

## OSCILACIÓN TEMPORAL Y PÉRDIDAS DE VANADIO REGISTRADAS DURANTE 14 AÑOS EN LA CUENCA DEL RÍO VALIÑAS

Rosane da Silva Dias\*, Bruno Pisani Veiga, Aitor García-Tomillo y Antonio Paz González

Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA), Facultade de Ciencias, Universidade da Coruña, As Carballeiras, s/n, Campus de Elviña, 15071 A Coruña, España Dirección postal. e-mail: [rosane.dias@udc.es](mailto:rosane.dias@udc.es) web: <https://cica.udc.es/es/grupo/gestion-sostenible-de-los-recursos-hidricos-y-del-suelo>

**RESUMEN.** El vanadio (V) disuelto en agua ha sido poco estudiado, en comparación con otros elementos traza. En este trabajo se analizó la evolución temporal de las concentraciones y la exportación de V soluble durante 14 años (2003 a 2016) en el cierre de una cuenca agroforestal de 36,5 km<sup>2</sup>, localizada al sur de A Coruña. Se tomaron 984 muestras y en cuatro de ellas se detectaron cifras de V soluble comprendidas entre 13 y 34 µg L<sup>-1</sup>, que superan ampliamente los límites de riesgo medioambiental que han sido sugeridos o propuestos para dicho elemento. Los valores anómalos de V soluble fueron detectados en Julio de 2003 y parecen estar asociados al vertido puntual de un efluente contaminante. En las 980 muestras restantes el V soluble fluctuó entre 0,08 y 1,12 µg L<sup>-1</sup>, manteniéndose dentro del orden de magnitud que corresponde a aguas naturales no contaminadas. El V exportado en 2003 ascendió a 3,88 g ha<sup>-1</sup>, y durante los restantes años osciló entre 0,61 y 2,22 g ha<sup>-1</sup>. Las pérdidas de V soluble presentaron correlaciones significativas (p<0,01) con la precipitación y el drenaje, tanto a escala mensual como anual.

**ABSTRACT.** Water soluble Vanadium (V) has been less frequently studied than other trace elements. In this study we analyse the temporal evolution of concentrations and exportation of soluble V along a 14 years period (2003 to 2026) at an agroforestry catchment with a surface area of 36,5 km<sup>2</sup> located towards south of A Coruña. The total number of water samples was 984, and in four samples soluble V figures detected were between 13 and 34 µg L<sup>-1</sup>. These figures are by far much higher than thresholds of environmental risk suggested or proposed for the studied element. Such anomalous values of soluble V were detected in July 2003 and apparently they were associated to a point source of polluting effluent. Soluble V ranged from 0.08 to 1.12 µg L<sup>-1</sup>, and these concentrations are of an order of magnitude similar to that of natural, no contaminated waters. Exportation of V in 2003 was as high as 3.88 g ha<sup>-1</sup>, while in other years it ranged from 0.61 y 2.22 g ha<sup>-1</sup>. Soluble V losses were positively and significantly correlated (p<0.01) to precipitation and stream discharge, both at the yearly and monthly scales.

debido a que se encuentra en más de 70 minerales diferentes; entre los más importantes para la explotación minera se encuentran carnatita y vanadinita, si bien con frecuencia la producción de V está asociada a la de otros metales como Fe, U, Ti y Al. El contenido medio de V en la corteza continental se ha estimado en 97 mg/kg (Schelesinger et al., 2017), pudiendo variar entre límites amplios, según el tipo de roca. Los contenidos de V son más elevados en rocas ígneas básicas (200-250 mg/kg) que en las rocas ácidas (40-90 mg/kg); este elemento es más abundante en pizarras (100-130 mg/kg), que en sedimentos arcillosos (80-130 mg/kg), areniscas (10-60 mg/kg) y calizas (10-45 mg/kg) (Kabata Pendias y Pendias, 2001).

La mayor parte de la producción de vanadio se usa en la manufactura de aleaciones de acero, para aumentar la dureza y la resistencia a la corrosión del mismo. La industria de la energía atómica, la construcción aeronáutica y la tecnología espacial también requieren V. El V también se usa como catalizador para la producción de plásticos o de ácido sulfúrico, entre otras. Además, este elemento se emplea, en pequeñas cantidades, para muchas otras aplicaciones. Existen indicios de que en las últimas décadas se han reducido las emisiones de vanadio debido a la mejora en la eficiencia para limitar los efectos medioambientales adversos en las centrales térmicas a base de carbón y en la industria petrolífera.

