



Facultade de Ciencias

Departamento de Ciencias da Navegación e da Terra

Área de Edafoloxía e Química Agrícola

Avaliación da calidade da auga dunha cunca agroforestal

Evaluación de la calidad del agua de una cuenca agroforestal

Evaluation of water quality of an agroforestry catchment



Sara Vázquez Rivera
Traballo de Fin de Grao

Data de defensa: 29 de xuño de 2015

Dirixido polo Dr. Marcos Lado Liñares e a Dra. Eva Vidal Vázquez

Índice:

RESUMO	1
SUMMARY	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. FACTORES QUE DETERMINAN A COMPOSICIÓN DAS AUGAS.....	3
1.2. ORIXE DOS MACRONUTRIENTES	5
2. OBXECTIVOS	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1. ZONA DE ESTUDO	7
3.2. TOMA DE MOSTRAS E ANÁLISE DAS MESMAS.....	8
3.3. ANÁLISE ESTADÍSTICA	12
4. RESULTADOS E DISCUSIÓN	13
5. CONCLUSIÓNS	21
6. CONCLUSIONS	22
7. BIBLIOGRAFÍA	23

Resumo

O obxectivo deste estudo foi analizar a variación da concentración de catións no río Valiñas, nunha cunca agroforestal con solos formados a partir de granitos e esquistos. Recolléronse un total de 887 mostras durante dez anos, no peche da cunca, despois dos eventos de precipitación. A concentración dos macronutrientes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) foi medida mediante ICP-MS. Esta variación da concentración foi comparada con datos do fluxo do río, obtidos polo modelo hidrolóxico GIS-BALAN. Os resultados mostran que o caudal do río Valiñas, está directamente relacionado coas precipitacións, e que existe unha relación estacional entre o caudal e a concentración dos catións de estudo: a concentración aumenta mentres que o caudal diminúe. As concentracións de potasio mantéñense en niveles elevados durante o verán do 2008, con valores que duplican os valores habituais; probablemente isto se deba a unha fonte de contaminación difusa, relacionada coa agricultura, pola fertilización dos campos con xurro. O parámetro que mellor describe os cambios na concentración dos catións ó longo dos dez anos de estudo é a contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total, o que indica que a gran maioría dos catións derivan da meteorización das rochas da cunca. A pesar da variación da concentración dos catións, o caudal é o parámetro principal que determina a cantidade total de catións exportados dende a cunca.

Summary

The purpose of this study was to analyze the variation of cation concentrations in the Valiñas River, in an agroforestry catchment with soils developed on granites and schists. A total number of 887 water samples were collected over a period of ten years, at the outlet of the catchment and after events of precipitation. Major cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) concentrations were measured by means of ICP-MS. The variations in concentrations were analyzed using river flow data generated by the hydrological model GIS-BALAN. The results show that the flow in the Valiñas River is directly related to the rainfall amount, and that there is a seasonal relation between flow and the concentrations of the four studied cations: concentrations increase as streamflow decreases. Potassium concentrations appeared unusually high during summer 2008, with values twice as high as those found during the other studied summers, probably resulting from a non-point pollution source related to agricultural practices involving the disposal of slurry. The parameter better describing changes in cation concentrations along the year is the contribution of aquifer flow to total flow, which indicates that most of the cations are originated from the meteorization of the rocks of the catchment. Despite the variations of cation concentrations, water flow is the main parameter that determines the total amount of cations exported from the watershed.

1. Introducción

A auga é un dos compostos químicos máis importantes para a vida, xa que case todas as funcións de nutrición e excreción nos seres vivos baséanse na auga, actuando como fonte de osíxeno tanto na fotodescomposición atmosférica como na fotosíntese das plantas verdes. A auga encóntrase en continuo movemento, e pode atoparse en tres estados: sólido, líquido e gas. En estado líquido ocupa o 72% da superficie terrestre, do cal, a maior parte, corresponde a auga salgada, que non é útil para a gran maioría das actividades humanas, polo que debe ser tratada con anterioridade, representando tan só un 0,7% a auga doce, e deste 0,7% tan só un 0,01% corresponde a auga superficial máis accesible para os seres vivos, por tanto, a auga dispoñible para a vida, representa unha porcentaxe moi baixa (Orozco Barrenetxea et al., 2003), polo que debemos manter a súa calidade.

1.1. Factores que determinan a composición das augas

A composición química das augas naturais é moi variable en función da composición da codia terrestre, que vai a ser meteorizada e erosionada, da composición dos océanos e da composición da atmosfera (Rial Rivas et al., 2007). Esta composición vai a depender en gran medida das condicións climatolóxicas, que inflúen na forma na que os distintos solutos chegan ás augas superficiais e erosivas do solo, da vida acuática e dos efectos bioxeoquímicos, como os procesos de descomposición asociados aos ciclos de vida dos animais e plantas macro e microscópicos.

Un dos principais factores ambientais que afectan á composición das augas naturais é a climatoloxía, que determina a composición e a vexetación do solo, definindo os ións que compoñen esta auga. Así, os procesos de alteración das rochas van depender en gran medida da temperatura, do réxime de precipitacións e da velocidade da auga do río, que se ve condicionada pola resistencia que opón o terreo (Catalan Lafuente & Catalan Alonso, 1987). Por exemplo, cando a auga circula a certa profundidade aumenta a súa temperatura, o que provoca unha maior solubilidade dos distintos compoñentes das rochas (Rial Rivas et al., 2007).

Outro factor que inflúe sobre a composición das augas é a xeoloxía da cunca pola que esta circula, que está determinada pola pureza e tamaño dos cristais dos

minerais, así como, a textura e porosidade das rochas, a estrutura rexional e o grado de fisuración (Rial Rivas et al., 2007).

Hoxe en día, un dos factores máis importantes que determina a composición química das augas é a actividade antrópica, xa que o ser humano aporta constantemente solutos procedentes das súas actividades. Ó mesmo tempo, a transformación de masas forestais en terreos de cultivo, leva consigo un cambio na ecoloxía do terreo, e ó intensificarse o cultivo aumentase a adición de nutrientes por parte do home, alterando a composición das augas próximas. De igual forma, unha pavimentación do terreo altera a circulación das augas, e por tanto, o transporte dos solutos (Rial Rivas et al., 2007).

De xeito xeral, as actividades agrícolas e gandeiras actúan en maior ou menor medida como un factor que provoca a contaminación das augas. A meirande parte dos produtos que se empregan na agricultura (fertilizantes, pesticidas, herbicidas, etc.) aplícanse sobre os cultivos e o solo podendo quedar retidos neste ou pasar ás augas. Como consecuencia do arrastre dos nutrientes subministrados en exceso e, polo tanto, non asimilados polas plantas, incrementanse os niveis basais de diferentes elementos e de sedimentos nas augas continentais superficiais e subterráneas (Sande Fouz, 2002).

Por outra banda, as fontes de contaminación que afectan á calidade das augas pódense dividir en dous tipos principais: as fontes puntuais e as fontes non puntuais ou difusas. As cargas contaminantes de orixe puntual son facilmente visibles, facilmente monitorizables, causan impactos significativos e poden ser combatidas directamente con medidas tecnolóxicas ou reguladoras. Os afluentes dos centros de poboación e das grandes industrias entran dentro desta categoría. Pola contra, as cargas procedentes da agricultura, a gandería, as comunidades rurais, e incluso de pequenas unidades industriais, carecen xeralmente de puntos definidos ou identificables de descarga polo que entran no sistema en pequenas cantidades a través dun elevado número de puntos. O termo difusa, ou non puntual, fai referencia esencialmente á característica da descarga destes contaminantes, que a fai difícil de observar, monitorizar ou controlar. Nos últimos anos, co aumento do uso de fertilizantes químicos, pesticidas e outros produtos agrícolas e o aumento das cantidades de nutrientes e pesticidas atopadas nas augas de escorrentía de zonas agrícolas préstase maior atención ós estudos de contaminación difusa.

