flows to the Piedra-River Basin, whereas to the south, groundwater flows to the Jiloca Basin. A similar delimitation is observed in the Cretaceous aquifer, since the water divide is also located in the surroundings of the Pozuelos Creek, indicating a connection between both aquifers. Additionally, a marginal groundwater flow to the east (towards the Gallocanta Lake) is detected, which is channelled through the Quaternary aquifer.

This sector is a large area in which the hydraulic head of the Jurassic and the Cretaceous aquifer delimit a zone of 5.5 km with a NW-SE direction and a very low gradient (0.02 %). This gradient extends along the area in which the water divide fluctuates with a W-E orientation, so this model enables a mobile water divide. In the hydrogeological regional diagram, groundwater fluxes towards the

Gallocanta Lake are small, although they are essential to maintain the ecosystem associated to the lake, so they will be further analyzed in the transient model of groundwater flow.

In relation to the water balance of the model, recharge in the portion of the Gallocanta Basin within the model is $5.74 \text{ hm}^3/\text{year}$, whereas $0.89 \text{ hm}^3/\text{year}$ is pumped by wells for irrigation, livestock and human supply, $4.05 \text{ hm}^3/\text{year}$ flow into the Piedra-Ortiz Basin, and $1.19 \text{ hm}^3/\text{year}$ into the Jiloca Basin. Additionally, the model quantifies input by infiltration from creeks and output by draining to those creeks is $0.02 \text{ hm}^3/\text{year}$.

As seen in Chapters III and IV, the fact that output is higher to the Piedra-Ortiz Basin is based on the morphology of the Jurassic aquifer, to the north of the Gallocanta Lake, as well as on the existence of impervious materials of the Keuper Facies along the western sector of the study area. Although these materials do not completely obstruct the hydraulic connection between the Gallocanta Lake and the Zaida Lake, they hinder flux. Heads are lower in sampling points to the north of the Zaida Lake, and they follow a different pattern. This hydraulic behavior was already addressed by CHE (2003), and they considered a mobile water divide in the area, depending on the head.

To the south, the groundwater discharges to the Jiloca Basin are determined by the Caminreal thrust, which play a key role in the hydrogeological functioning of the region. Caminreal Wells (Ojos de Caminreal) is a natural spring area where fluxes from the Mesozoic aquifers of the Jiloca Valley meet the fluxes from Gallocanta.

With the aim of simulating different scenarios of water management in the current Climate Change context we modelled three scenarios: (a) the current scenario, (b) a scenario without pumping, and (c) a 20 % decrease in recharge, runoff and rainfall. According to scenario *b*, groundwater output not only increased to the Piedra-Ortiz Basin and the Jiloca Basin ($4.55 \text{ hm}^3/\text{year}$ and $1.26 \text{ hm}^3/\text{year}$, respectively), but also output to creeks is higher ($0.12 \text{ hm}^3/\text{year}$), thus, runoff to the Gallocanta lake is consequently higher ($1.27 \text{ hm}^3/\text{year}$). This would lead to larger size of the lake.

On the contrary, according to scenario *c*, lower recharge, runoff and rainfall reduce the output to the Piedra-Ortiz Basin and the Jiloca Basin (13 % and 16 %, respectively), since groundwater level in the system is significantly lower. Additionally, drainage to the creeks decrease 50 % as a consequence of lower

heads. Under this scenario, lakes are severely affected, since they are mainly feed by rainfall and runoff, whereas groundwater only represent 1.4 % of the input to the lakes. According to several models, scenario *c* is likely in the next decades, since projections estimate significant lower precipitation by the end of the century in the Mediterranean Region (Saadi *et al.*, 2015; MedEEC, 2019). The results could be a useful tool for policymakers and water authorities in order to implement efficient measures addressed to reduce the potential impact of lower water availability on people and anthropogenic activities. As highlighted in Chapter VIII, towns in the study area are completely dependent on groundwater, so it could be necessary to explore an alternative way to supply freshwater. In addition, from an environmental point of view, under scenario *c*, the lower size and water volume of the lakes would imply the potential loss of fragile ecosystems such as wetlands. Not in vain, the Gallocanta Lake is included in the Ramsar Wetland List due to its high environmental value, and it is also recognized as Special Protection Area, under the European Union Directive on the Conservation of Wild Birds (Directive 2009/147/EC).