La atmósfera es un compartimento importante en el ciclo biogeoquímico del vanadio, en donde este elemento se encuentra formando parte de aerosoles de origen natural o antrópico. Se considera que la mayor fuente natural de aerosoles con V es la erosión eólica, siendo menor la participación de las emisiones volcánicas, la quema de biomasa y las emulsiones marinas. La extracción y la combustión de combustibles fósiles, en particular carbón y petróleo no convencional o sus derivados como fueloil pesado, alquitrán, asfalto, etc., contribuye en mayor proporción que la minería a la emisión de vanadio a la atmósfera. Se ha estimado que la relación entre las emisiones a la atmósfera de origen natural y antrópico para el vanadio oscilan entre 0,59 y 1,71 (Schlesinger et al., 2107).

El contenido medio de V en el suelo es de 80 mg/kg, aunque varía ampliamente de acuerdo al material original, entre 2 y más de 400 mg/kg. En el horizonte superficial de suelos naturales de Galicia se han medido rangos de V entre 11 y 370 mg/kg, y las concentraciones más frecuentes oscilan entre 20 y 100 mg/kg. La concentración media es de 64 mg/kg, y dependiendo del material de

### 1.- Introducción

El vanadio es un metal traza relativamente abundante en la corteza terrestre, que presenta una importante dispersión

partida se obtuvieron valores medios de 37 mg/kg en suelos sobre materiales graníticos, 78 mg/kg sobre esquistos y 180 mg/kg sobre rocas básicas (Macías Vázquez y Calvo de Anta, 2009). El V tiende a concentrarse en los horizontes subsuperficiales del suelo, siendo retenido y/o translocado sobre arcillas y oxi-hidróxidos de Fe (Shiller y Boyle 1987, Galindo et al. 1999, Macías Vázquez y Calvo de Anta, 2009).

El comportamiento geoquímico del V es fuertemente dependiente del estado de oxidación y de la acidez del medio. Los estados de oxidación más comunes del V son +3, +4 y +5, y dicho elemento puede formar un gran número de compuestos, por lo que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. Se admite que las concentraciones de V en suelos y aguas, en lugares contaminados por actividades industriales podrían causar un riesgo potencial de acumulación a través de la cadena alimentaria (Gummow et al. 2005). Cantidades elevadas de este elemento pueden ser tóxicas para el hombre y otros organismos, sin embargo, el V, en general, no está considerado como un contaminante ambiental problemático, pero (Gummow, 2011; Schiffer y Liber, 2017).

Las concentraciones de vanadio total y vanadio disuelto en el agua son muy variables. En condiciones prístinas dicha concentración depende de las características litológicas y de la intensidad de meteorización, pero el vertido de efluentes contaminados originados por la actividad humana puede incrementar enormemente las concentraciones de este elemento. A título de ejemplo, los contenidos de V total en el agua potable pueden variar entre 0 y más de 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ , y los valores más frecuentes se encuentran entre 1 y 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  (WHO 1988). Salvo excepciones, la concentración de vanadio en el agua potable es inferior a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 1988). Aunque en general las concentraciones admisibles de V en las aguas de consumo no están reguladas, el estado de California ha impuesto un límite máximo de 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  para el vanadio total (Schelesinger et al., 2017).

El contenido medio en Vanadio soluble de las aguas continentales asciende a 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , mientras que en las aguas marinas este valor se cifra en aproximadamente 1,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Gaillardet et al., 2005; Schelesinger et al., 2017). Los contenidos medios en aguas superficiales de diversos continentes oscilan entre 0,025 y 2,30  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Chudaeva et al., 2011; Pérez Carrera et al., 2013; Shiller y Boyle, 1987; Shiller, 1997; Shotyk et al., 2017). En los Países Bajos, Smit (2012) propuso para el agua potable dos umbrales de riesgo medioambiental asociados a la toxicidad directa, el primero, considerando valores medios se cifra en 1,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  y, el segundo, referido a caudales punta registrados en períodos breves se cifra en 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de vanadio soluble.

