

**TIPIFICACIÓN DE PATRONES ESPACIO-TEMPORALES
Y EN RELACIÓN CON LAS CRECIDAS DE NO_3^- ,
SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN Y SALES DISUELTAS EN LA CUENCA
DEL RÍO FLUMEN (HUESCA)**

Nadia DARWICHE-CRIADO¹
Francisco A. COMÍN¹

RESUMEN.— Durante las crecidas de los ríos se producen cambios en las concentraciones de los contaminantes que influyen en la calidad de las aguas superficiales. Desde febrero de 2010 hasta octubre de 2012 se recogieron muestras de agua durante doce crecidas que tuvieron lugar en la zona sur de la cuenca del río Flumen para tipificar las variaciones de compuestos disueltos y sólidos en suspensión. Mediante la comparación de estos análisis con datos de muestras adicionales recogidas en temporada de regadío y de no regadío, así como del compendio de datos hidrometeorológicos y el estudio de los bucles de histéresis, se obtuvo una visión global sobre los mecanismos que afectan a la trayectoria y el transporte de nitratos (NO_3^-), sólidos en suspensión (TSS) y sales disueltas. Los resultados obtenidos indicaron cambios en la calidad del agua en función de los usos del suelo y de las variaciones estacionales y eventuales relacionadas con los episodios de crecida.

ABSTRACT.— During river floods, changes in the pollutants concentrations take place that influence the surface water quality. From February 2010 to October 2012, water samples from 12 floods that occurred in the southern part of the Flumen River basin were collected to characterize the relationships between dissolved compounds and suspended solids and water discharge.

¹ Instituto Pirenaico de Ecología (IPE-CSIC). Avda. de Nuestra Señora de la Victoria, s/n. E-22700 JACA / Avda. de Montañana, 1005. E-50192 ZARAGOZA. darwiche@ipe.csic.es, comin@ipe.csic.es

By comparing these analyses with the collection of additional samples during irrigation and non-irrigation season, the compendium of hydrometeorological data and the study of hysteresis loops, an overview of the mechanisms that affect the trends and transport of nitrates (NO_3^-), suspended solids (TSS) and dissolved salts was obtained. Results showed changes in water quality based on land use and seasonal and eventual variations in relation to flood events.

KEY WORDS.— Flood events, hysteresis, pollutants transport, land use, Flumen River basin (Aragón, Spain).

INTRODUCCIÓN

El uso sostenible de los recursos naturales, uno de los objetivos del desarrollo de toda sociedad y particularmente deseable en territorios socio-económicamente avanzados, requiere la mejora continuada de los usos de los recursos y de la calidad de los retornos obtenidos de su utilización. Las actividades humanas son un factor importante que influye sobre la calidad del agua superficial y subterránea a través de la contaminación atmosférica, las descargas de efluentes, el uso de productos químicos para la agricultura, la erosión y los usos del suelo (NIEMI y cols., 1990). Los patrones seguidos por los contaminantes pueden ayudarnos a entender las características de su transporte asociadas a los procesos hidrológicos (KANG y LIN, 2007). Debido a esto, el conocimiento de la transferencia de contaminantes en las cuencas de los ríos es esencial a la hora de tomar medidas para mitigar la degradación de la calidad del agua.

Los periodos hidrológicamente activos como las crecidas son importantes debido a que la adición de nuevas fuentes de agua durante tales eventos moviliza nuevas y diferentes fuentes de nutrientes de la cuenca (BUDA y DEWALLE, 2009). Algunos estudios han comprobado que la mayor parte de la pérdida de los nutrientes ocurre durante los eventos de precipitación (ROYER y cols., 2006; WAGNER y cols., 2008). Asimismo, el estudio de las concentraciones de nutrientes y las relaciones de descarga durante las crecidas puede ser un enfoque útil para la identificación de las fuentes contaminantes (MCDIFFET y cols., 1989). En hidrología se denomina *histéresis* al comportamiento no lineal de las relaciones concentración / caudal (respuestas C-Q) (ELÓSEGUI y BUTTURINI, 2009). Un modelo de histéresis en sentido horario indica un rápido transporte de los nutrientes. También puede

apuntar a un agotamiento de su suministro posiblemente como una consecuencia del efecto de dilución durante el evento de crecida (WILLIAMS, 1989). Un modelo de histéresis antihorario podría estar relacionado con la movilización limitada en los periodos secos antecedentes y, por lo tanto, bajas concentraciones en la corriente.

El objetivo de este estudio fue identificar los patrones de descarga de NO_3^- , sales disueltas y sólidos en suspensión en la cuenca del río Flumen. Para ello, se utilizaron datos recogidos tanto durante eventos de crecida como en periodos de caudal estable, en diferentes épocas del año. De esta manera, se han analizado: (1) la influencia de los usos del suelo sobre la calidad del agua superficial, (2) el origen, naturaleza y riesgo que suponen las crecidas según el comportamiento de los contaminantes, y (3) los factores que influyen en su transporte. Así, se ha obtenido una visión global de los mecanismos de transferencia de estas variables que facilitará la optimización de medidas que minimicen el impacto de la contaminación de las aguas en cuencas agrícolas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Zona de estudio

La zona de estudio se encuentra dentro de la cuenca del río Flumen. Este río se localiza en la provincia de Huesca (Aragón, España), con un recorrido de 120 kilómetros. Nace en la sierra de Guara, un sistema montañoso prepirenaico de naturaleza calcárea, y recorre extensos llanos de una actividad agrícola cada vez más intensa, hasta su desembocadura en el río Alcanadre.

El clima en la zona es mediterráneo, con precipitaciones irregulares. Los principales núcleos de población en la cuenca son Huesca, Grañén y Sariñena. El balance hídrico de la cuenca del río Flumen es modificado por la entrada de agua proveniente de otras cuencas, desde el embalse de El Grado I, en la cuenca del río Cinca, y el embalse de la Sotonera, en la cuenca del río Gállego, para regadío, y del embalse de Vadiello, en la cuenca del río Guatizalema, para consumo de boca de la ciudad de Huesca. Esto se traduce en una inversión del caudal natural del agua del río Flumen, con mayor caudal en general durante la época de riego.