1.2. Orixe dos macronutrientes

A concentración de calcio (Ca^{2+}) varía moito no transcurso dun río. Procede da disolución de sulfatos e silicatos ou de calizas, margas e dolomitas, por acción do CO_2 disolto na auga, aumentando nos terreos xesíferos de acordo co grao de mineralización das augas. Ó mesmo tempo, este macronutriente pode proceder dos vertidos industriais, do tratamento de augas residuais, e incluso da intrusión salina, que aumenta ademais a concentración de magnesio e sodio.

A principal fonte de magnesio (Mg^{2+}) das augas naturais son as rochas ferromagnesianas que son erosionadas pola acción da auga, e en menor medida de rochas carbonatadas (Chapman, 1992). Este macronutriente tamén se encontra en moitos compostos organometálicos e na materia orgánica.

O Ca^{2+} xunto o Mg^{2+} determinan a dureza da auga, así, aquelas augas que son máis duras, cunha maior concentración de calcio e magnesio, presentan uns límites ambientais de captación de metais maiores que as augas brandas.

As variacións na concentración de sodio (Na^+) nas augas superficiais dependen das condicións xeolóxicas locais, dos vertidos de augas residuais e efluentes industriais e do uso de sales nas autoestradas para evitar a formación de xeo, que son arrastradas por escorrentía ata os ríos (Chapman, 1992); ademais de derivar da intrusión salina (Díaz-Fierros Viqueira, 1997) nas zonas da cunca que se encontran próximas o mar.

A principal fonte de potasio (K^+) dos ríos son os feldespatos potásicos, pero estas rochas son moi resistentes á erosión, por iso, estes catións se encontran en concentracións moi baixas nas augas superficiais, pero hai casos onde aumentan moito estas concentracións, debido a escorrentía dende as terras agrícolas ou debido ós vertidos industriais, posto que as sales de potasio son moi utilizadas na elaboración de abonos e na industria (Chapman, 1992).

2. Obxectivos

O principal obxectivo deste traballo é o de estudar a variabilidade das concentracións de catro macronutrientes catiónicos nunha cunca agroforestal ó longo de dez anos; ademais de relacionar as concentracións dos catións coas variacións do caudal do río e coa contribución das distintas compoñentes do fluxo ó caudal total. Desta forma, preténdese determinar a causa do aumento ou diminución das concentracións dos catións e o seu impacto na calidade destas augas.

3. Material e métodos

3.1. Zona de estudo

Este estudo céntrase no río Valiñas, localizado na provincia de A Coruña, un afluente do río Mero co que conflúe a unha cota inferior aos 10 m sobre o nivel do mar. Ó sur deste río localízanse as cotas mais elevadas da cunca, no monte Xalo, cunha altitude de 527 m; ó norte están os montes da Zapateira, ó oeste o coto de Bregua, e ó suroeste o coto de Santa Leocadia (Samper & Pisani, 2011). Esta cunca ten unha extensión de 34 km², cun curso principal de 12 km de lonxitude, dedicado o 45% desta área a monte e o 55% restante ó cultivo (o 35% son policultivos en rotación e o 20% é utilizado como pradería) (Sande Fouz, 2002). A localización e os límites da cunca móstranse na figura 1.

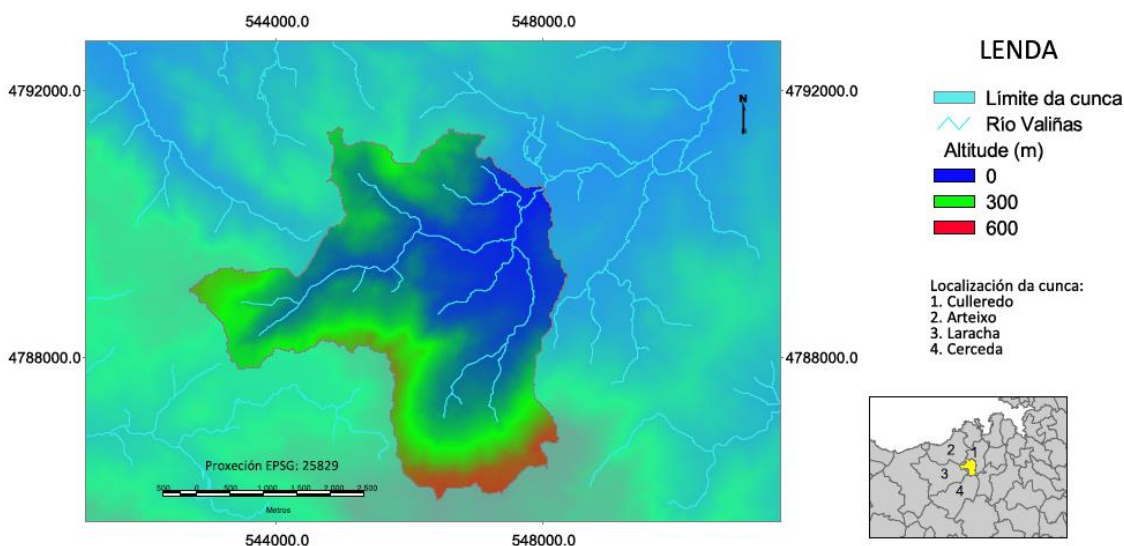


Figura 1. Localización e límites da cunca.

Esta cunca está localizada sobre materiais predominantemente graníticos, cunha zona de alteración superficial non uniforme, na que proliferan as captacións de augas subterráneas, cunha profundidade entre os 10 e os 20 metros (Samper & Pisani, 2011), formada no oeste por un macizo granodiorítico, e no este por esquistos e grauvacas da Serie de Órdenes (Figura 2). Nas granodioritas, que ocupan a maior parte da cunca, distínguense unha granodiorita precoz e unha granodiorita tardía emprazada na anterior (Figura 2) (Galán Arias et al., 1981). Os solos típicos da cunca presentan un horizonte mineral superior de 20-40 cm de profundidade cun alto contido en materia orgánica.

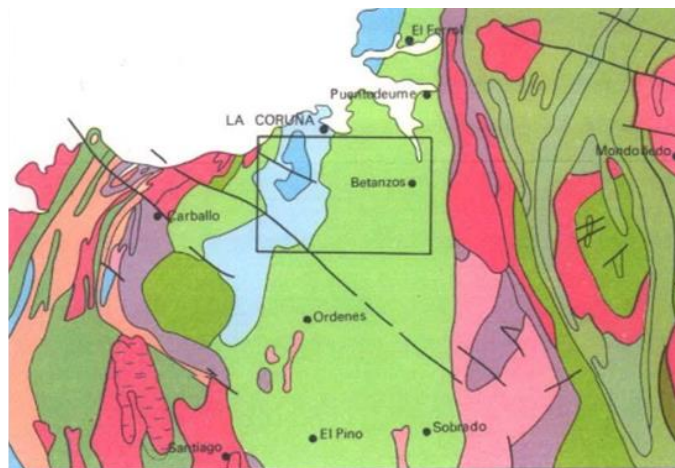


Figura 2. Composición litolóxica da zona de estudo. (Galán Arias et al., 1981).