Following this environmental approach, it must be highlight that only a small proportion of the water from the Upper Cretaceous aquifer flows to the Gallocanta Lake, whereas most of the groundwater fluxes flow to the Piedra-Ortiz Basin and Jiloca Basin. These connections imply a significant flow of pollutants from the Gallocanta Basin to the adjacent basins. As addressed in Chaper V, the Gallocanta Groundwater Body, which is mostly within the Gallocanta Basin, is declared as a Nitrate Vulnerable Zone since 1999 due to high nitrate concentration in groundwater. Sampling points tapping the Mesozoic aquifers have high concentration of nitrates, so the flow of polluted groundwater from those aquifers to the adjacent basins should increase nitrate concentration in them. This could help to explain high nitrate concentration in sampling points at the upper part of the Ortiz Basin, where land devoted to agriculture is low. In fact, the highest section of the Ortiz Basin is also declared as Nitrate Vulnerable Zone.

On the other hand, the positive consequence of the low input to the lake from groundwater is that pollution in the lake is very low. Given the current quality status of the aquifers, if groundwater input were higher, pollution could be a severe issue in the area, given that the only output of the lake is evaporation, and water renewal is practically null.

To this regard, the partial lack of coincidence of the water divide and the boundaries of the Gallocanta Groundwater Body could enhance to rethink the delimitation of the groundwater bodies, as well as the laws implemented in them.

In any case, further research is needed in this regard, and the cooperation between researchers and water authorities is mandatory, since mutual feedback help to improve the pollution control network, the analysis of available data and the efficiency of the mitigation measures.

Therefore, a robust groundwater model under steady-state conditions should be the basis to develop a model under transient conditions, which allow simulating more complex and realistic scenarios and proposing specific measures to improve sustainability of water management, estimate time gaps and pollutant transmission, and delve into multiple environmental scenarios.

1.2 Groundwater quality: evolution and trends

Groundwater monitoring started in the late seventies in the Gallocanta Basin, an already back then, high nitrate concentrations were observed in the sampling points tapering both the detritic and the carbonated aquifers. Following the Nitrate Directive, and after the implementation of the Nitrate Vulnerable Zone in 1997, starting in 2000, several action programmes have been adopted by the Government of Aragón in the last twenty years. However, slight improvements have been observed. While before the implementation of the programmes, average nitrate concentration was 57 mg L⁻¹ and 66 mg L⁻¹ in 1981 and 1999, respectively. After almost twenty years and four different programmes, average nitrate concentration observed in sampling points was 68 mg L⁻¹ in 2017. Not in vain, signs of improvements can be observed when analysing trends. Whereas, in 1999, trends were increasing in 22 % of the sampling points ($p < 0.05$), and none of the points had decreasing trends, in 2017, 24 % of the sites had decreasing trends ($p < 0.05$) and the proportion of points with increasing trends was reduces to 18 % ($p < 0.05$). Additionally, the rate of increase was reduced from 1.3-2.4 mg L⁻¹ year⁻¹ to 0.2-0.6 mg L⁻¹ year⁻¹(Chapter V).

In spite of those improvements in some sampling sites, the general trend of the study area is slightly increasing (+0.63 mg L⁻¹ year⁻¹, $p < 0.05$), characterized by fluctuation of decreasing periods followed by rising years. Considering 1999 as the break point, just before the implementation of the first action programme, two opposite trends in nitrate concentration can be observed. Through the period 1980-1999, the rate of increase was +0.99 mg L⁻¹ year⁻¹ (non-significant), whereas the rate shifted to -0.44 mg L⁻¹ year⁻¹ (non-significant) through the period 2000-2018.

One of the reasons behind the lack of effectiveness of the Nitrate Vulnerable Zone (NVZ) declaration may be the inappropriate designation of those areas. As

discussed in Paper I, an incorrect or insufficient delimitation of NVZs implies that nitrates from zones where any restriction to fertilization are applied can reach the NVZs. That inaccurate delimitation of the NVZs may be due to the failure of the criteria proposed by the Nitrate Directive to define those areas, as well as due to an insufficient knowledge of the hydrogeological functioning of the system, which is directly related to hazard, vulnerability and risk of the aquifers. As stated by Arauzo and Martínez-Bastida (2011) and Arauzo (2016), several intrinsic vulnerability parameters could be used to develop vulnerability indexes for delimitating and mapping NVZs in a more effective way, and the relationship of groundwater pollution with hazard, vulnerability and risk is deeply explored in Chapters IV. The delimitation of NVZs based on intrinsic vulnerability criteria is a good approach to improve the effectiveness of the measures, since parameters related to intrinsic characteristics of the aquifer are likely to accurately delimitate vulnerable areas better than administrative criteria, which may be useless and even wrongful in some areas.

Thus, given that the control measures are not properly working, it has to be emphasized that the protection system should be rethought. Even the European Commission is aware of this lack of effectiveness (EC, 2020), so the first step could be the reformulation of the official “Vulnerable Zones” concept, which could be addressed to a more efficient term, having a prescriptive and preventive nature.