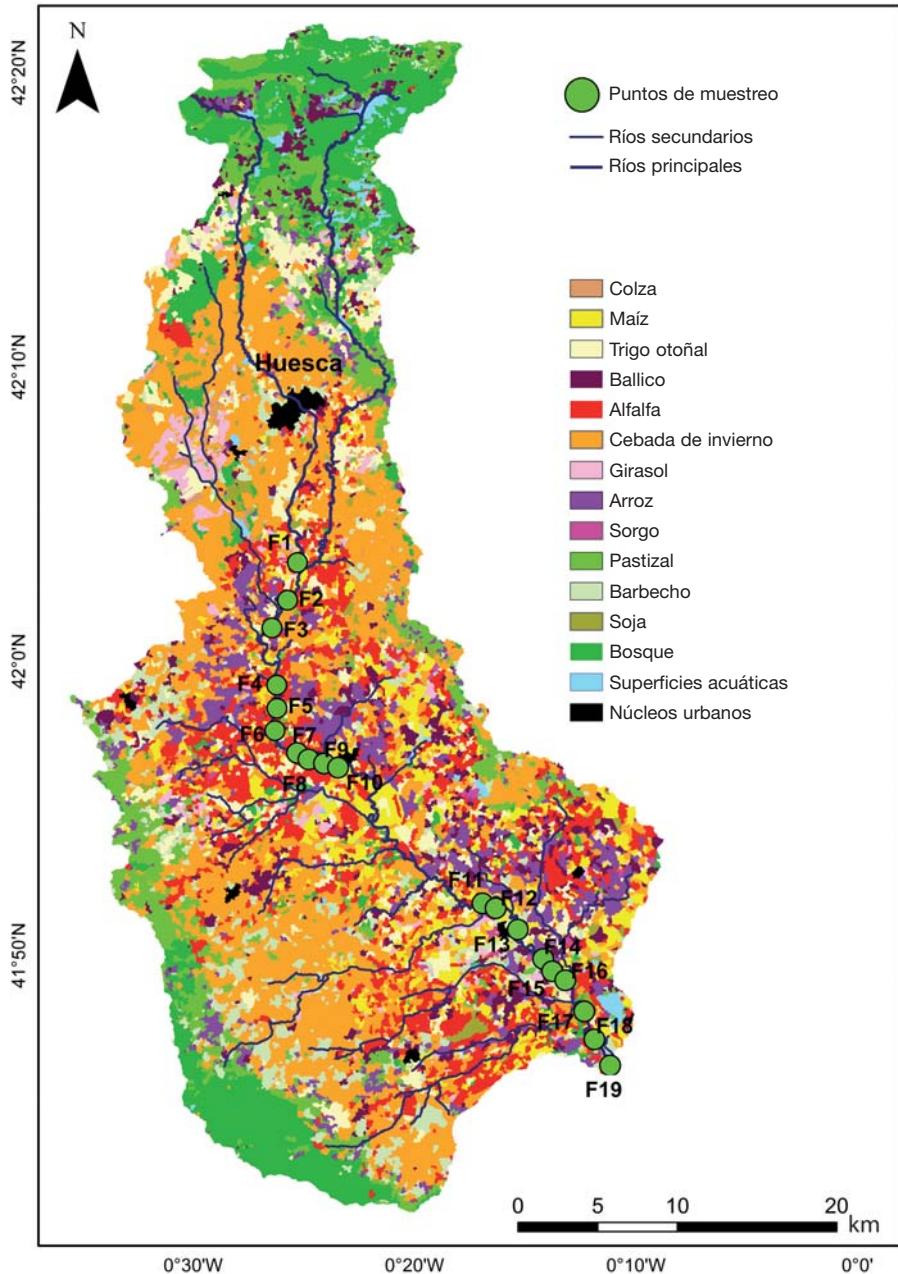


Fig. 1. Usos del suelo mayoritarios en la cuenca del río Flumen y situación de las estaciones de muestreo.

Los usos de suelo existentes (fig. 1) están principalmente distribuidos en tres áreas distintas dentro de la cuenca: forestal (zona norte), urbana (zona centro) y agrícola (zona sur). Solo un aporte externo de agua permite una agricultura intensiva como la que se da en la comarca de Los Monegros, cuya combinación con excedentes de fertilizantes provoca el lavado y el transporte de nutrientes.

Muestreo

Se llevó a cabo una estrategia de muestreo en dos fases.

La primera fase se desarrolló desde diciembre de 2009 hasta octubre de 2012. Para ello, se instaló un tomamuestras automático (AWS Eco Tech 2002-YSI) en las cercanías de la estación de aforo de Albalatillo (X: 734430, Y: 4627005). A su vez, este tomamuestras estaba conectado a una sonda multiparamétrica YSI 6900 (YSI Incorporated, Ohio, USA) que detectaba las variaciones del nivel del agua. En función de la época del año y de las condiciones meteorológicas esperadas, el tomamuestras fue programado para tomar muestras de agua con variaciones de 10 o de 20 centímetros (en temporada de no regadío y de regadío, respectivamente). Esta fase tuvo como objetivo la evaluación de las tendencias de los contaminantes durante las crecidas y de los factores hidrológicos y estacionales que afectan a su transporte.

La segunda fase se desarrolló a lo largo de 2014. Se llevaron a cabo cuatro campañas de campo (febrero, abril, julio y octubre), tomando muestras en diferentes puntos a lo largo del recorrido del río por la comarca de Los Monegros (fig. 1) y en fechas coincidentes con las crecidas estudiadas. Esta etapa se llevó a cabo para poder relacionar los usos del suelo existentes en la zona con la calidad de las aguas superficiales.

Por otra parte, y con el objetivo de referir las actividades agrícolas de la zona con la calidad del agua, se obtuvieron los itinerarios de actividades agrícolas de la zona a través de encuestas y diferentes visitas de campo. Asimismo, y a partir de las crecidas capturadas, se generó una base de datos hidrometeorológicos para cada evento (tabla I; datos obtenidos en 2013 de la AEMET y de la Oficina del Regante del Gobierno de Aragón), que recogía

Tabla 1. Parámetros que definen cada evento de crecida analizado.