3.2. Toma de mostras e análise das mesmas

Para a realización deste traballo tomáronse un total de 887 mostras, entre o ano 2003 e finais do 2012, no peche da cunca do río, no límite entre os Concellos de Culleredo e Cambre (figura 3). As mostras de auga non foron colectadas en intervalos regulares de tempo, senón que a mostraxe fíxose de forma descontinua, dependendo do réxime de precipitacións. Ditas mostras foron recollidas en botellas de PET (Tereftaleno de PoliEtileno), xa que estes recipientes non permiten a difusión de gases. Antes da toma de mostras, as botellas laváronse con auga destilada, e en aqueles casos en que as mostras anteriores contiñan moitos sedimentos, deixáronse en ácido nítrico 4M durante 24h, e unha vez transcorrido este tempo laváronse con auga destilada. Durante a mostraxe, as botellas enxugáronse tres veces coa auga do

río que se quería mostrar antes de proceder á recollida dun volume de 500 cm³ de auga.



Figura 3. Vistas da área onde se tomaron as mostras; superior: estación seca, inferior: estación chuviosa.

Posteriormente, as mostras foron transportadas ó laboratorio, onde se conservaron a unha temperatura de 4°C antes das análises (Rodier, 1981), con vistas a reducir a posible actividade biolóxica de bacterias e algas típicas destas augas que poden levar á perda de determinados compoñentes e á aparición de produtos

metabólicos, que provocarían variacións nas concentracións típicas dos elementos que se queren estudar.

Xa no laboratorio, estas mostras de auga filtráronse a través dun filtro Whatman de 45µm, para eliminar os posibles sólidos presentes. A continuación, mediuse a concentración dos distintos catións por Espectrometría de Masas con Fonte de Plasma de Acoplamento Inducido (ICP-MS) nos Servizos de Apoio a Investigación (SAI) da Universidade da Coruña. Este estudo centrouse na variación de concentración de catro macronutrientes catiónicos: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ .

A espectrometría Q-ICP-MS é unha técnica espectroscópica multielemental que permite coñecer de forma precisa as concentracións da maioría dos elementos do sistema periódico nun amplo intervalo de concentracións, chegando a niveis de traza e ultratrazo (Parsons & Barbosa, 2007). A mostra líquida, é transformada nun gas mediante nebulización pneumática, e posteriormente é ionizada. A continuación faise interactuar cunha corrente de gas, xeralmente Argón, a presión atmosférica. Os ións pasan a un analizador de masas de sector cuadrupolar, que é un espectrómetro que permite separar os distintos elementos en función da súa relación carga/masa e traballa baixo un alto vacío. O detector, que é un multiplicador de electróns do tipo “channelton” ten unha gran sensibilidade, combinando o conteo de pulsos co conteo a través de métodos analóxicos (Sande Fouz, 2002). Neste estudio, o equipo empregado foi un ICP-MS modelo Thermo X-serie 2. (*Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS*, 2008).

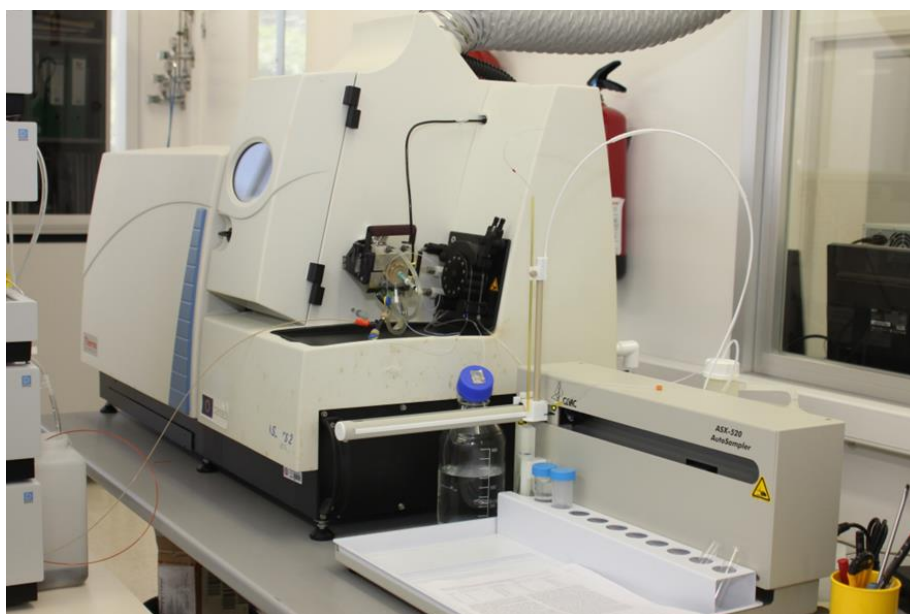


Figura 4. ICP-MS cuadrupolar Thermo X-serie 2 con cromatógrafo de alta resolución (HPLC). Fonte: páxina web dos Servizos de Apoio á Investigación da UDC.

Os valores do caudal do río durante o período de estudo, medido en m³/s, foron estimados mediante o modelo hidrolóxico GIS-BALAN (Samper et al., 2005; Samper et al., 2007), que avalía os compoñentes hidrolóxicos de forma secuencial e realiza balances diarios de auga mediante unha ecuación do balance hidrolóxico no solo, na zona non saturada e no acuífero, avaliando tres compoñentes (a escorrentía, o fluxo hipodérmico e o fluxo subterráneo). O GIS-BALAN precisa información dos límites da subcunca, da rede de drenaxe, parámetros xeomorfolóxicos do lugar de estudo e os tipos e usos do solo, para obter series de valores medios para cada subcunca, establecendo a conectividade entre elas e calculando a acumulación de fluxo para cada unha (Samper et al., 2005). Esta información é obtida dun Modelo de Elevación Dixital da zona de estudo, e do Sistema de Información Xeográfica (SIG). Na táboa 1 indícanse os distintos parámetros que se obteñen do SIG necesarios para realizar o balance hidrolóxico mediante este modelo.

Táboa 1. Principais parámetros de GIS-BALAN obtidos do SIG (Samper et al., 2005).

<i>Tipo de información</i>	<i>Datos e parámetros de entrada do modelo</i>
Xeográfica	Latitude.
Hidrometeorolóxica	Precipitación e temperatura diarias e, opcionalmente, horas de sol, humidade relativa e velocidade do vento.
Solo	Espesor, porosidade, capacidade de campo e condutividade hidráulica vertical (obtidos de mapas xeolóxicos e do solo).
Vexetación e rega	Tipos de vexetación e cultivos e dotacións de rega.
Intercepción	Tipo de vexetación e altura media da planta.
Escorrentía	Parámetros de Horton ou número de curva do SCS para cada subcunca (estimado a partir do MDE e mapas do solo).
Zona non saturada	Condutividade hidráulica, coeficientes de esgotamento de interfluxo e percolación (estimados a partir de mapas xeolóxicos).
Acuífero	Coeficientes de esgotamento e almacenamento e transmisividade (obtidos da combinación de información hidroxeolóxica e de aforamento).

Este modelo foi calibrado para a cunca de estudo utilizando os datos de caudais medidos entre os anos hidrolóxicos 92/93 e 97/98 medidos na estación de aforamento que está localizada na saída da cunca. Tras esta primeira calibración realizouse outra, engadindo ós datos de caudais os niveis medidos nun piezómetro situado dentro da cunca. O axuste final obtido pódese considerar excelente tanto para niveis freáticos como para os caudais, xa que os valores estimados mediante este programa son moi similares ós valores medidos.