1.3 Hazard assessment

Hazard assessments carried out in the study area followed, firstly, a standard generic approach, used to list, categorise and map all the potential sources of groundwater pollution in the basin, and, secondly, a specific hazard index focuses on nitrate pollution in agricultural areas, the so-called Nitrogen Input Hazard Index (NIHI), which has been created in the framework of this doctoral thesis. According to some of the most common generic hazard indexes, such as the Hazard Index, the Danger Contamination Index or the Pollutant Origin Surcharge Hydraulically, hazard is classified as Low and Moderate in 64 % of the Gallocanta Basin (Chapter VI), which is clearly illogical considering the high nitrate concentration observed in the sampling sites.

Based on the results obtained from each hazard index, the differences observed among them, and the wide range of activities and land uses covered, which tend to underrate some (e.g. agricultural activities), an accurate conceptualization of the index used to estimate hazard is mandatory. In rural areas, the indexes

implemented to estimate and map sources of pollution should be adapted to the most common activities causing diffuse pollution, such as agricultural lands.

In this context, the polluting areas and the recipient areas must be distinguished. Whereas the first are those zones where pollution is emitted, the latter are those where pollution is accumulated. The delimitation of polluting and recipient areas is related to both hydrogeological dynamics and risk components. Overall, polluting areas may be related to hazard, since most of the human activities and land uses are hazardous in a certain degree. On the other hand, from a risk approach, the classification of areas follows hazard and vulnerability criteria. When polluting areas overlaps recipient areas, risk is enhanced since hazard is high in areas already highly vulnerable.

In this regard, the connection between risk levels and the observed and measured pollution in groundwater needs to be calibrated. Apart from the poor implementation of the measures proposed by action programmes, an incorrect conceptualization of the hazard levels must also be highlighted. Rather than the common use of qualitative intervals, the use of parameters related to hydrochemistry and groundwater quality are a good basis to quantify and categorise hazard methods. The final objective must be the development of intervals that follow a territorial and measurable approach, and thus, can be interpreted by technicians and authorities in a rapid and easy way. Having this in mind, the NIHI was developed and implemented in the Gallocanta Basin. This index, based on nitrate concentration in representative sampling points across the study area and nitrogen input from agricultural plots, aims at establishing hazard levels based on legal thresholds proposed by the Nitrate Directive. As a result, 44 % of the study area is classified as High Hazard (Chapter VII).

1.4 Vulnerability and risk assessment

Consequences of groundwater pollution affect both environment and human activities. Paradoxically, human beings, who are the main cause of groundwater pollution, are one of the most affected species by this issue, not only from a health perspective, but also from an economic point of view.

In the current global change scenario, more recurrent droughts are expected in the Iberian Peninsula (IPCC, 2019), so groundwater plays an essential role in areas where population will increasingly depend on them. An efficient groundwater management arises as one of the most important issue to deal with in the next decades by water authorities and policymakers.

In the case of the towns and villages within the Gallocanta Basin, they exclusively rely on groundwater for freshwater supply. Under the current scenario, and given the high nitrate concentration in most of the study area (Chapter V), several restrictions in freshwater supply has already had to be implemented in some towns (e.g. Bello and Gallocanta). During those cut-offs, which may last for weeks, people have to be supplied with water wagons. In this regard, the assessment of social vulnerability is helpful to prioritize action measures and thus, to solve the problem. If the climate predictions turn out to be true, it will be gradually mandatory to improve the assessment methods, in order to make them more accurate and applicable.

According to the assessment of social vulnerability to groundwater pollution carried out in the Gallocanta Basin, the area was classified as Moderate. Despite the high dependence on groundwater for urban supply and irrigation, which significantly increase social vulnerability, the low size of the population that live in the area counteracts the final social vulnerability. However, the Gallocanta Basin is representative of large areas not only in Spain, but also in Europe: large rural areas mostly devoted to agricultural activities, with low population density, but where water and groundwater pollution by nitrates from agricultural sources are frequent.

Regarding the risk assessment to groundwater pollution by nitrates from agricultural sources, 23 % of the study area was classified as High Risk, 24 % as Moderate Risk and 25 % as Low Risk. Risk was higher in areas devoted to agriculture where intrinsic vulnerability was moderate or high, such as floodplains and alluvial plains around the Gallocanta Lake. Additionally, the impact of pollution over socio-economic activities was classified as Moderate. A new methodology to measure vulnerability of the human environment and the socioeconomic impact of the pollution was proposed with the aim of easing comparison between aquifers. In this regard, a holistic perspective of risk is need, considering not only natural aspects, but also socio-economic factors. Not in vain, risk assessment has proven to be a useful tool for an efficient and accurate water management. However, this type of assessment has to be developed on robust and clear conceptual basis, assessed and recognised by scientists and technicians in order to become beneficial and advantageous for environmental authorities.