N.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fecha	Febrero de 2010	Junio de 2010	Octubre de 2010	Noviembre de 2011	Marzo de 2011	Mayo de 2011	Junio de 2011	Abril de 2012	Mayo de 2012	Julio de 2012	Octubre de 2012	Noviembre de 2012
<i>P1d (mm)</i>	2,56	1,98	5,97	2,63	0,20	0,15	1,02	0,00	11,73	13,33	2,88	0,03
<i>P5d (mm)</i>	0,00	0,00	0,70	2,47	0,00	0,00	0,03	0,00	0,21	0,00	2,09	3,55
<i>P10d (mm)</i>	0,06	1,05	0,00	0,88	0,00	5,96	0,00	0,00	2,15	0,00	1,43	1,64
<i>Qb (m³/s)</i>	3,9	5,4	6,5	3,6	2,7	2,9	6,8	1,8	3,1	2,1	3,0	5,8
<i>Qa (m³/s)</i>	10,3	10,7	38,2	19,8	4,1	5,7	12,2	11,7	18,3	26,4	8,8	146,6
<i>FD (h)</i>	122	333	105	67	47	141	80	50	87	88	150	110
<i>TR (h)</i>	57	100	25	9	6	24	44	13	13	33	48	19
<i>Pt (mm)</i>	22,8	41,6	34,5	9,8	20,7	29,7	13,2	20,4	36,0	16,0	105,6	11,8
<i>Imax (mm/h)</i>	1,71	9,72	0,94	2,64	3,53	6,83	5,56	4,13	5,08	0,46	14,93	6,18
<i>IF (m³/min²)</i>	0,12	0,33	0,53	0,14	0,50	0,39	0,11	1,27	1,79	0,21	2,99	0,52
<i>Wt (hm²)</i>	3,91	15,55	4,06	0,96	0,70	2,97	2,66	1,04	3,40	1,39	28,56	3,04
<i>Qm (m³/s)</i>	7,4	12,9	10,6	4,0	4,1	5,9	9,1	5,7	10,7	4,3	52,9	8,1
<i>Qmax (m³/s)</i>	10,7	38,2	19,8	4,8	5,7	12,2	11,7	18,3	26,4	8,9	146,6	15,6
<i>Nm (mg/l)</i>	21,4	6,8	10,1	26,8	17,5	17,8	13,3	10,2	12,3	12,7	18,3	30,1
<i>Nmax (mg/l)</i>	32,1	11,3	11,1	34,2	19,2	31,9	13,9	18,6	18,4	15,2	28,0	30,3
<i>Nt (t)</i>	85,3	99,6	41,2	26,2	12,1	48,3	35,5	9,8	40,8	16,9	477,6	64,5
<i>SSm (mg/l)</i>	136,0	669,3	751,6	7,4	23,2	198,6	433,3	3017,4	1138,1	1181,4	2726,6	180,3
<i>SSmax (mg/l)</i>	492,5	1877	793,3	8,9	28,4	944,5	932,0	7098	2734	2254	13405	292,4
<i>SSr (t)</i>	62221	1066205	306283,8	7,1	17,1	81273,9	127091,0	379525,3	378479,9	185708,5	5138397	63098,5
<i>Clm (mg/l)</i>	114,0	81,1	64,1	121,5	118,2	139,0	81,8	103,3	122,2	80,4	126,1	165,2
<i>Clmax (mg/l)</i>	132,4	103,3	69,9	146,4	141,9	236,5	89,5	142,1	157,1	107,5	167,6	178,7
<i>Clr (t)</i>	447,4	1250,2	261,9	118,2	83,8	380,9	218,9	107,5	423,7	105,1	3176,4	488,1
<i>SOm (mg/l)</i>	235,5	155,8	75,2	246,7	220,4	307,5	219,5	163,0	181,4	156,9	229,2	383,8
<i>SOmax (mg/l)</i>	272,9	234,3	105,8	301,2	242,3	522,7	234,4	228,7	248,8	194,1	397,3	413,3
<i>SO_r (t)</i>	921,1	2290,5	314,1	240,3	153,6	839,5	586,2	167,5	626,0	202,3	6783,2	1137,2
<i>Nam (mg/l)</i>	101,8	87,3	115,9	129,4	117,0	125,6	51,1	106,9	83,8	77,4	120,2	169,0
<i>Namax (mg/l)</i>	128,0	97,4	172,1	153,6	132,1	142,2	57,9	151,0	104,5	96,9	167,4	190,9
<i>Nat (t)</i>	400,7	1372,7	432,5	125,0	80,8	378,1	135,8	104,7	291,4	103,6	3107,1	498,4
<i>Km (mg/l)</i>	5,7	7,0	14,0	4,8	5,6	5,9	3,3	5,6	3,9	6,1	11,3	6,8
<i>Kmax (mg/l)</i>	7,6	9,2	20,4	5,6	7,1	7,4	3,8	10,6	6,6	8,7	13,6	8,1
<i>Kr (t)</i>	22,9	113,2	52,6	4,6	3,9	18,7	8,9	5,4	13,4	9,5	327,2	21,5
<i>Cam (mg/l)</i>	100,8	85,6	85,9	81,6	84,0	99,2	62,6	59,3	62,9	55,7	87,6	123,8
<i>Camax (mg/l)</i>	118,7	119,7	118,6	93,4	90,5	110,9	67,3	76,0	73,4	63,2	125,2	130,7
<i>Car (t)</i>	393,4	1273,7	327,7	79,1	59,1	302,7	167,6	58,7	218,1	76,6	2684,0	371,3
<i>Mgm (mg/l)</i>	32,3	24,8	31,7	40,7	32,3	37,8	18,5	23,6	20,9	22,1	31,9	53,5
<i>Mgmax (mg/l)</i>	38,4	33,7	46,6	46,4	35,0	43,2	20,3	29,3	31,6	25,3	55,5	61,5
<i>Mgr (t)</i>	126,2	372,5	118,6	39,2	22,0	114,7	49,4	22,7	71,3	29,2	911,5	157,2

la precipitación 10 días antes del evento (P10d), 5 días antes del evento (P5d), 1 día antes del evento (P1d), el caudal de base (Qb), el caudal antecedente (Qa), la duración de la crecida (FD), el tiempo en alcanzar el caudal máximo (TR), la precipitación total (Pt), la intensidad máxima de precipitación (Imax), la intensidad de la crecida (IF), el volumen total (Wt), el caudal medio (Qm), el caudal máximo (Qmax) y las concentraciones medias (m) y máximas (max), así como la carga (t) de cada una de las variables analizadas.

Métodos analíticos

Respecto al protocolo de laboratorio y en ambas fases, las muestras de agua fueron almacenadas a una temperatura de 4 °C hasta que se llevó a cabo su análisis. El análisis de los sólidos en suspensión (TSS) se realizó mediante el método gravimétrico (filtración a través de membrana de 0,45 μm de poro y desecación del filtro a 105 °C). Tras el filtrado de la muestra, las sales disueltas (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+}) se determinaron por cromatografía iónica (cromatógrafo iónico Metrohm 861 Advanced Compact IC, columna Metrosep C 2-250 silica gel with carboxyl groups). Los nitratos (NO_3^-) se analizaron también mediante cromatografía iónica con supresor químico (cromatógrafo iónico Metrohm 861 Advanced Compact IC, columna Metrosep A Sup 2 poliestirenedivinylbenzene polimer) (APHA, 2012).

Para la interpretación de los resultados se efectuaron un análisis de componentes principales (ACP), una matriz de correlación de Pearson y un análisis *cluster* (AC) mediante el *software* R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011). Para realizar el ACP se utilizaron los resultados recogidos en la tabla I con el objetivo de evaluar la importancia de los factores que influyen en el transporte y comportamiento de los nutrientes y sedimentos en los eventos de crecida. La matriz de correlación de Pearson fue utilizada para expresar la relación existente entre estos factores con la tendencia seguida por dichas variables. Por otra parte, el AC fue aplicado en los resultados obtenidos de las nuevas muestras recogidas en 2014 para evaluar la influencia de los usos del suelo en la calidad del agua, buscando diferencias y similitudes entre las estaciones de muestreo en

términos de la composición química del agua. En este caso se utilizó el método de Ward para obtener una clasificación óptima de las estaciones de muestreo (KUIPER y FISHER, 1975) y la distancia euclídea por ser la medida recomendada para este método de agrupamiento (HAIR y cols., 2006). Los datos fueron previamente estandarizados mediante el método de las puntuaciones Z.