Las determinaciones de vanadio soluble en aguas superficiales en la Comunidad Autónoma de Galicia han sido menos comunes que las de otros metales traza y suponen más la excepción que la regla. Entre los pocos trabajos previos cabe citar a Bernárdez et al. (2013), quienes incluyen datos de V en un estudio acerca de los aportes de nutrientes, carbono orgánico y elementos traza solubles a las rías. Los datos de vanadio soluble son importantes para

evaluar el transporte fluvial de dicho elemento, los mecanismos implicados en el mismo y los aportes al medio marino. En este trabajo se presentan las concentraciones de V soluble medidas en el cierre de una cuenca agroforestal, localizada en la provincia de A Coruña, así como las cantidades exportadas de este elemento entre los años 2003 y 2016.

## 2.- Materiales y Métodos

### 2.1.- Área de estudio

El Río Valiñas, afluente del Mero, se localiza en las proximidades de la ciudad de A Coruña, al sur de la misma. En este río se delimitó una cuenca de 36,3 km<sup>2</sup> de superficie, cuyo cierre se ubica a 43° 17' 16,9 " N, 8° 22' 15,9" O, y 10 m de latitud sobre el nivel del mar. La unidad geológica sobre la que se localiza la cuenca del Valiñas presenta fracturación NO-SE, siendo la granodiorita la roca más frecuente; además se aprecian otras rocas plutónicas como granitos de dos micas y granitos con biotita precoz, y rocas metamórficas como esquistos del Precámbrico-Ordovícico. La intensa fracturación favorece la meteorización química de la roca, dando lugar al desarrollo de un manto de alteración superficial (regolito), que puede constituir pequeños acuíferos someros.

Los suelos desarrollados sobre estos materiales geológicos presentan texturas variables, que oscilan de medias (francas y franco-limosas) a gruesas (franco-arenosas). El contenido en arena varía entre 39,5 y 70,1%, el limo entre 17,3 y 39,5% y la arcilla entre 11,7 y 21,8%. Los valores de pH se encuentran en el rango comprendido entre 4,4 y 6,1, el carbono orgánico varía entre 1,6 y 8,9%, y el nitrógeno orgánico entre 0,2 y 0,6% (Sande Fouz 2005).

El suelo de esta cuenca está dedicado a pradera (20%), cultivos en rotación (35%) y monte (45%).

La población se encuentra muy dispersa y la mayor parte de las aldeas y pequeños pueblos ubicados en esta cuenca no están conectados a un sistema de alcantarillado público, de modo que las aguas residuales domésticas se vierten directamente al río (Sande Fouz et al. 2009, 2012). En la cuenca del Valiñas se localizan pequeños talleres y plantas industriales dedicados a diversas actividades, incluyendo la metalurgia.

De acuerdo con los valores registrados en la estación de Alvedro de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), muy próxima al cierre de la cuenca, durante el período de estudio, el valor medio de la precipitación anual ascendió a 998, oscilando entre 729 mm, en 2011, y 1202 mm en 2013. La precipitación anual media durante estos años fue del orden de un 10% inferior al valor normal en el período 1981-2010. Los datos facilitados por AEMET para Alvedro ponen de manifiesto que las diferencias estacionales de precipitación son importantes, de modo que por término medio durante la primavera y el verano se registra del

29,3 % del total anual, lo que está en consonancia con trabajos previos en la región estudiada (Mirás-Avalos et al. 2009).

## 2.2.- Muestreo y determinaciones de laboratorio

En este trabajo se determinó la concentración de  $V^+$  en muestras de aguas recogidas durante crecidas y periodos de flujo base. El periodo de estudio comprende 14 años, desde 2003 hasta 2016, ambos inclusive. Se recogieron un total de 984 muestras. El número anual de muestras recogidas osciló entre 10 y 193. En los años 2003 a 2012, en que se tomaron más de 60 muestras, la estrategia de muestreo fue priorizar los períodos de crecida (Kronvang y Bruhn 1996).

Las muestras de agua se recogieron en el cierre de la cuenca empleando botellas PET (tereftalato de polietileno) de 0,5 L y se conservaron a 4 °C hasta su análisis.