3.3. Análise estadística

Para estudar o grao de relación que existe entre os catro catións utilizouse o coeficiente de correlación de Pearson que mide a relación lineal que existe entre dúas variables cuantitativas. Este coeficiente representase coa letra “r” e varía entre -1 e 1. Valores de $r=1$ indícanos que existe unha relación lineal positiva perfecta, é dicir, o aumento dunha variable implica o aumento da outra; sen embargo, se este coeficiente é igual a -1, estas variables presentan unha correlación negativa perfecta, isto indícanos que cando unha aumenta a outra diminúe á mesma velocidade. Nembargantes, cando $r=0$, as dúas variables de estudo non están relacionadas entre sí, por tanto, o aumento ou diminución dunha variable non implica o aumento ou diminución da outra (Navidi, 2006).

4. Resultados e discusión

Na Figura 5 obsérvase o caudal e a precipitación mensuais medidos na cunca durante os dez anos de estudo, oscilando os valores de caudal (Q) entre os 0,26 m³/s no mes de agosto de 2005 e un máximo de 40,82 m³/s no mes de xaneiro de 2003, presentando unha relación positiva co réxime de precipitación, que se repite ó longo dos anos, seguindo un patrón estacional. Nas estacións mais chuviosas, que se corresponden ó outono e inverno, aumenta o caudal, chegando a acadar valores máximos en decembro, mentres que na primavera e no verán, hai un menor aporte de auga a través das precipitacións e por tanto descende o caudal do río, acadando os valores mínimos. Sen embargo, no ano 2007, as precipitacións non aumentaron de forma significativa ata finais de decembro, e como consecuencia, o caudal non alcanzou uns valores representativos ata marzo do 2008, sendo por tanto un ano hidrolóxico seco. A pesar desta relación directa, o caudal non aumentou ó mesmo ritmo que as precipitacións: os picos de caudal tiveron lugar aproximadamente un mes despois dos picos de precipitación, posto que o caudal depende de tres fluxos de auga que derivan da precipitación, que son a escorrentía, o fluxo hipodérmico e o fluxo subterráneo. A escorrentía representa o fluxo de auga a través da superficie do solo, o fluxo hipodérmico é aquela auga que transcorre polo sistema poroso e o fluxo subterráneo é aquel fluxo de auga que discorre a través dos acuíferos. Estas tres compoñentes presentan diferentes velocidades, sendo a escorrentía a máis rápida, seguida do fluxo hipodérmico e do fluxo subterráneo.

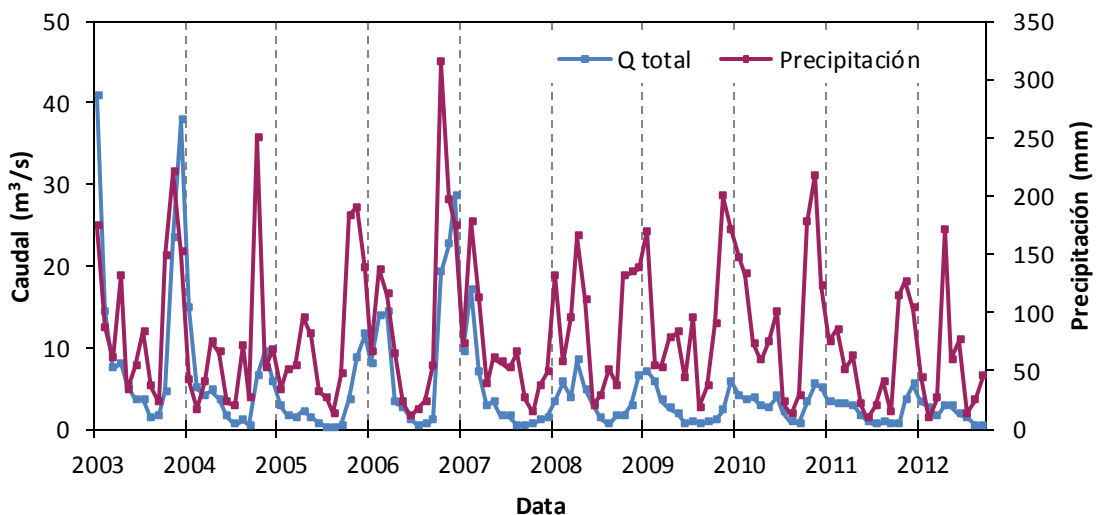


Figura 5. Caudal e precipitación mensuais ó longo dos 10 anos de estudo.

Durante os dez anos de estudo observouse unha relación negativa entre os caudais e as concentracións de calcio (Ca²⁺) na cunca (Figura 6): cando o caudal do

río aumenta a concentración de Ca^{2+} diminúe. Os valores mínimos de Ca^{2+} roldan os 5mg/l chegando a acadar os 2,53 mg/l no mes de xullo de 2011, e os valores máximos están entre os 10 e os 15 mg/l durante os meses de setembro e outubro, acadando de forma puntual os 18mg/l no ano 2008 ou os 20,70 mg/l no ano 2003.

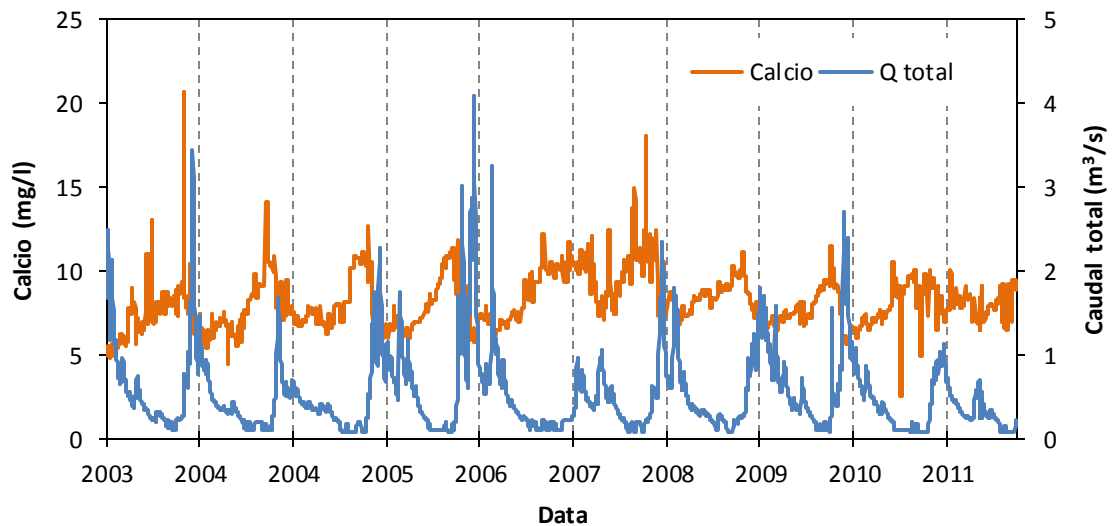


Figura 6. Relación entre a concentración de Ca^{2+} e o caudal dende xaneiro do 2003 ata setembro do 2012.

A concentración de calcio acada os niveis mínimos entre novembro e decembro, manténdose en concentracións baixas ata marzo, cando comeza a aumentar ata alcanzar os niveis máximos de concentración en setembro e outubro. A continuación volve diminuír para comezar de novo o ciclo. Entre o ano 2007 e 2008 este ciclo sufriu unha variación, posto que durante o 2007 non se acadaron os niveis mínimos deste elemento en novembro e decembro como é habitual, senón que estes mantivéronse en concentracións elevadas ata marzo do 2008, atinxindo o mínimo en abril, pero con valores moi por enriba do habitual (7,1 mg/l), aumentando novamente en maio, e continuando co ciclo típico. Por tanto, o ano 2008, corresponde a un ano hidrolóxico atípico onde os niveis de calcio mantivéronse nunhas concentracións bastante elevadas durante todo o ano, polo que se pode chegar a pensar que isto se debe a escaseza de auga, xa que se corresponde, cun ano hidrolóxico seco.