Asimismo, se construyeron gráficos de histéresis para cada evento, relacionando el caudal con la concentración de cada variable analizada. Para ello, se siguió la metodología propuesta por BUTTURINI y cols. (2006), tipificando cada crecida por medio de dos parámetros: ΔC y ΔR . ΔC describe los cambios en la concentración del soluto a lo largo de la crecida mientras que ΔR refleja la dinámica seguida por cada variable durante el evento de inundación.

$$\Delta C = (C_s - C_b) / C_{max} * 100$$

Siendo C_s y C_b las concentraciones existentes durante el caudal máximo y el caudal de base, respectivamente, y C_{max} , la máxima concentración observada durante la crecida.

$$\Delta R = R * A_h * 100$$

Siendo A_h el área de la histéresis y R un coeficiente que resume el patrón de la histéresis ($R = 1$ horario, $R = -1$ antihorario).

Se construyeron gráficos del tipo ΔC vs. ΔR . En estos gráficos, se representan los valores de ΔC y ΔR para cada evento en el plano unitario. Este plano muestra cuatro regiones. En la región A ($\Delta C > 0$, $\Delta R > 0$), se localizan los bucles de histéresis con un patrón rotacional horario y una tendencia general positiva (la concentración del soluto aumenta durante el aumento del caudal). La región B ($\Delta C < 0$, $\Delta R > 0$) describe patrones de histéresis horarios, pero con una tendencia general negativa (dilución de la concentración durante el descenso del caudal). En la región C ($\Delta C < 0$, $\Delta R < 0$), los bucles de histéresis siguen una tendencia antihoraria y una tendencia general negativa (dilución de la concentración durante el aumento del caudal). Por último, la región D ($\Delta C > 0$, $\Delta R < 0$) describe histéresis antihorarias, pero con una tendencia general positiva (aumento de la concentración durante el descenso del caudal) (BUTTURINI y cols., 2006).

RESULTADOS

Factores hidrometeorológicos que afectan a la transferencia de los contaminantes durante las crecidas

Durante el periodo de tiempo en el que se llevó a cabo el estudio de los eventos de crecida (diciembre de 2009 – octubre de 2012), no hubo una distribución estacional clara (tres en invierno, cuatro en primavera, cuatro en otoño y uno en verano), pero la frecuencia fue baja en verano. La precipitación total anual alcanzó los 1016 milímetros (53 milímetros en diciembre de 2009, 345 en 2010, 222 desde enero a junio de 2011 y 396 en 2012). Las crecidas de mayor envergadura tuvieron lugar en primavera (marzo-junio) y otoño (octubre-diciembre). Durante estos episodios, la precipitación total osciló de 9,77 a 105,58 milímetros. La precipitación mínima (9,77 milímetros) tuvo lugar en el evento 4 (noviembre de 2010). El evento 11 tuvo la más alta con 105,58 milímetros, en octubre de 2012. La intensidad máxima de precipitación (mm/h) fue desde 0,46 a 14,93 mm/h. La duración de los eventos (h) fluctuó de 47 a 333 h (media = 115 h). Teniendo en cuenta este hecho, cuatro crecidas excedieron este valor medio mientras que la duración de las restantes fue menor. La crecida con una mayor duración ocurrió en primavera, en junio de 2010. El máximo caudal horario durante el periodo de estudio varió de 4,85 m³/s (evento 4, en noviembre de 2010) a 146,55 m³/s (evento 11, en octubre de 2012). La mayor intensidad también tuvo lugar en octubre de 2012 y fue de 2,99 m³/min², y la más baja, de 0,14 m³/min², se produjo en noviembre de 2010. El tiempo empleado en alcanzar la cumbre de la crecida osciló de 6 a 100 h (tabla I).

En el ACP (tabla II), tres factores fueron retenidos. Estos tres factores alcanzaron el 79% de la varianza total. Solo el primer factor explicó el 41% de la varianza total. La precipitación total (Pt), la máxima intensidad de la crecida (Imax), la intensidad de la crecida (IF), el volumen total (Wt), los caudales medio y máximo (Qm y Qmax), así como Nt, SSmax, SSt, Clt, SO₄t, Nat, Kt, Cat y Mgt fueron agrupados en el primer factor del ACP, que se caracterizó por un autovalor positivo muy alto (> 0,80) para estas variables.

Este hecho sugirió la existencia de una fuerte relación entre la carga de las variables mencionadas y las condiciones hidrometeorológicas. El

Tabla II. Resultado del análisis de componentes principales (ACP).

<i>Variables</i>	<i>Componentes</i>		
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>P1d</i>			
<i>P5d</i>		0,782	
<i>P10d</i>			0,507
<i>Qb</i>			-0,648
<i>Qa</i>		0,702	
<i>FD</i>			
<i>TR</i>			
<i>Pt</i>	0,973		
<i>Imax</i>	0,855		
<i>IF</i>	0,835		
<i>Wt</i>	0,959		
<i>Qm</i>	0,972		
<i>Qmax</i>	0,990		
<i>Nm</i>		0,787	
<i>Nmax</i>		0,656	0,591
<i>Nt</i>	0,947		
<i>SSm</i>	0,639		
<i>SSmax</i>	0,893		
<i>SSt</i>	0,988		
<i>Clm</i>		0,689	0,674
<i>Clmax</i>			0,784
<i>Clt</i>	0,976		
<i>SO_tm</i>		0,698	0,597
<i>SO_tmax</i>		0,578	0,651
<i>SO_tt</i>	0,971		
<i>Nam</i>		0,910	
<i>Namax</i>		0,777	
<i>Nat</i>	0,967		
<i>Km</i>			-0,664
<i>Kmax</i>			-0,679
<i>Kt</i>	0,974		
<i>Cam</i>		0,934	
<i>Camax</i>		0,787	
<i>Cat</i>	0,962		
<i>Mgm</i>		0,979	
<i>Mgmax</i>		0,910	
<i>Mgt</i>	0,965		

Tabla III. Resultados de la matriz de correlación de Pearson.

	<i>P_t</i>	<i>W_t</i>	<i>Q_m</i>	<i>Q_{max}</i>	<i>N_t</i>	<i>SS_t</i>	<i>C_{lmax}</i>	<i>C_{lt}</i>	<i>SO₄^t</i>	<i>N_{am}</i>	<i>N_{at}</i>	<i>K_m</i>	<i>K_t</i>	<i>C_{at}</i>
<i>Imax</i>	0,789													
<i>IF</i>	0,835													
<i>W_t</i>	0,934													
<i>Q_m</i>	0,956	0,935												
<i>Q_{max}</i>	0,967	0,948	0,993											
<i>N_t</i>	0,919	0,878	0,977	0,971										
<i>SS_{max}</i>	0,828	0,755	0,849	0,884	0,869									
<i>SS_t</i>	0,957	0,945	0,987	0,996	0,979									
<i>C_{lt}</i>	0,947	0,985	0,968	0,976	0,932	0,971								
<i>SO₄^{max}</i>							0,917							
<i>SO₄^t</i>	0,933	0,972	0,971	0,974	0,947	0,972		0,997						
<i>N_{amax}</i>										0,924				
<i>N_{at}</i>	0,944	0,991	0,956	0,966	0,914	0,962		0,996	0,989					
<i>K_{max}</i>												0,952		
<i>K_t</i>	0,959	0,981	0,974	0,980				0,986	0,981		0,991			
<i>C_{at}</i>	0,936	0,996	0,948	0,957	0,902	0,954		0,994	0,986		0,998		0,987	
<i>Mgt</i>	0,940	0,986	0,961	0,967	0,925	0,964		0,996	0,993		0,999		0,991	0,997

* Solo se muestran aquellas variables con correlaciones significativas.

componente 2 solo mostró un autovalor muy alto y positivo para Nam, que estuvo positivamente relacionado con P5d y Qa. En el factor 3 no se encontraron autovalores altos.