La preparación de la muestra se llevó a cabo de acuerdo a lo siguiente: en el momento de su recepción se toma una alícuota de 50 mL por muestra. Tras agitación manual previa, se filtran a través de filtros Millex-HN de 0,45  $\mu\text{m}$  (MILLIPORE) y se acidifican con  $\text{HNO}_3$  a 1% para su conservación, que se realiza en nevera a 4 °C.

La determinación de las concentraciones de  $V^{3+}$  se realizó por el método de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) descrito por Taylor, 2001. En este trabajo se empleó un ICP-MS alta resolución tipo Element 2/XR. (Thermo Fisher Scientific Ltd., Waltham, MA, USA). Las determinaciones se efectuaron por duplicado.

## 2.3.- Cálculo de la exportación de vanadio

Las pérdidas de vanadio se obtuvieron multiplicando las concentraciones medias por el caudal en el cierre de la cuenca (Sande Fouz et al. 2009); los cálculos se efectuaron para cada período de muestreo y a escala mensual. Durante los 14 años estudiados, no se pudo registrar el caudal de forma continua. Por consiguiente, se estimó el caudal diario mediante el modelo Visual Balan (Samper et al. 1999), previo calibrado del mismo con los datos registrados durante varios años (Samper y Pisani 2013). Para aplicar este modelo se usaron datos meteorológicos registrados en la estación de Alvedro de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), muy próxima al cierre de la cuenca.

## 3.- Resultados y Discusión

De acuerdo con los datos proporcionados por el modelo GIS-BALAN, el caudal medio anual durante el período estudiado ascendió a 197  $\text{m}^3/\text{s}$ , oscilando entre un mínimo de 144  $\text{m}^3/\text{s}$  en 2102 y un máximo de 268  $\text{m}^3/\text{s}$  en 2006. Durante los meses de primavera y verano el caudal supone por término medio el 26,3% del total anual. La evolución del caudal diario entre el 1 de enero de 2003 y el 31 de diciembre de 2016 puede observarse en la Figura 1, en la que también se representa la oscilación estacional de la concentración de vanadio soluble.

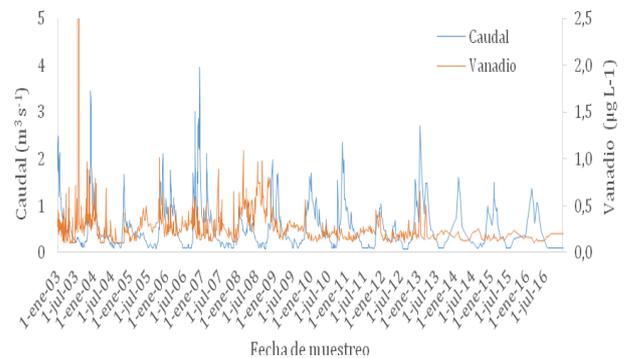


Fig. 1. Evolución temporal de la concentración de V y del caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio,

## 3.2.- Oscilación temporal de las concentraciones de V

En la Tabla 1 se presenta un resumen estadístico de las concentraciones de V soluble medidas en las aguas del Valiñas durante los 14 años estudiados. El número total de medidas efectuadas ascendió a 984. En 2003, durante cuatro fechas sucesivas se obtuvieron concentraciones de V soluble anómalamente elevadas, muy superiores a los límites de potabilidad sugeridos por algunas administraciones (Schelesinger et al., 2017). Los datos anómalos corresponden a fechas de finales de Julio de 2003, de modo que el día 26 se midieron 34  $\mu\text{g L}^{-1}$ , el día 27, 13  $\mu\text{g L}^{-1}$ , el día 29, 33  $\mu\text{g L}^{-1}$  y el día 31, 32  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Las concentraciones de V en las fechas inmediatamente anteriores y posteriores a estos eventos singulares fueron muy inferiores, y se pueden considerar como normales para la serie temporal estudiada. Si se exceptúan estos cuatro eventos con concentraciones extraordinarias, el rango de V soluble en las 980 muestras restantes osciló entre 0,08 y 1,12  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

La media anual de V soluble en 2013, prescindiendo de estas cuatro muestras con fuerte contaminación del agua, asciende a 0,33  $\mu\text{g L}^{-1}$  y es del mismo orden de magnitud que la de los años 2004 a 2016 que osciló entre 0,14  $\mu\text{g L}^{-1}$  (2016) y 0,52  $\mu\text{g L}^{-1}$  (2008). Al efectuar esta corrección, la media para los 14 años estudiados disminuye de 0,29 a 0,26  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