Na Figura 7 represéntase a variación da concentración de magnesio (Mg^{2+}) en comparación co caudal o longo dos dez anos de estudo. Da mesma forma que no calcio, as concentracións maiores acadáronse durante os meses de setembro e outubro con valores de ata 6 mg/l e os valores mínimos entre novembro e abril con niveis que baixan ata os 2,4 mg/l. Igual que ocorre co calcio no ano hidrolóxico 2007-2008, produciuse unha subida dos niveis de concentración ata os 7,3 mg/l que

supoñen un aumento de 1 mg/l +/- 0,2 mg/l con respecto ós niveis acadados durante o resto dos anos de estudo. Ó mesmo tempo, os valores mínimos de concentración só se producen durante o mes de abril, aumentando novamente a finais deste.

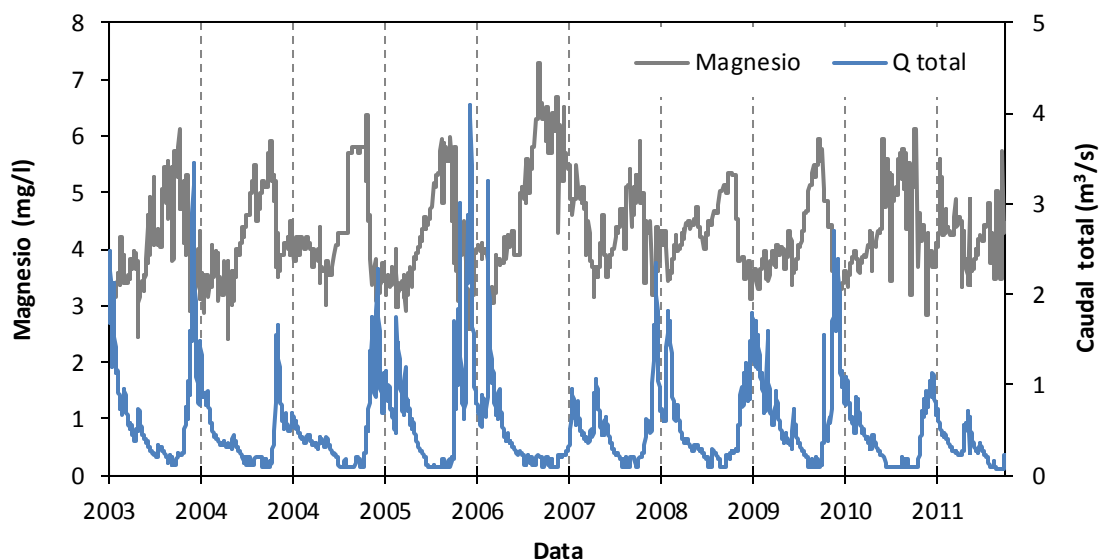


Figura 7. Relación entre a concentración de Mg^{2+} e o caudal dende xaneiro do 2003 ata setembro do 2012.

A concentración de potasio (K^+) roldou os 1,5-2 mg/l de mínima en inverno e primavera e aumenta ata os 4 mg/l e incluso os 6 mg/l en verán e outono (Figura 8). Igual que ocorre co resto de macronutrientes estudados, no ano hidrolóxico 2007-2008 non se acadan as concentracións mínimas ata abril. Neste caso, tamén se observa un aumento moi pronunciado da concentración de potasio en agosto do 2008, multiplicándose os valores típicos deste catión por dous, e chegando a acadar os 14 mg/l. Sen embargo, esta subida brusca da concentración non se corresponde cunha baixada acentuada do caudal, e por tanto, non parece estar relacionada de forma directa con este. Por mor disto, é moi probable que esta subida brusca da concentración se deba a un aporte indirecto das actividades agrícolas, debido a fertilización dos campos con produtos moi ricos en potasio, como é o xurro, actividade moi típica nesta zona, que pode chegar ata o río a través do fluxo de auga aumentando a concentración deste catión. De igual forma, en xullo do 2011 os niveis de potasio tamén sufriron grandes flutuacións ó longo do ano chegando ós 0,45 mg/l de mínima durante o verán.

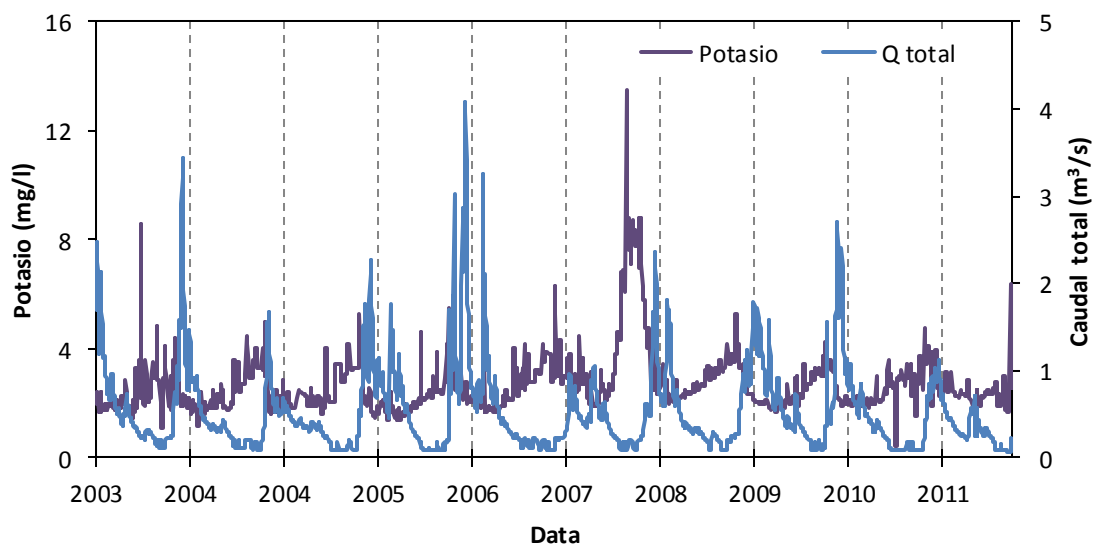


Figura 8. Relación entre a concentración de K^+ e o caudal dende xaneiro do 2003 ata setembro do 2012.

As concentracións de sodio (Figura 9) oscilan entre os 9 e os 27 mg/l. Os valores mínimos lógranse entre novembro e abril, acadando os valores máximos a finais do verán, principios do outono, que corresponde coa época do ano onde baixa o nivel do caudal do río debido as baixas precipitacións que caracterizan esta estación. Ó igual que ocorre co resto de catións, entre o ano 2007 e 2008, non se produce unha baixada moi pronunciada da concentración, como tende a ocorrer no resto de anos a estudar, baixando de forma brusca a principios do mes de abril e subindo novamente a finais deste mesmo mes.