2. Final conclusions

- The hydrogeological connection of the Gallocanta Basin with the Piedra River Basin and the Jiloca River Basin is observed. The Gallocanta Basin mainly discharges to both basin, whereas inputs from them are marginal, so groundwater recharge in the basin is essentially supplied by rainfall.
- The Gallocanta Lake is mainly feed by rainfall and runoff, whereas groundwater flow from the Mesozoic and Quaternary aquifers are minimal.
- The simulation of several hydrogeological scenarios showed that changes in water management and lower rainfall, recharge and runoff would modify hydrogeological flows and lakes surfaces.
- The hydrogeological functioning of the Gallocanta Groundwater Body and endorheism influence the groundwater quality status by enhancing substance accumulation and determining groundwater flow.
- The protection based on the implementation of Nitrate Vulnerable Zones is failing in the aim of decreasing nitrate concentration in groundwater in the study area. The current rate of changes would take decades to reach legal levels proposed by European Union' Directives, and recurrent cuts in water supply are observed.
- General hazard indexes tend to underrate hazard in agricultural areas, as observed in the Gallocanta Basin, where low hazard estimated by generic hazard indexes are illogical according to the high groundwater pollution observed in the area. Thus, specific hazard indexes, such as the NIHI, are needed to accurately map hazard assessment in agricultural areas as the Gallocanta Basin.
- Hazard to nitrate groundwater pollution based on the NIHI is high in 44 % of the study area, due to the type of crop and its fertilizer requirements. The hazard classification fits well with the pollution level observed in the area.
- Social vulnerability to groundwater pollution was moderate in the study area. The dependency on groundwater from the aquifers of the Gallocanta Groundwater Body was very high in all the towns, but the low population size counteracts this effect and reduces the final social vulnerability.

- Risk assessment to nitrate groundwater pollution based on hazard and intrinsic vulnerability is high in 23 % of the study area. Most of the High Risk areas are plains surrounding the Gallocanta Lake, former lakes as La Lagunica and floodplains used as agricultural plots.
- The estimated social impact of groundwater pollution is Moderate in the study area. The status of the wells tapping the Quaternary aquifer is slightly worse than those tapping the carbonated aquifers, mainly due to the land uses and the intrinsic characteristics of the aquifers.
- The current system to evaluate and control pollution in the area have evident deficiencies in order to properly provide a reliable pollution diagnosis and suggest efficient management actions. Essentially, those actions should be based on the reconceptualization of the NVZ delimitation and improvements of the methods aimed to assess risk of pollution in rural areas. Thus, the need of changes in those aspects is urgent in the current scenario of climate change and recurrent droughts, so this study has aimed to provide new insights in the matter.

REFERENCES

Listed references are those included in chapters I, II, and X. Chapters III-IX have their own reference section.

References

- Abrahao, R., Causapé, J., García-Garizábal, I., & Merchán, D. (2011). Implementing irrigation: Salt and nitrate exported from the Lerma basin (Spain). *Agricultural Water Management*, 102(1), 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.10.011>
- Adimalla, N. (2020). Spatial distribution, exposure, and potential health risk assessment from nitrate in drinking water from semi-arid region of South India. *Human and Ecological Risk Assessment*, 26(2), 310–334. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1508329>
- Alfarrah, N., & Walraevens, K. (2018). Groundwater overexploitation and seawater intrusion in coastal areas of arid and semi-arid regions. *Water (Switzerland)*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/w10020143>
- Aller, L.; Bennet, T.; Lehr, J.H.; Petty, R.J. (1987). DRASTIC. *A Standardized System for Evaluating Groundwater Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings*; U.S. EPA Report 600/2-87-035; U.S. EPA: Tulsa, OK, USA.
- Arauzo, M., Valladolid, M., & Martínez-Bastida, J. J. (2011). Spatio-temporal dynamics of nitrogen in river-alluvial aquifer systems affected by diffuse pollution from agricultural sources: Implications for the implementation of the Nitrates Directive. *Journal of Hydrology*, 411(1–2), 155–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.10.004>
- Arauzo, Mercedes. (2016). Vulnerability of groundwater resources to nitrate pollution: A simple and effective procedure for delimiting Nitrate Vulnerable Zones. *Science of the Total Environment*, 575, 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.139>
- Arauzo, Mercedes, & Martínez-Bastida, J. J. (2015). Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: groundwater vulnerability vs. groundwater pollution. *Environmental Earth Sciences*, 73(12), 8271–8286. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3989-8>
- Birkle, D., French, C., Letey, J., Wu, L., & Wood, Y. (2005). Nitrate leaching hazard index developed for irrigated agriculture. *Journal of Soil and Water Conservation*, 60, 1–5.
- BOA (1997) Decreto 77/1997, de 27 de mayo, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Aragón y se designan determinadas áreas Zonas Vulnerables a la contaminación de las aguas por los nitratos procedentes de fuentes agrarias.
- BOA (2000) Orden de 28 de diciembre de 2000, del Departamento de Agricultura, por la que se aprueba el Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables

Jalón-Huerta y Gallocanta, designadas en la Comunidad Autónoma de Aragón.