La gráfica de evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de vanadio soluble en las aguas superficiales del Río Valiñas (Figura 1) también pone de manifiesto que tras las elevadas concentraciones de V soluble registrados en julio de 2003, que superaron 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , en los años sucesivos no se apreciaron picos de V soluble superiores 1,12  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

En general no se observó una clara dependencia estacional entre caudal y concentración de V soluble durante todo el período estudiado; no obstante, durante

algunos años, a partir de 2006, se aprecia una cierta tendencia a registrar valores más elevados de V soluble en la estación seca y más bajos en la estación húmeda.

**Tabla 1.** Resumen estadístico de las concentraciones de V disuelto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en las aguas del Río Valiñas. N = número de muestras; DT = desviación típica; Mín. = mínimo; Máx. = máximo; CV = coeficiente de variación.

Año	N	Media	Mediana	DT	Mín.	Máx.	CV
		$\mu\text{g L}^{-1}$					
2003	193	0,91	0,30	4,10	0,10	34,00	457
2004	113	0,21	0,17	0,14	0,10	0,79	62
2005	56	0,34	0,31	0,18	0,11	1,01	51
2006	115	0,30	0,28	0,11	0,14	0,78	38
2007	83	0,25	0,21	0,13	0,08	0,89	52
2008	90	0,52	0,50	0,17	0,18	1,09	32
2009	60	0,26	0,25	0,08	0,14	0,56	32
2010	63	0,19	0,18	0,05	0,10	0,32	24
2011	70	0,22	0,21	0,07	0,11	0,46	32
2012	70	0,18	0,17	0,05	0,10	0,35	27
2013	22	0,22	0,19	0,12	0,13	0,65	56
2014	20	0,17	0,17	0,04	0,12	0,26	23
2015	19	0,16	0,16	0,03	0,12	0,23	17
2016	10	0,14	0,14	0,03	0,11	0,20	19
<i>Promedio</i>	<i>70</i>	<i>0,29</i>	<i>0,23</i>	<i>0,38</i>	<i>0,12</i>	<i>2,97</i>	<i>66</i>

El coeficiente de variación (CV) para el conjunto de las muestras alcanzó 457%, como consecuencia de los valores excepcionales de los cuatro eventos con fuerte contaminación; en estas condiciones el CV promedio durante los 14 años estudiados se cifra en 66% (Tabla 1). Sin embargo, al prescindir de los cuatro eventos singulares durante 2003, se obtiene un CV de 55,9 % comparable al de los restantes años que osciló entre 17 % (2015) y 62% (2004). Una vez efectuada esta corrección el CV promedio descende de 66% a 37,2 %.

Si se exceptúan los eventos anómalos medidos en 2003, las concentraciones de V soluble fueron inferiores a las encontradas en otros estudios (Galindo et al. 1999; Pérez-Carrera y Fernández Cirelli 2013; Smit 2012).

Las elevadas concentraciones medidas en 4 eventos durante 2003 pueden ser debidas al vertido de efluentes de una pequeña instalación metalúrgica que efectuó trabajos de decapado. El decapado es un tratamiento superficial de metales que se utiliza para eliminar impurezas o quitar escorias, con el objetivo de limpiar aceros en varios procesos de fabricación de componentes mecánicos. La solución empleada para el decapado contiene ácidos fuertes y es rica en vanadio.

### 3.2.- Exportación de vanadio soluble

Si se exceptúa 2003, durante el resto de los años las pérdidas de V soluble fueron más elevadas en los meses invernales en comparación con los estivales. Los datos de exportación de V soluble a escala mensual, ponen de manifiesto un incremento excepcional en julio de 2003, que ascendió a

1,54  $\text{g ha}^{-1}$ . Durante los restantes meses, solamente agosto de 2003 y diciembre de 2006 presentan pérdidas superiores a 0,50  $\text{g ha}^{-1}$ . Por otro lado, septiembre es el único mes en que las pérdidas no superaron 0,10  $\text{g ha}^{-1}$ .

Cuando se consideran las pérdidas de vanadio soluble por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de 0,94  $\text{g ha}^{-1}$ , mientras que los menores con una media de 0,44  $\text{g ha}^{-1}$  corresponden a la primavera y el verano. Por término medio, en la estación seca, se exporta el 27,92% del total anual (Tabla 2).