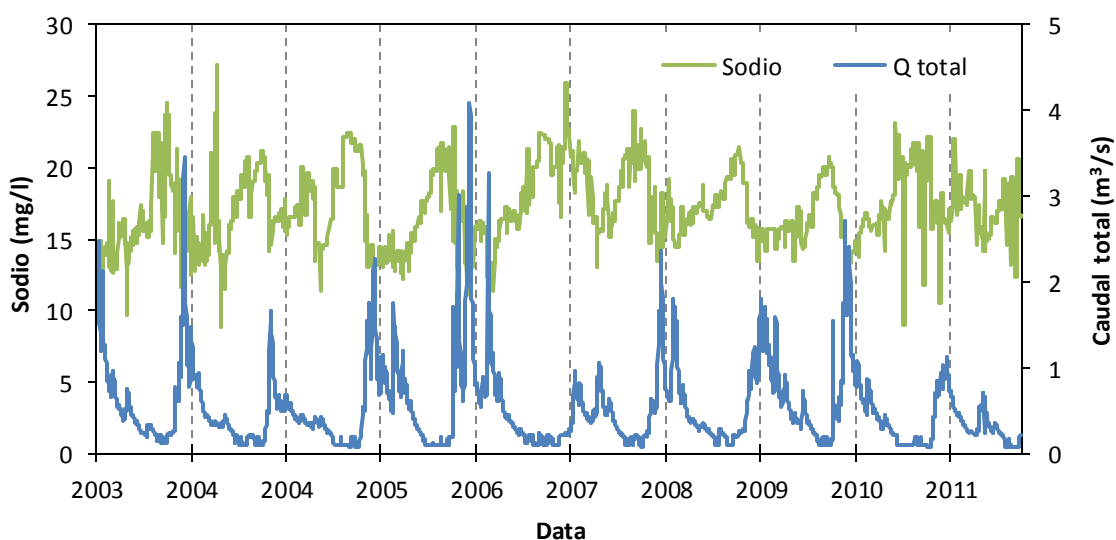


Figura 9. Relación entre a concentración de Na^+ e o caudal dende xaneiro do 2002 ata setembro do 2012.

Táboa 2. Correlacións entre as concentracións dos catións de estudo

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Ca ²⁺	1	0,77**	0,66**	0,74**
Mg ²⁺		1	0,46**	0,91**
K ⁺			1	0,47**
Na ⁺				1

n=887 **significativo para p=0,01.

Como se mostra na táboa 2, o potasio presenta unha correlación significativa co resto de catións analizados aínda que os valores de r son os máis baixos . Por outra banda, o calcio, magnesio e sodio, presentan unha maior correlación entre eles, sendo a máis elevada a existente entre o Mg²⁺ e o Na⁺, cun valor de r de 0,91. Isto quere dicir, que as variacións nas súas concentracións seguen padróns similares, e aumentan e diminúen case á mesma velocidade.

Se comparamos nas figuras 6, 7, 8 e 9 os valores de concentración dos catións co caudal diario e as precipitacións (Figura 5), pódese ver que na segunda metade do 2007 as concentracións altas dos catións correspóndense cun ano seco, onde as precipitacións foron moi escasas (Figura 5) e, por tanto, o caudal do río baixo. As concentracións dos catións aumentan durante as estacións secas e diminúen durante o outono-inverno, que se corresponde coas épocas de choivas, seguindo un patrón similar en ámbolos casos que se relaciona co caudal do río.

Hai que salientar que o aumento das concentracións dende finais do inverno ata comezos do outono produciuse de forma máis gradual que a diminución do caudal do río, polo que parece que o comportamento dos catións non só depende das variacións do caudal do río senón que é máis complexo. Como se mencionou anteriormente, o caudal do río sepárase en tres compoñentes que contribúen o fluxo da auga dentro da conca: a escorrentía, o fluxo hipodérmico e o fluxo subterráneo. Na estimación do caudal do río a través do modelo GIS-BALAN podemos obter a contribución de cada compoñente ó fluxo total do río (Figura 10), e pode apreciarse que a contribución da escorrentía ó caudal é moi baixa xa que ten lugar en moi poucas ocasións. Por tanto, o caudal vaise a ver influenciado principalmente polo fluxo hipodérmico e polo fluxo subterráneo.

O fluxo hipodérmico sofre grandes fluctuacións ó longo dun ano hidrolóxico, acadando valores altos de 4 m³/s durante a tempada de precipitacións abundantes, e sendo nulo durante o verán (Figura 10) onde as precipitacións son escasas. Sen embargo, as variacións no fluxo subterráneo son menos acentuadas, manténdose entre uns límites mais estables, os 0,08 m³/s de mínima e os 0,13 m³/s de máxima. Así, durante o outono, inflúe menos que o fluxo hipodérmico sobre o caudal, pero durante o verán, onde o fluxo hipodérmico é escaso, a contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total é maior. En vista destes padróns, pode ser que a relación entre ambos tipos de fluxo determine o comportamento da concentración dos catións durante as estacións secas, e non o caudal total.

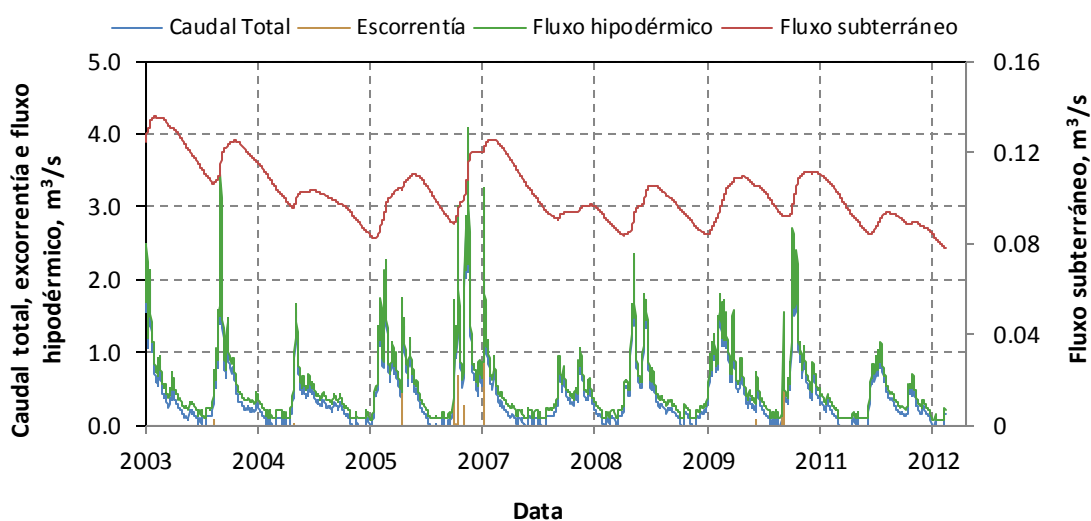


Figura 10. Representación da variación das tres compoñentes de fluxo respecto ó caudal ó longo dos 10 anos de estudo.

Durante as estacións secas a concentración de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺ aumentan, mentres que o fluxo hipodérmico diminúe, e por tanto, o fluxo subterráneo presenta un maior aporte ó caudal total do río (Figuras 11, 12, 13 e 14), xa que se mantén nuns valores máis estables ó longo do período de estudo. Así, a concentración destes catións, está relacionada de forma directa coa contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total, polo que este fluxo vai a ser o que determina a concentración dos catións presentes no río.