Los resultados de la matriz de correlación de Pearson se muestran en la tabla III. Dada la elevada cantidad de variables analizadas, solo se muestran aquellas con una relación significativa a nivel $p < 0,01$. En este caso, y coincidiendo con los resultados del ACP, se observaron relaciones significativas positivas entre la precipitación total (Pt), la máxima intensidad de la crecida (Imax), la intensidad de la crecida (IF), el volumen total (Wt), los caudales medio y máximo (Qm y Qmax), Nt, SSmax, SSt, Clt, SO_4t , Nat, Kt, Cat y Mgt.

Clasificación de las crecidas

En el caso de las sales disueltas (fig. 2), la mayor parte se agrupa en torno al origen; si bien en la región A ($\Delta C > 0$, $\Delta R > 0$) observamos una menor

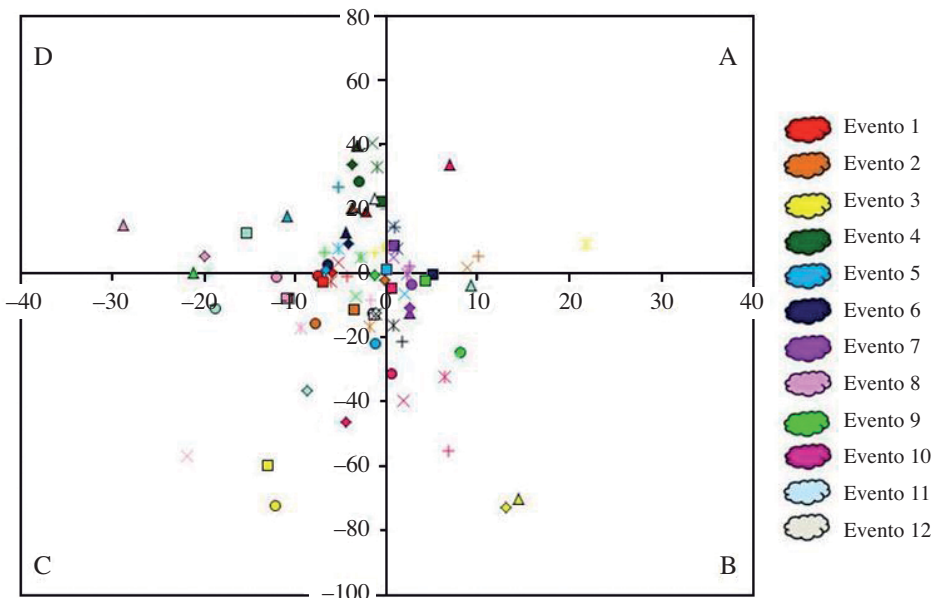


Fig. 2. Representación de ΔC y ΔR para las sales disueltas en cada evento (las variables se muestran bajo diferentes formas y los eventos bajo diferentes colores).

agrupación de compuestos. En la crecida de octubre de 2010, SO_4^{2-} alcanzó un valor $\Delta R > 20\%$. En la región B ($\Delta C < 0, \Delta R > 0$) no se mostró ninguna tendencia mayoritaria de los compuestos analizados. Sin embargo, en la región C ($\Delta C < 0, \Delta R < 0$) se observó una mayor agrupación de Mg^{2+} . También en esta región, en la crecida de abril de 2012, NO_3^- alcanzó un valor $\Delta R < -20\%$. Por último, en la región D ($\Delta C > 0, \Delta R < 0$) se mostró una mayor agrupación de K^+ . En esta región y para las crecidas de abril y mayo de 2012, K^+ alcanzó valores $\Delta R < -20\%$.

En el caso de los sólidos en suspensión (fig. 3), se observó que la mayor parte de las crecidas se situaron en las regiones A ($\Delta C > 0, \Delta R > 0$) y D ($\Delta C > 0, \Delta R < 0$). En la región A ($\Delta C > 0, \Delta R > 0$) y para la crecida de junio de 2010 se alcanzó un valor $\Delta R > 20\%$. En la región B ($\Delta C < 0, \Delta R > 0$) solo se agruparon dos eventos, mientras que en la región C ($\Delta C < 0, \Delta R < 0$) no se situó ninguno. En la región D ($\Delta C > 0, \Delta R < 0$), los eventos correspondientes a abril y mayo de 2012 alcanzaron valores de $\Delta R < -20\%$.

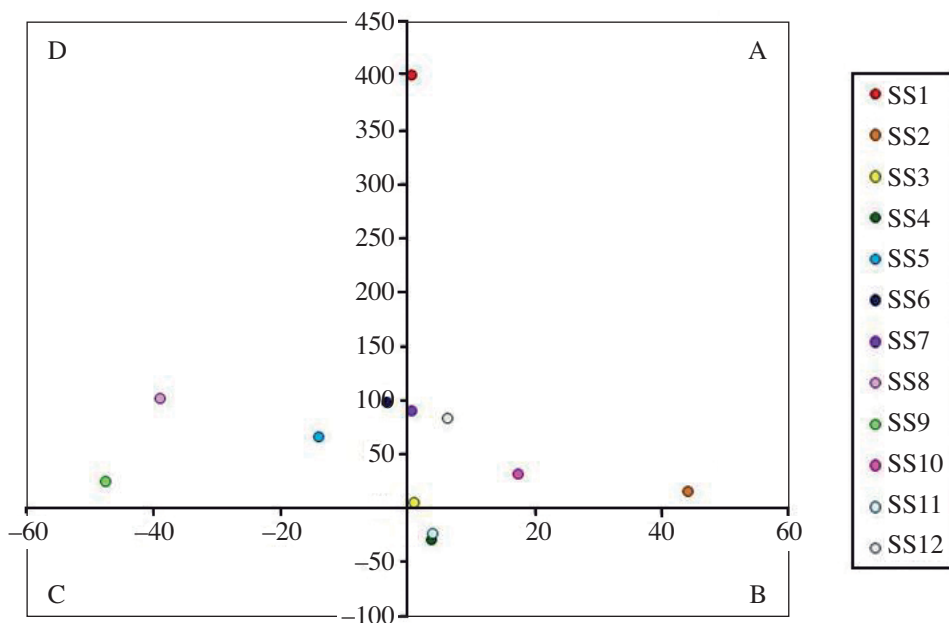


Fig. 3. Representación de ΔC y ΔR para los sólidos en suspensión en cada evento.