**Tabla 2.** Pérdidas estacionales y anuales de V soluble ( $\text{g ha}^{-1}$ ) en la cuenca del Río Valiñas

Año	Primavera y verano	Otoño e invierno	Anual
2003	2,27	1,61	3,88
2004	0,18	0,74	0,92
2005	0,34	1,08	1,41
2006	0,28	1,82	2,10
2007	0,32	0,56	0,88
2008	0,80	1,43	2,22
2009	0,29	0,91	1,20
2010	0,32	0,81	1,12
2011	0,17	0,67	0,85
2012	0,21	0,44	0,66
2013	0,28	1,26	1,55
2014	0,20	0,60	0,80
2015	0,17	0,43	0,61
2016	0,27	0,72	0,99
<i>Promedio</i>	<i>0,44</i>	<i>0,93</i>	<i>1,37</i>

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de V soluble se observaron en 2003 y 2008, con 3,88 y 2,22  $\text{g ha}^{-1}$ , respectivamente; siendo 2015, con 0,61  $\text{g ha}^{-1}$  y 2012 con 0,66  $\text{g ha}^{-1}$  los años con menores valores acumulados. No se descartan aporte de vanadio por vertidos desde plantas industrial durante años posteriores a 2003.

Si se exceptúa 2003, las pérdidas medias anuales de vanadio soluble se reducen a 1,18  $\text{g ha}^{-1}$ , siendo las exportaciones estacionales de 0,29  $\text{g ha}^{-1}$  en primavera y verano, mientras que en otoño e invierno se alcanzan 0,88  $\text{g ha}^{-1}$ . Por tanto, entre 2004 y 2016, en la estación seca se exporta el 25,56% del total anual.

A escala anual las pérdidas de vanadio soluble presentaron correlación positiva con la precipitación ( $r=0,595$ ;  $p<0,01$ ) y el caudal ( $r=0,536$ ;  $p<0,01$ ). Estas correlaciones también fueron significativas a escala mensual, tanto para la precipitación ( $r=0,434$ ;  $p<0,01$ ) como con el caudal ( $r=0,517$ ;  $p<0,01$ ).

#### 4.- Conclusiones

La medida a lo largo de 14 años de la concentración de V soluble en el cierre de la cuenca del Río Valiñas, puso de manifiesto la presencia de 4 eventos anómalos con concentraciones de este elemento muy superiores a las aceptables para el agua potable. El vertido puntual de efluentes de pequeñas industrias metalúrgicas es el probable origen de estas concentraciones de V soluble tan extraordinarias que se registraron en la cuenca estudiada.

Si se exceptúan estos episodios asociados a la contaminación, que afectaron a 4 muestras, el rango de V soluble en las 980 muestras restantes osciló entre 0,08 y 1,12  $\mu\text{g L}^{-1}$ , con un valor medio de 0,29 a 0,26  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4.- Bibliografía