BOA (2005) Orden de 5 de septiembre de 2005, del Departamento de Agricultura y Alimentación, por la que se aprueba el II Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables a la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias designadas en la Comunidad Autónoma de Aragón.

BOA (2009) Orden de 18 de mayo de 2009, del Consejero de Agricultura y Alimentación, por la que se aprueba el III Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables a la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias designadas en la Comunidad Autónoma de Aragón.

BOA (2013) Orden de 18 de septiembre de 2013, del Consejero de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, por la que se aprueba el IV Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables a la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias designadas en la Comunidad Autónoma de Aragón.

BOA (2021) Orden AGM/83/2021, de 15 de febrero, por la que se designan y modifican las Zonas Vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes agrarias en la Comunidad Autónoma de Aragón y por la que se aprueba el V Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables de Aragón.

Cannata, M., Neumann, J., & Rossetto, R. (2017). Open source GIS platform for water resource modelling: FREEWAT approach in the Lugano Lake. *Spatial Information Research*, 26, 241–261. <https://doi.org/10.1007/s41324-017-0140-4>

Capri, E., Civita, M., Corniello, A., Cusimano, G., De Maio, M., Ducci, D., ... Vassallo, M. (2009). Assessment of nitrate contamination risk: The Italian experience. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(2), 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.02.006>

Causapé, J. (2009). Agro-environmental evaluation of irrigation land: II. Pollution induced by Bardenas Irrigation District (Spain). *Agricultural Water Management*, 96(2), 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2008.09.004>.

CE (2020). Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Estrategia de la UE sobre la biodiversidad de aquí a 2030. Comisión Europea, Bruselas.

Chen, J., Wu, H., Qian, H., & Gao, Y. (2016). Assessing Nitrate and Fluoride Contaminants in Drinking Water and Their Health Risk of Rural Residents Living in a Semiarid Region of Northwest China. *Exposure and Health*, 9(3), 183–195. <https://doi.org/10.1007/s12403-016-0231-9>

Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE). (2003). *Establecimiento de las normas de explotación de la unidad hidrogeológica “Gallocanta” y delimitación de los perímetros de protección de la laguna*. Zaragoza.

- Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE) (2016). *Informe sobre la determinación de las aguas afectadas o en riesgo de contaminación por nitratos de origen agrario en la demarcación del Ebro (periodo 2012-2015)*. Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, España.
- Costall, A. R., Harris, B. D., Teo, B., Schaa, R., Wagner, F. M., & Pigois, J. P. (2020). Groundwater Throughflow and Seawater Intrusion in High Quality Coastal Aquifers. *Scientific Reports*, 10(1), 1–33. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66516-6>
- Daly, D., Hötzl, H., & De Ketelaere, D. (2004). Risk Assessment. En F. Zwahlen (Ed.), *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers (COST action 620)* (pp. 106–121). Brussels: European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development.
- De Schepper, G., Therrien, R., Refsgaard, J. C., & Hansen, A. L. (2014). Simulating coupled surface and subsurface water flow in a tile-drained agricultural catchment. *Journal of Hydrology*, 521, 374–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.035>
- Doerfliger, N., Jeannin, P.-Y., & Zwahlen, F. (1999). Water vulnerability assessment in karst environments: a new method of defining protection areas using a multi-attribute approach and GIS tools (EPIK method). *Environmental Geology*, 39(2), 165–176.
- European Commission. (2018). *Report on the implementation of Council Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources based on Member State reports for the period 2012-2015*.
- European Economic Community. Council Directive 91/676/EEC (1991). Brussels, European Economic Community.
- European Economic Community. Council Directive 2000/60/EC (2000). European Economic Community.
- European Environmental Agency. (2018). *European waters. Assessment of status and pressures 2018*. <https://doi.org/10.4324/9780203938607>
- European Union. Council Directive 2006/118/EC, 19 Official Journal of the European Union (2006). <https://doi.org/http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32006L0118>
- Evanylo, G., Sherony, C., Spargo, J., Starner, D., Brosius, M., & Haering, K. (2008). Soil and water environmental effects of fertilizer-, manure-, and compost-based fertility practices in an organic vegetable cropping system. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 127, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.02.014>
- Foster, S., Hirata, R., Gomes, D., D'Elia, M., & Paris, M. (2002). *Groundwater Quality Protection*. (Groundwater Management Advisory Team, Ed.). Washington D.C.: The World Bank.