Caracterización espacial de la zona de estudio

Tras realizar las campañas de campo propuestas durante 2014 y llevar a cabo los análisis de laboratorio, los resultados obtenidos de las concentraciones medias de los parámetros analizados se muestran en la tabla IV.

A nivel estacional, se observó un aumento de la concentración de TSS a lo largo de los muestreos y coincidente con el inicio y desarrollo de la temporada de regadío en la zona. Este hecho se repitió para la carga de TSS. En el caso de la concentración de NO_3^- se observaron valores similares a lo largo de todas las campañas. Sin embargo, en términos de carga, estos valores

Tabla IV. Concentraciones promedio y desviaciones típicas de los parámetros fisicoquímicos analizados.

	Febrero		Abril		Julio		Octubre	
	Media	Desviación	Media	Desviación	Media	Desviación	Media	Desviación
Temp. (°C)	7,19	0,88	14,56	1,30	18,43	1,69	17,56	1,26
pH	8,29	0,15	8,15	0,09	8,17	0,17	7,81	0,10
Cond. esp. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	982	283	1065	586	1084	201	1047	136
O_2 (%)	113,33	13,68	104,94	14,25	8,53	0,80	86,46	5,59
O disuelto (mg/l)	13,7	1,9	10,6	1,2	92,6	9,2	8,3	0,5
TSS (mg/l)	14,3	7,5	52,7	20,3	78,4	28,6	200,3	192,0
Cl^- (mg/l)	68,0	36,5	64,5	35,3	70,3	18,7	85,5	23,1
NO_3^- (mg/l)	17,8	8,9	12,9	5,4	20,1	6,9	15,8	4,9
SO_4^{2-} (mg/l)	143,3	65,2	151,1	72,4	173,8	57,6	176,9	61,2
Na^+ (mg/l)	69,4	35,1	61,9	32,3	74,6	15,3	87,4	21,1
K^+ (mg/l)	4,1	0,7	3,4	0,8	4,7	0,8	6,0	0,97
Ca^{2+} (mg/l)	96,9	17,2	100	14,8	107,5	15,7	111,4	12,2
Mg^{2+} (mg/l)	29,7	8,4	29,1	7,6	33,8	3,6	33,9	3,9
TSS (kg/d)	3288	1586	226456	95582	269512	209815	481961	252791
Cl^- (kg/d)	17665	11294	23737	15324	26746	24315	55756	30830
NO_3^- (kg/d)	4669	3039	4737	2611	8471	9029	9948	5563
SO_4^{2-} (kg/d)	36377	19705	54548	31066	62977	52411	112691	61801
Na^+ (kg/d)	18006	11198	22778	14300	27532	24700	57412	31750
K^+ (kg/d)	989	228	1196	323	1541	1130	3955	2274
Ca^{2+} (kg/d)	24563	10421	36578	13139	37854	31686	72230	38647
Mg^{2+} (kg/d)	7532	3445	10491	3897	11589	9515	22241	12238

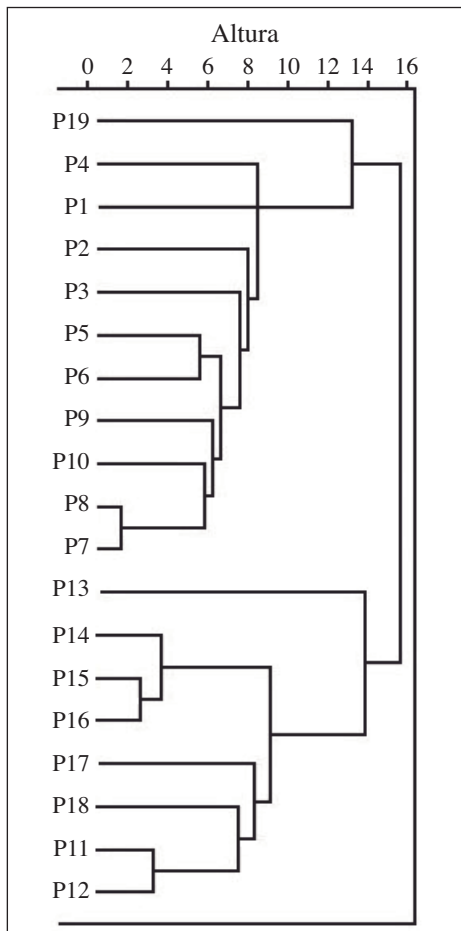


Fig. 4. Dendrograma resultante del análisis *cluster* realizado.

se incrementaron considerablemente en cada muestreo. La concentración y carga de Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- aumentaron en las últimas campañas realizadas. SO_4^{2-} (mg/l) subió ligeramente en los últimos muestreos, pero en términos de carga este aumento fue mucho mayor (tabla IV).

Por otra parte, a nivel espacial el análisis *cluster* realizado (fig. 4) mostró un claro agrupamiento de las estaciones de muestreo en función de su localización geográfica. En el dendrograma, observamos una primera gran división en dos grupos. El primer grupo contenía las estaciones de muestreo situadas más al norte de la zona de estudio y a P19, que es el punto de

muestreo perteneciente a la desembocadura del río Flumen en el Alcanadre. Aunque este conjunto de estaciones forma parte de un mismo *cluster*, se mostró una nueva subdivisión entre P19 y el resto. Asimismo, el otro gran grupo contenía a aquellas estaciones de muestreo situadas en la parte sur del área de estudio. En este caso se observó una nueva subdivisión en el *cluster*, separando P13 del resto de estaciones que comparten grupo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Transferencia de los contaminantes e interpretación de las crecidas

Atendiendo a los resultados obtenidos en el ACP (tabla II), observamos que el primer componente estuvo caracterizado con un autovalor positivo muy alto ($> 0,80$) para la precipitación total (Pt), la máxima intensidad de la crecida (Imax), la intensidad de la crecida (IF), el volumen total (Wt), los caudales medio y máximo (Qm y Qmax), así como Nt, SSmax, SSt, Clt, SO₄t, Nat, Kt, Cat y Mgt. En la matriz de correlación de Pearson, y coincidiendo con los resultados del ACP, observamos relaciones significativas positivas entre la precipitación total (Pt), la máxima intensidad de la crecida (Imax), la intensidad de la crecida (IF), el volumen total (Wt), los caudales medio y máximo (Qm y Qmax), Nt, SSmax, SSt, Clt, SO₄t, Nat, Kt, Cat y Mgt. Basándonos en estos resultados, se podría decir que son estas variables hidrometeorológicas las que regulan el transporte de los parámetros analizados durante las crecidas en la zona de estudio.

En general, se ha observado que las concentraciones más altas de NO₃⁻ y del resto de sales disueltas se dieron en los eventos que tuvieron lugar en temporada de no regadío y las más bajas durante la temporada de regadío (tabla I). Sin embargo, en el evento 3 (octubre de 2010) tuvo lugar una elevada concentración de K⁺ (14,03 mg/l, tabla I). Ocurre lo contrario en el caso de TSS; su concentración aumenta en los eventos acaecidos en temporada de riegos.