- Bernádez, P., N. Ospina-Alvarez, M. Caetano, y R. Prego, 2013. Fluvial contributions of nutrient salts, dissolved trace elements and organic carbon to the sea by pristine temperate rivers (SW Europe), *Environmental Chemistry* 10, 42–53.
- Chudaeva, V. A., Shesterkin, V. P. y O. V. Chudaev, 2011. Trace Elements in Surface Water in Amur River Basin. *Water Resources* 38(5):650-661.
- Gaillardet, J., J. Viers, y B. Dupre 2005. Trace elements in river waters. p. 225–272. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, ed. by H.D. Holland y K.K. Turekian, Elsevier, Amsterdam.
- Galindo, G., M.A. Herrero, M. Flores, y J.L. Fernández Turiel, 1999. Correlación de metales trazas en aguas subterráneas en la cuenca del Río Salado, Provincia de Buenos Aires, Argentina. En A. *Tineo (Ed.), Hidrología Subterránea, II Congreso Argentino de Hidrogeología y IV Seminario Hispano Argentino sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea. Serie Correlación Geológica nº 13*, Instituto de Correlación Geológica - CONICET, Fac. Cs. Nat. e Inst. Miguel Lillo de la Univ. Nac. de Tucumán, 251-261.
- Gummow, B., C. Botha, J. Noodhuizen, y J. Heesterbeek, 2005. The public health implications of farming cattle in areas with high background concentrations of vanadium. *Prev. Veter. Med.* 72, 281-290.
- Gummow, B., 2011. Vanadium: environmental pollution and health effects. In: Nriagu, Jerome O., (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, pp. 628-636.
- Kabata Pendias, A., y H. Pendias, 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, 413 pp.
- Kronvang, B., y A.J. Bruhn, 1996. Choice of sampling strategy and estimation method for calculating nitrogen and phosphorus transport in small lowland streams. *Hydrol. Proces.* 10, 1483-1501.
- Macías Vázquez, F., Calvo de Anta, R., 2009. Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Xunta de Galicia, 299pp.
- Mirás-Avalos, J.M., R.M. Mestas-Valero, P. Sande-Fouz, y A. Paz-González, 2009. Consistency analysis of pluviometric information in Galicia (NW Spain). *Atmos. Res.* 94, 629-640.
- Pérez-Carrera, A., y A. Fernández-Cirelli, 2013. Niveles de arsénico y vanadio en aguas naturales en el Departamento de Unión, sudeste de la provincia de Córdoba, Argentina. *AUGMDOMUS* 5, 19-28.
- Rodríguez-Mercado, J.J., y M.A. Altamirano-Lozano, 2006. Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Rev. Int. Contam. Amb.* 22(4), 173-189.
- Samper J, Ll. Huguet, M.A. García Vera, y J. Ares, 1999. *Manual del usuario del programa VISUAL BALAN V.1.0: Código interactivo para la realización de balances hidrológicos y la estimación de la recarga*. Publicación Técnica de ENRESA nº 5/99. Madrid. 205.
- Samper, J., y B. Pisani, 2013. Balance hidrometeorológico e hidroquímico para el estudio de los recursos hídricos y la evolución de la calidad química del agua en pequeñas cuencas de Galicia. XI Jornadas de Estudios en la Zona no Saturada, ZNS'13. Lugo. 235-242.
- Sande Fouz, P., J.M. Mirás Avalos y E. Vidal Vázquez, 2012. Temporal oscillations of calcium, magnesium, potassium, and sodium dissolved contents in an agroforestry catchment from the Atlantic Galicia. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 43(1-2), 280-287.
- Sande Fouz, P., J.M. Mirás Avalos, E. Vidal Vázquez y A. Paz González, 2009. Phosphorus contents and loads at the outlet of an agroforestry catchment in Northwestern Spain. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 40(1), 660-671.
- Sande Fouz, P., *Transporte de sólidos en suspensión y elementos químicos asociados desde una cuenca agroforestal*, 2005. Tesis Doctoral, Universidade da Coruña, UDC. España. 420 pp.
- Schiffer, S., y K. Liber, 2017. Estimation of vanadium water quality benchmarks for the protection of aquatic life with relevance to the Athabasca Oil Sands region using species sensitivity distributions. *Environ Toxicol Chem.* 36, 3034-3044.
- Schlesinger, W. H., Klein, E. M., y A. Vengosh, 2017. Global biogeochemical cycle of vanadium, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114, E11092-E11100.
- Shiller, A.M., y E.A. Boyle, 1987. Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth Plan. Sci. Lett.* 86, 214-224.
- Shiller, A. M., 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4321-4330.
- Shoty, W., Bicalho B., Cuss C.W., Donner M.W., Grant-Weaver I., Haas-Neill S., Javed M. B., Krachler M., Noernberg T., Pelletier R., y C. Zaccone, 2017. Trace metals in the dissolved fraction (<0.45 $\mu\text{m}$ ) of the lower Athabasca River: Analytical challenges and environmental implications. *Science of the Total Environ*, 580, 660-669.
- Smit, C.E., 2012. *Environmental risk limits for vanadium in water. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive*. RIVM Letter Report 601714021/2012. National Institute for Public Health and the Environment. Ministry of Health, Welfare and Sport. Países Bajos.
- Taylor, H., 2001. *Inductively Coupled Plasm-Mass Spectrometry. Practices and Techniques*. Academic Press, USA.
- WHO (World Health Organization), 1988. *International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 61*. World Health Organization, Ginebra, Suiza.