- Foster, S. S. D., & Chilton, P. J. (2003). Groundwater: The processes and global significance of aquifer degradation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 358(1440), 1957–1972. <https://doi.org/10.1098/rstb.2003.1380>
- Foster, S. S. D., Chilton, P. J., & Stuart, M. E. (1991). Mechanisms of Groundwater Pollution by Pesticides. *Water and Environment Journal*, 5(2), 186–193. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1991.tb00606.x>
- Galván, R. (2011). Evolución histórica de la laguna de Gallocanta. Un análisis documental. *Xiloca*, 39, 69–98.
- García-Garizábal, I., Causapé, J., Abrahao, R., & Merchan, D. (2014). Impact of Climate Change on Mediterranean Irrigation Demand: Historical Dynamics of Climate and Future Projections. *Water Resources Management*, 28(5), 1449–1462. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0565-7>
- Gracia, F. J., Gutiérrez, F., & Gutiérrez, M. (1999). Evolución geomorfológica del polje de Gallocanta (Cordillera Ibérica). *Revista de La Sociedad Geológica de España*.
- Grodzinskyi, M., & Svidzinska, D. (2017). Modelling the impact of rural land use scenarios on water management: a FREEWAT approach to the Bakumivka catchment case study, Ukraine. *Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater*, 6(3), 39–50. <https://doi.org/10.7343/as-2017-291>
- Gu, X., Xiao, Y., Yin, S., Hao, Q., Liu, H., Hao, Z., ... Yan, H. (2018). Hydrogeochemical characterization and quality assessment of groundwater in a long-term reclaimed water irrigation Area, North China Plain. *Water (Switzerland)*, 10(9), 1–16. <https://doi.org/10.3390/w10091209>
- Hernández, A., Olivé, A., Sdzuy, K., Kolb, S., Moissenet, E., & Carís, P. (1980). Memoria y Mapa Geológico de España. Hoja no 465, Daroca. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.
- Hornung, M. (1999). The Role of Nitrates in the Eutrophication and Acidification of Surface Waters. En W. S. Wilson, A. S. Ball, & R. H. Hinton (Eds.), *Managing Risks of Nitrates to Humans and the Environment* (pp. 155–174). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845693206.155>
- IPCC (2019). Summary for Policymakers. En: P.R. Shukla, J. Skea, E. Calvo Buendia, V. Masson-Delmotte, H.- O. Pörtner, D. C. Roberts, P. Zhai, R. Slade, S. Connors, R. van Diemen, M. Ferrat, E. Haughey, S. Luz, S. Neogi, M. Pathak, J. Petzold, J. Portugal Pereira, P. Vyas, E. Huntley, K. Kissick, M. Belkacemi, J. Malley, (Eds.), *Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems*. In press.
- Jin, Z., Chen, Y., Wang, F., & Ogura, N. (2004). Detection of nitrate sources in urban groundwater by isotopic and chemical indicators, Hangzhou City,

- China. *Environmental Geology*, 45(7), 1017–1024.
<https://doi.org/10.1007/s00254-004-0962-y>
- Kumar, S., Toppo, S., Kumar, A., Tewari, G., Beck, A., Bachan, V., & Singh, T. B. N. (2020). Assessment of heavy metal pollution in groundwater of an industrial area: a case study from Ramgarh, Jharkhand, India. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–23.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1828391>
- Lacasse, S. (2013). Risk assessment. En P. T. Bobrowsky (Ed.), *Encyclopedia of Natural Hazards* (pp. 862–863). Springer Netherlands.
https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4020-4399-4_297
- Losada García, J. Á. (2005). *Estimación de la evolución de la laguna de Gallocanta mediante teledetección*. Zaragoza.
- Luzón, A., Pérez, A., Mayayo, M. J., Soria, A. R., Sánchez Goñi, M. F., & Roc, A. C. (2007). Holocene environmental changes in the Gallocanta lacustrine basin, Iberian Range, NE Spain. *Holocene*, 17(5), 649–663.
<https://doi.org/10.1177/0959683607078994>
- Mateo-Sagasta, J., Marjani, S., & Turrall, H. (2017). *Water pollution from agriculture: a global review. Water pollution from agriculture: a global review. Executive summary*. <http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf>
- Mateo-Sagasta, J., Medlicott, K., Qadir, M., Rashid-Sally, L., Drechsel, P., & Liebe, J. (2013). Safe Use of Wastewater in Agriculture. En J. Liebe & R. Ardakanian (Eds.), *Safe Use of Wastewater in Agriculture*. Bonn: UNW-DPC.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-74268-7>
- Mautner, M. R. L., Foglia, L., Herrera, G. S., Galán, R., & Herman, J. D. (2020). Urban growth and groundwater sustainability: Evaluating spatially distributed recharge alternatives in the Mexico City Metropolitan Area. *Journal of Hydrology*, 586(Abril), 124909. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124909>
- MedECC (2019). *Risk associated to climate and environmental changes in the Mediterranean Region. A preliminary assessment by the MedECC Network*. Science-policy interface-2019.
- Merchán, D., Auqué, L. F., Acero, P., Gimeno, M. J., & Causapé, J. (2015). Environment Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in Spain: Identification of natural and anthropogenic influence. *Science of the Total Environment*, 502, 330–343.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.041>
- Natasha, Shahid, M., Khalid, S., Murtaza, B., Anwar, H., Shah, A. H., ... Niazi, N. K. (2020). A critical analysis of wastewater use in agriculture and associated health risks in Pakistan. *Environmental Geochemistry and Health*, 3.
<https://doi.org/10.1007/s10653-020-00702-3>