Los patrones de histéresis en sentido horario se originan cuando se producen las mayores concentraciones en la rama ascendente del hidrograma y las concentraciones más bajas en la rama descendente (WOOD, 1977; VANSICKLE y BESCHTA, 1983; GLYSSON, 1987; RIEGER y OLIVE, 1986).

Algunos estudios muestran que los comportamientos horarios ilustran crecidas de larga duración o eventos en los que el nutriente es transportado rápidamente desde su fuente hasta el punto de muestreo, lo que implica que proviene de una fuente cercana dentro de la cuenca (BOWES y cols., 2009). Sin embargo, cuando las concentraciones máximas tienen lugar tras el caudal máximo; en la rama descendente del hidrograma, se da un patrón antihorario (WILLIAMS, 1989). Estos patrones se pueden producir o bien por una movilización lenta de los contaminantes durante la crecida o también podrían indicar una entrada rápida de nutrientes con una concentración menor que la existente en el río (BOWES y cols., 2009).

En este sentido, y tras una primera aproximación a los resultados obtenidos, se ha observado un patrón general de dilución de la concentración de las variables en temporada de regadío, excepto en el caso de la concentración media de K^+ . ABRAHÃO y cols. (2011) mostraron una relación negativa significativa entre la precipitación y la concentración de NO_3^- , lo que sugiere un efecto de dilución producido por los flujos de retorno de regadío.

En el caso de febrero de 2010 (evento 1) todas las variables siguieron un comportamiento antihorario excepto TSS. El abonado de cobertera para el trigo, la cebada y el maíz se lleva a cabo durante este mes. Del mismo modo, en noviembre de 2010 (evento 4) todos los parámetros siguieron un comportamiento antihorario excepto TSS. Durante estas fechas es cuando se lleva a cabo el abonado de fondo para el trigo en la zona de estudio. En ambos casos, al observar el similar dato de intensidad ($IF = 0,12 \text{ m}^3/\text{min}^2$ para el evento 1 e $IF = 0,14$ para el evento 4) de cada crecida y las lluvias antecedentes podrían explicar el comportamiento horario de TSS al no provocar un arrastre de sólidos muy elevado. Sin embargo, en el evento 12, que se produjo en noviembre de 2012, el bucle de histéresis para TSS tuvo una dirección horaria (figs. 2 y 3). La diferencia radica en el gran caudal y precipitaciones antecedentes para esta crecida ($Qa = 146,55 \text{ m}^3/\text{s}$, $P5d = 3,55$ milímetros). Estos datos antecedentes hacen referencia a la crecida que tuvo lugar con anterioridad, en octubre de 2012. En este caso se trató de un evento con una elevada intensidad ($IF = 14,93 \text{ m}^3/\text{min}^2$) y elevada precipitación ($Pt = 105,58$ milímetros) (tabla 1) que provocó patrones horarios para TSS, NO_3^- y Cl^- .

También en el octavo evento (abril de 2012), todas las variables siguieron una tendencia antihoraria, coincidiendo con el abonado de fondo para

el maíz y el arroz (figs. 2 y 3). En este caso, el caudal de base fue el menor de los registrados ($Q_b = 1,78 \text{ m}^3/\text{s}$) y la precipitación antecedente nula (tabla 1). La concentración de TSS es la más alta de todas las crecidas estudiadas, pero el dato de precipitación total no fue muy elevado ($P_t = 20,44$ milímetros). Dado que esta crecida tuvo lugar al inicio de la temporada de regadío cuando los caudales no son elevados, y teniendo en cuenta que en la zona de estudio el abonado de fondo para el arroz y el maíz se lleva a cabo en torno a estas fechas, el efecto combinado de la fertilización y la ausencia de precipitaciones pudo causar la acumulación de dichas variables en el suelo, produciendo las lluvias su lixiviación y movilizándose lentamente hacia el río. Debido a esto, el máximo de concentración llega más tarde que el máximo de caudal y produce un bucle antihorario (WILLIAMS, 1989). La elevada concentración de TSS pudo ser causada también por este efecto *arrastré* de las precipitaciones dado que la intensidad de la crecida fue la más alta de todas las registradas ($IF = 1,27 \text{ m}^3/\text{min}^2$). Un caso similar ocurrió con marzo de 2011 (evento 5) exceptuando NO_3^- , todas las variables tuvieron un comportamiento antihorario (figs. 2 y 3). En este caso, el caudal de base también fue bajo ($Q_b = 2,73 \text{ m}^3/\text{s}$) y la precipitación total fue similar a la del evento 8 ($P_t = 20,72$ milímetros) (tabla 1). Durante este mes se realiza el abonado de cobertera para el trigo utilizando nitrógeno líquido, por lo que el patrón horario seguido por NO_3^- pudo deberse a proceder de fuentes cercanas a la estación de muestreo (BOWES y cols., 2009).

En el caso del evento 9 (mayo de 2012), todas las variables siguieron una tendencia antihoraria excepto Ca^{2+} y Mg^{2+} (figs. 2 y 3). La elevada precipitación antecedente ($P_{1d} = 11,73$ milímetros, $P_{5d} = 0,21$ milímetros y $P_{10d} = 2,15$ milímetros), así como el caudal antecedente ($Q_a = 18,34$) (tabla 1), pudieron influir en la dilución de la mayoría de las variables, provocando este patrón antihorario mayoritario (WILLIAMS, 1989).

Observando el evento 6 (marzo de 2011) y teniendo en cuenta que tuvo lugar con pocas horas de diferencia con respecto el evento 5, el cambio a un comportamiento horario de Ca^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} (figs. 2 y 3) pudo deberse a su agotamiento tras la crecida precedente (WILLIAMS, 1989).

En junio de 2011 (evento 7) todas las variables siguieron un patrón horario. Al tener lugar durante la estación de regadío, los flujos de retorno de riego pudieron provocar un transporte rápido de los contaminantes

durante la crecida. Un caso similar es el de julio de 2012 (evento 10), que también tiene lugar durante la estación de riego y todas las variables siguen un bucle horario excepto Na^+ (figs. 2 y 3).

En el evento 2 (junio de 2010) TSS, NO_3^- y Cl^- mantuvieron un comportamiento antihorario mientras que el patrón seguido por el resto de sales fue horario (figs. 2 y 3). En este caso, el efecto conjunto del abonado de cobertera para la alfalfa y el maíz, el rápido transporte provocado por los flujos de riego y la elevada duración de la crecida ($\text{FD} = 333 \text{ h}$) pudieron influir el comportamiento horario de estas variables (BOWES y cols., 2009).

En el evento 3 (octubre de 2010) TSS, NO_3^- y Cl^- siguieron un comportamiento antihorario, mientras que el patrón seguido por el resto de sales fue horario (figs. 2 y 3). En este evento, tanto el caudal como la precipitación antecedente fueron los más elevados de todos los eventos estudiados. Asimismo, la precipitación total de toda la cuenca fue la más alta de las cuatro crecidas. La explicación para la tendencia antihoraria de TSS, NO_3^- y Cl^- puede proceder de las fechas en las que tuvo lugar, al final de la temporada de regadío. En este caso, al final de esta época, los caudales son más bajos y las concentraciones más altas, provocando que las concentraciones máximas de estas variables aparezcan tras el caudal máximo (WILLIAMS, 1989).