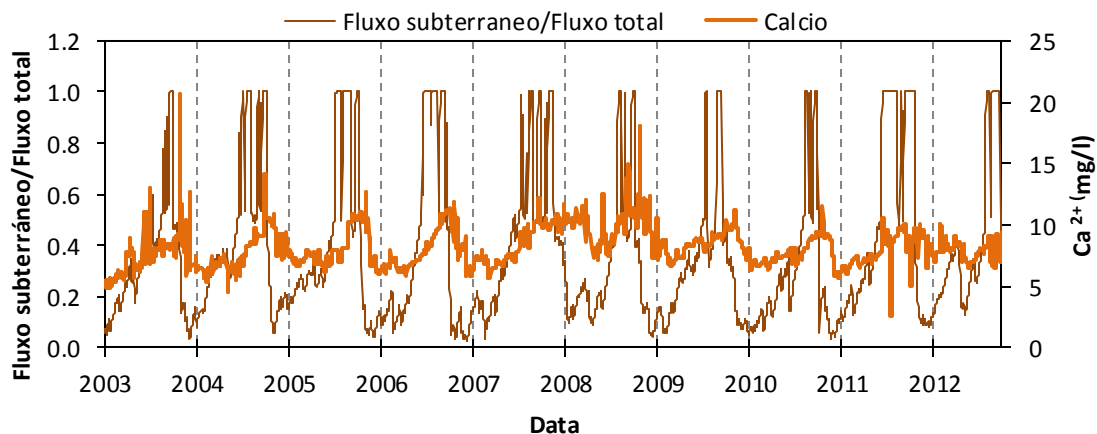


Figura 11. Concentración de Ca^{2+} en relación coa contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total dende xaneiro do 2002 ata setembro do 2012.

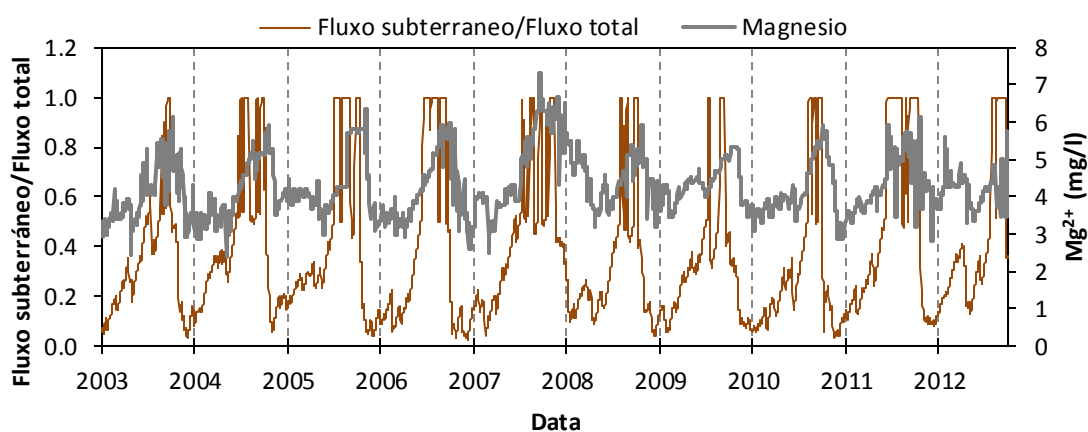


Figura 12. Concentración de Mg^{2+} en relación coa contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total dende xaneiro do 2002 ata setembro do 2012.

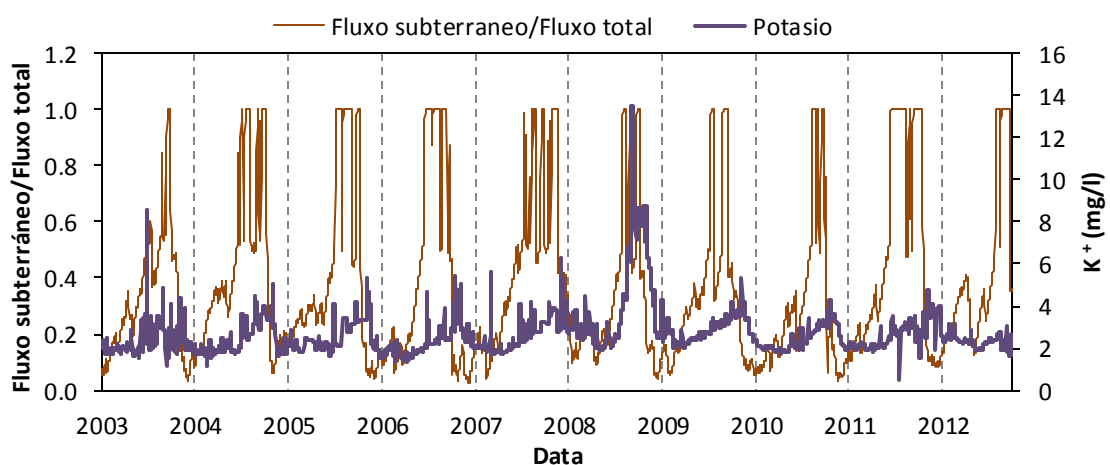


Figura 13. Concentración de K^+ en relación coa contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total dende xaneiro do 2002 ata setembro do 2012.

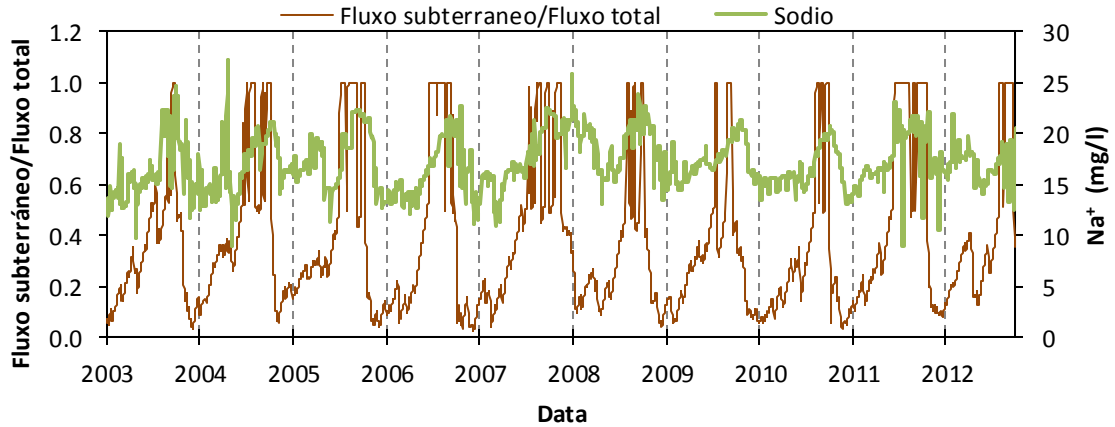


Figura 14. Concentración de Na^+ en relación coa contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total dende xaneiro do 2002 ata setembro do 2012.

Na figura 15 represéntase a relación que existe entre a concentración dos catións en función do caudal rexistrado no lugar de recollida da mostra. Vese que existe unha boa relación lineal entre ambos parámetros e só se aprecia unha maior dispersión nalgúns datos do potasio, o que indica que a concentración deste non depende soamente do caudal do río, senón que nalgúns ocasións prodúcese aportes externos. A pesar disto, o caudal representa o parámetro principal que determina a concentración dos macronutrientes presentes na cunca de estudo.