- Novotny, V. (1999). Diffuse pollution from agriculture - A worldwide outlook. *Water Science and Technology*, 39(3), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00027-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00027-X)
- O'Geen, A.T., Hopmans, J., & Harter, T. (2020) California Department of Food and Agriculture. Disponible en: <https://www.cdffa.ca.gov/is/docs/14-0452-OGeen.pdf>
- Olivé, A., Hernandez, A., Pardo, G., Villena, J., & Moissenet, E. (1980). Memoria y Mapa Geológico de España. Hoja no 516, Monreal del Campo. Madrid.
- Pérez, A. (2015). Una historia que se remonta 10000 años atrás. En R. De Val y E. Viñuales (Eds.), *La laguna de Gallocanta. El incesante espectáculo de lo natural* (pp. 96–102). Zaragoza: Institución Fernando el católico, Excma. Diputación de Zaragoza.
- Pérez-Lucas, G., Vela, N., El Aatik, A., & Navarro, S. (2019). Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. En M. L. Larramendi & S. Soloneski (Eds.), *Pesticides. Use and Misuse and Their Impact in the Environment* (p. 27). IntechOpen.
- Portero García, J. M., del Olmo Zamora, P., Villena Morales, J., & Pardo Tirapu, G. (1981). Memoria y Mapa Geológico de España. Hoja no 490, Odón. Madrid.
- Rai, R. K., Singh, V. P., & Upadhyay, A. (2017). Scheme Irrigation Efficiency. En R. K. Rai, V. P. Singh, & A. Upadhyay (Eds.), *Planning and Evaluation of Irrigation Projects* (pp. 525–538). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811748-4.00018-2>
- Rao, N. S., & Prasad, P. R. (1997). Phosphate pollution in the groundwater of lower Vamsadhara river basin, India. *Environmental Geology*, 31(1–2), 117–122.
- Rebolledo, B., Gil, A., Flotats, X., & Sánchez, J.A. (2016). Assessment of groundwater vulnerability to nitrates from agricultural sources using a GIS compatible logic multicriteria model. *Journal of Environmental Management*, 171, 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.041>.
- Romijn, E. (2004). Groundwater quality and contamination. En: A. Zapozorec (Ed.), *Groundwater contamination inventory* (pp. 17-23). París: UNESCO.
- Saadi, S., Todorovic, M., Tanasijevic, L., Pereira, L.S., Pizzigalli, C., & Lionello, P. (2015). Climate change and Mediterranean agriculture: Impact on winter wheat and tomato crop evapotranspiration, irrigation requirements and yield. *Agricultural Water Management*, 147, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.05.008>
- Schütt, B. (1998). Reconstruction of Holocene paleoenvironments in the endorheic basin of Laguna de Gallocanta, Central Spain by investigation of mineralogical and geochemical characters from lacustrine sediments.

- Journal of Paleolimnology*, 20(3), 217–234.
<https://doi.org/10.1023/A:1007924000636>
- Shrestha, S., Semkuyu, D. J., & Pandey, V. P. (2016). Assessment of groundwater vulnerability and risk to pollution in Kathmandu Valley, Nepal. *Science of the Total Environment*, 556, 23–35.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.021>
- Smith, M., Cross, K., Paden, M., & Laban, P. (2016). *Acuíferos; Gestión Sostenible de Aguas Subterráneas. Spring: managing groundwater sustainably*. <https://portals.iucn.org/library/node/49139>
- Stuart, M. E., Manamsa, K., Talbot, J. C., & Crane, E. J. (2011). Emerging contaminants in groundwater. *Environmental Engineering Science*, 20(5), 387-388. <https://doi.org/10.1089/109287503768335887>
- UNESCO. (2019). *Management and Protection of Mediterranean Groundwater-Related Coastal Wetlands and their Services*. (E. Custodio, Ed.). Paris: UNESCO.
- van der Gun, J. (2012). *Groundwater and global change: trends, opportunities and challenges*. United Nations World Water Assessment Programme. <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002154/215496e.pdf>
- Vías, J.M., Andreo, B., Perles, M.J., Carrasco, F., Vadillo, I. y Jiménez, P. (2006). Proposed method for groundwater vulnerability zapping in carbonate (karstic) aquifers: the COP method. Application in two pilot sites in Southern Spain. *Hydrogeology Journal*, 14, 912-925. <https://doi.org/10.1007/s10040-006-0023-6>
- Zandaryaa, S., & Mateo-Sagasta, J. (2018). Organic matter, pathogens and emerging pollutants. En FAO & IMWI (Eds.), *More people, more food, worse water? A global review of water pollution from agriculture*.
- Zaporozec, A. (2004). *Groundwater contamination inventory. A methodological guide with a model legend for groundwater contamination inventory and risk maps*. (A. Zaporozec, Ed.). Paris: UNESCO.
- Zendehbad, M., Cepuder, P., Loiskandl, W., & Stumpp, C. (2019). Source identification of nitrate contamination in the urban aquifer of Mashhad, Iran. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 25(August), 100618. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100618>
- Zhang, H., Yang, R., Wang, Y., & Ye, R. (2019). The evaluation and prediction of agriculture-related nitrate contamination in groundwater in Chengdu Plain, southwestern China. *Hydrogeology Journal*, 27(2), 785–799.
- Zhang, Q., Sun, J., Liu, J., Huang, G., Lu, C., & Zhang, Y. (2015). Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of south China. *Journal of Contaminant Hydrology*, 182, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.09.009>

APÉNDICE A

Carta de aceptación de los artículos no publicados.

- **Paper 4:** Orellana-Macías, J.M., Perles Roselló, M.J. (2022). Evaluación de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la masa de agua subterránea de Gallocanta (Aragón, España). *Cuadernos Geográficos*, 61 (1). (Accepted on October 27th 2021)



JONATAN ARIAS GARCÍA, Secretario de Revisión de la revista **Cuadernos Geográficos** de la Universidad de Granada, con ISSN 0210-5462, e-ISSN 2340-0129 y D. Legal: GR./392//1971

INFORMA

Que el artículo titulado: “Evaluación cartográfica de la vulnerabilidad del medio humano ante la contaminación de las aguas en la Masa de Agua Subterránea de Gallocanta (Aragón, España)”, cuyos autores/as son: José María Orellana Macías y María Jesús Perles Roselló, ha sido **ACEPTADO** con fecha de 27 de octubre de 2021 para su publicación en la revista **Cuadernos Geográficos** de la Universidad de Granada en el Vol 61, N°1 (2022).

La revista **Cuadernos Geográficos** (<http://revistaseug.ugr.es/index.php/cuadgeo>) se encuentra indexada y/o alojada en: EBSCO, CIRC, ESCI (WOS, Thomson Reuters), SCOPUS, Erih Plus, DOAJ: Directory of Open Access Journal, REDALYC, ISOC, Latindex, RESH, DICE y Dialnet. Cuenta también con el Sello de calidad de FECYT 2021.

Y para que surta los efectos oportunos, expido y firmo la presente acreditación.

En Granada (España), a 10/01/2022

Fdo. electrónicamente JONATAN ARIAS GARCÍA
Secretario de Revisión **Cuadernos Geográficos**

Web: <https://revistaseug.ugr.es/index.php/cuadgeo>
e-mail: cuadgeo@ugr.es

Firma (1): JONATAN ARIAS GARCÍA
En calidad de: Personal Docente e Investigador UGR

**CUADERNOS
GEOGRÁFICOS**

Dpto. Análisis Geográfico Regional y Geografía Física
Dpto. Geografía Humana



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

Facultad de Filosofía y Letras (Universidad de Granada). Campus de Cartuja s/n. C.P.18071. Granada - España
cuadgeo@ugr.es



Este documento firmado digitalmente puede verificarse en <https://sede.ugr.es/verifirma/>
Código seguro de verificación (CSV): 3AA8100515E536003EFD29300FA675EB

10/01/2022 - 08:08:57
Pág. 1 de 1

APÉNDICE B

Renuncia expresa de otros coautores a presentar los artículos como parte de otras tesis doctorales en esta modalidad

Según la normativa de la Universidad de Zaragoza, aquellos coautores que han participado en algunas de las publicaciones y no tienen el título de doctor tienen que renunciar explícitamente a usar dichas publicaciones en cualquier otra tesis doctoral (“Acuerdo de 25/06/2020 del Consejo de Gobierno de la Universidad de Zaragoza por el que se aprueba el Reglamento sobre Tesis Doctorales”)

En esta tesis, todos los coautores ya tenían el rango de doctor previamente al desarrollo de la investigación llevada a cabo en las publicaciones incluidas en esta memoria, por lo que su renuncia no es necesaria.