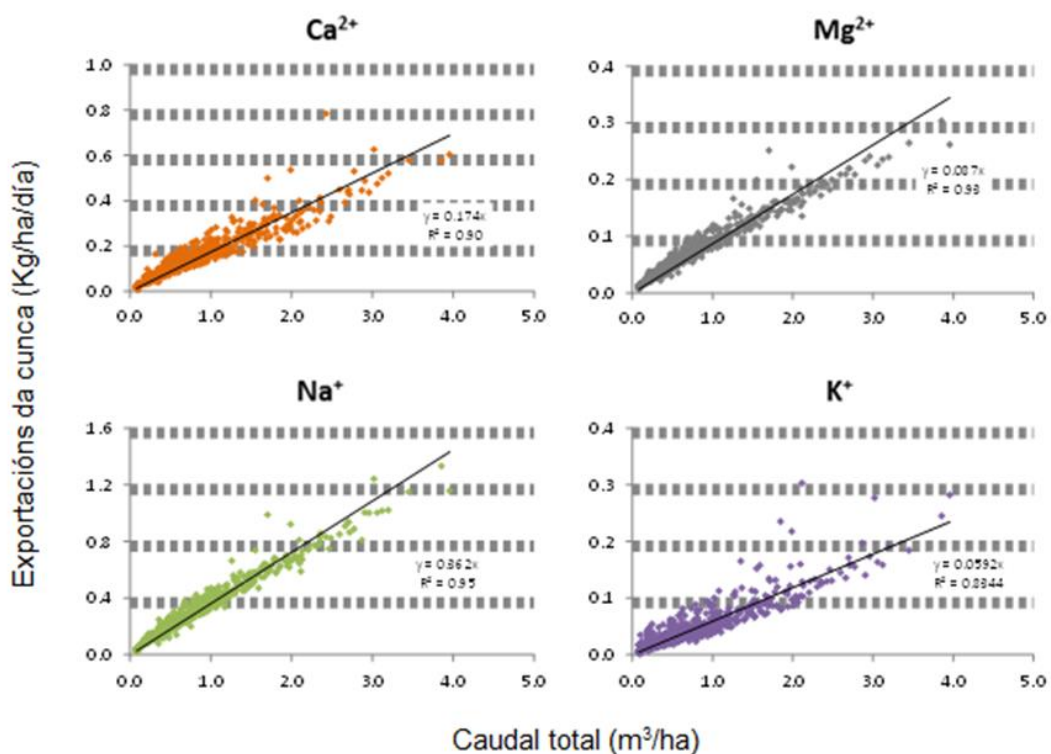


Figura 15. Relación lineal entre os macronutrientes catiónicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) e o caudal.

5. Conclusións

- 1 O caudal do río Valiñas está directamente relacionado coas precipitacións. Durante o outono e inverno danse as maiores precipitacións, e como consecuencia aumenta o caudal do río, mentres que na primavera-verán descenden as precipitacións e por tanto tamén descende o caudal.
- 2 Existe unha relación estacional entre o caudal e a concentración dos catro macronutrientes de estudo: ó aumentar o caudal diminúe a concentración dos catións. Dende novembro ata marzo, onde aumenta o caudal do río, acádanse os niveis mínimos de concentración dos catro catións de estudo, e durante os meses de setembro e outubro, onde o caudal do río se encontra nos seus niveis máis baixos, atínxense os niveis máximos de concentración. A excepción é o ano hidrolóxico 2007-2008, no que as precipitacións foron escasas e debido a isto o caudal do río mantívose en niveis baixos ata marzo do 2008. Como consecuencia, a concentración dos catro catións de estudo mantívose elevada durante o inverno.
- 3 No caso do potasio, no verán do ano 2008 produciuse un aumento moi pronunciado da concentración, duplicando os niveis máximos habituais. Isto puido ser debido a un evento de contaminación difusa producido por un aporte indirecto de xurro utilizado nas actividades agrícolas. De igual forma, os niveis deste catión no ano 2011 tamén sofren grandes fluctuacións.
- 4 O parámetro que mellor describe a variación das concentración dos catións ó longo do ano é a contribución do fluxo subterráneo ó fluxo total. Isto indica que a maior parte dos catións teñen a súa orixe na meteorización das rochas da cunca.
- 5 A pesares das variacións das concentracións, o caudal é o parámetro principal que determina a cantidade total dos catións exportados da cunca.

6. Conclusions

- 1 The flow in the Valiñas River is directly related to the rainfall amount. The highest rainfall amounts occur in autumn-winter, and therefore water flow increases, while the decrease of rainfall in spring-summer leads to a lower volume of water in the river.
- 2 There is a seasonal relation between flow and the concentrations of the four studied cations: the concentrations increase as streamflow decreases. From November to March, when river flow increases, the values of cation concentrations are the lowest, while in September-October, when river flow is the lowest, the cation concentrations show the highest values. The hydrological year 2007-08 is an exception to this trend, since rainfall was low and as a consequence water flow was low until March 2008. For this reason, cation concentrations remained unusually high during winter.
- 3 Potassium concentrations appeared unusually high during summer 2008, with values twice as high as the rest of the summers. This behavior could be the result of a non-point pollution due to the use of slurry as fertilizer in agricultural fields of the watershed. Similarly, this cation shows fluctuations in its concentrations during 2011.
- 4 The parameter better describing changes in cation concentrations along the year is the contribution of aquifer flow to total flow, which indicates that most of the cations are originated from the meteorization of the rocks of the watershed.
- 5 Despite the variations of cation concentrations, water flow is the main parameter that determines the total amount of cations exported from the watershed.

7. Bibliografía

- Catalan Lafuente, J. & Catalan Alonso, J. M. (1987). *Ríos. Caracterización y calidad de sus aguas*, 2ª ed. Dihidrox, Madrid, 264.
- Chapman, D. (1992). *Water quality assessments. A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. Chapman & Hall, Gran Bretaña, Cambridge, 585.
- Díaz-Fierros Viqueira, F. (1997). Las Aguas Superficiales. *Reflexiones sobre el medio ambiente en Galicia: 253-273*
- Galán Arias, J., Aldaya Valverde, F., & Ruiz Arias, F. (1981). *Magna. Mapa geológico de España 1:50.000. Betanzos. Hoja N° 45*. España: Ministerio de Industria y Energía. Disponible en: <http://info.igme.es/>
- Navidi, W. (2006). *Estadística para ingenieros y científicos*. McGraw-Hill, México, 868.
- Orozco Barrenetxea, C., Pérez Serrano, A., González Delgado, M. N., Rodríguez Vidal, F. J., & Alfayate Blanco, J. M. (2003). *Contaminación ambiental: una visión desde la química*. Thomson, Madrid, 678.
- Parsons, P. J., & Barbosa, F. (2007). Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **62** (9): 992–1003.
- Rial Rivas, M. E., Díaz-Fierros Viqueira, F., & Álvarez Enjo, M. A. (2007). *Investigación dos procesos que regulan o caudal e a calidade das augas na bacía do río Anllóns*. Tese de doutoramento. Universidade de Santiago de Compostela, 482.
- Rodier, J. (1981). *Análisis de las aguas. Aguas naturales, aguas residuales y agua de mar*, 2ª ed. Omega, Barcelona, 1059.
- Samper, J., García Vera, M. A., Pisani, B., Alvares, D., Varela, A., & Losada, J. A. (2005). Modelos hidrológicos y sistemas de información geográfica para la estimación de los recursos hídricos: aplicación de gis-balan a varias cuencas españolas. *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo 7*: 269-274.

Samper, J., & Pisani, B. (2011). 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. *Estudios de la Zona no Saturada del suelo* **11**: 235-242.

Samper, J., Pisani, B., Alvares, D., & García, M. (2007). Gis-Balan: Un Modelo Hidrológico Semi-Distribuido Acoplado a un Sistema de Información Geográfica para la Estimación de los Recursos Hídricos. *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo* **8**: 341–346.

Sande Fouz, P. (2002). *Estudio del contenido en fósforo y sólidos en suspensión de aguas superficiales en pequeñas cuencas*. Tese de Licenciatura. Universidade da Coruña, 148.

Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS. Embrace all elements, (2008) 1ª edición. User Manual. Thermo Fisher Scientific, Bremen.

<https://www.sai.udc.es/gl/unidades/UEPM/equipamiento>. Último acceso: 10/06/2015.