Patrón espacio-temporal de la calidad del agua

Los resultados obtenidos a partir del análisis *cluster* (fig. 4) revelaron que la calidad del agua en la zona de estudio sigue un patrón de variación espacial relacionado con los usos del suelo adyacentes.

De acuerdo con las características del agua analizadas, dos grandes zonas pueden ser distinguidas. La parte norte del área de estudio con una mejor calidad del agua y la parte sur con un mayor nivel de contaminación provocado por la acumulación de los aportes agrícolas a lo largo del curso del río por la zona. Esta gran división está relacionada con el nivel de contaminación del agua del río y con el aumento de la intensidad en las prácticas agrícolas.

Estos resultados coinciden y amplían los de MARTÍN-QUELLER y cols. (2010), que indicaron que las principales fuentes contaminantes en el río Flumen eran aquellas procedentes de la zona agrícola.

Asimismo, aunque la estación de muestreo P19 se localiza en el punto más al sur del área de estudio, al pertenecer al río Alcanadre, los elevados caudales en comparación con los del río Flumen provocan una dilución de las concentraciones de los parámetros estudiados que ocasionan su situación en el dendrograma, separada del resto.

Sin embargo, la distribución de los agrupamientos de las estaciones de muestreo en la zona de estudio no se atribuye a un simple cambio de las características del agua del río como un proceso a través del cual se disuelven iones y compuestos particulados, sino que refleja el impacto del uso de suelo agrícola incrementando significativamente las concentraciones de determinadas variables.

Por otra parte, y observando los resultados reflejados en la tabla IV, se encontraron variaciones estacionales en términos de concentración y carga de las variables analizadas. Este hecho está relacionado con los aportes de los flujos de retorno de regadío que, como se ha comentado anteriormente, tienen una enorme influencia en la zona.

En general, la temporada de regadío provocó un aumento en la concentración y carga de TSS. Sin embargo, en el caso de las sales disueltas, se observó un efecto de dilución de las concentraciones en relación con los aportes del regadío mientras que, en general, su carga aumentó.

Los resultados obtenidos mostraron la influencia del uso de suelo agrícola en términos de ubicación de las estaciones muestreadas y en función de las fechas en las cuales se llevaron a cabo las campañas de campo.

CONCLUSIONES

La calidad del agua en el río Flumen muestra variaciones espaciales, estacionales y eventuales relacionadas con los episodios de crecida. A medida que el río se adentra en la zona de agricultura de regadío intensivo, se produce un aumento en la concentración de compuestos contaminantes de origen agrícola. Durante la temporada de regadío las concentraciones de sales disueltas y sólidos en suspensión son menores que durante el periodo de no regadío, debido al efecto de dilución, pero su descarga aumenta poniendo de manifiesto las entradas procedentes de las actividades agrícolas.

En el caso de las crecidas, se puede decir que también provocan cambios en los parámetros indicadores de la calidad del agua que han sido estudiados. Los factores hidrometeorológicos influyen en gran medida en el transporte de los contaminantes, así como la época del año y, por lo tanto, las actividades agrícolas asociadas.

El estudio de los ciclos de histéresis de los compuestos del agua en relación con el caudal (C-Q) permite identificar diferentes patrones relacionados con los usos agrícolas. Es por esto por lo que, en función del sentido de la curva de histéresis (horario o antihorario), y a partir del conocimiento de la zona de estudio (itinerarios agrícolas, cultivos, épocas de abonado y productos utilizados), es posible identificar la fuente contaminante e interpretar el recorrido y transferencia de las variables analizadas. El conocimiento íntegro de la información relacionada con el transporte de los nutrientes y sólidos en suspensión será esencial a la hora de tomar medidas para minimizar los efectos de la degradación de la calidad del agua y para que estas medidas sean efectivas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con una Ayuda de Investigación del Instituto de Estudios Altoaragoneses en su convocatoria de 2013. Asimismo, contó con el apoyo proporcionado por el proyecto AGUAFLASH (EU Interreg IV B SUDOE Programme [SOE1/P2/F146]) y el proyecto LIFE09 ENV/ES/000431 CREAMAgua, este último liderado por la comarca de Los Monegros a la que agradecemos su interés y su colaboración. A la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) y a la Oficina del Regante del Gobierno de Aragón, la facilitación de datos; a Mercedes García y Alberto Barcos su asistencia en laboratorio, y a Silvia G. Eisman, su ayuda esencial en los trabajos de campo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. American Public Health Association. Washington D. C.
- ABRAHÃO, R., J. CAUSAPÉ, I. GARCÍA-GARIZÁBAL y D. MERCHÁN (2011). Implementing irrigation: Salt and Nitrate exported from the Lerma basin (Spain). *Agricultural Water Management*, 102: 105-112.

- BOWES, M. J., J. T. SMITH y C. NEAL (2009). The value of high-resolution nutrient monitoring: A case study of the River Frome, Dorset, UK. *Journal of Hydrology*, 378: 82-96.
- BUDA, A. R., y D. R. DEWALLE (2009). Dynamics of stream nitrate sources and flow pathways during stormflows on urban, forest and agricultural watersheds in central Pennsylvania, USA. *Hydrological Processes*, 23: 3292-3305.
- BUTTURINI, A., F. GALLART, J. LATRON, E. VÁZQUEZ y F. SABATER (2006). Cross-site comparison of variability of DOC and nitrate c-q hysteresis during the autumn-winter period in three Mediterranean headwater streams: a synthetic approach. *Biogeochemistry*, 77: 327-349.
- ELÓSEGUI, A., y A. BUTTURINI (2009). El transporte de los materiales inorgánicos disueltos y particulados. En A. Elósegui y S. Sabater, *Conceptos y técnicas en ecología fluvial*: 83-96. Fundación BBVA. Bilbao.
- GLYSSON, G. D. (1987). *Sediment-transport Curves*. U. S. Geological Survey. Reston. Open-File Report.
- HAIR, J. F., W. C. BLACK, B. J. BABIN, R. ANDERSON y R. TATHUM (2006). *Multivariate Data Analysis*. 6th ed. Prentice Hall International, Inc. Upper Saddle River.
- KANG, S., y H. LIN (2007). Wavelet analysis of hydrological and water quality signals in an agricultural watershed. *Journal of Hydrology*, 338 (1-2): 1-14.
- KUIPER, F. K., y L. FISHER (1975). A Monte Carlo comparison of six clustering procedures. *Biometrics*, 31: 777-783.
- MARTÍN-QUELLER, E., D. MORENO-MATEOS, C. PEDROCCHI, J. CERVANTES y G. MARTÍNEZ (2010). Impacts of intensive agricultural irrigation and livestock farming on a semi-arid Mediterranean catchment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 167: 423-435.
- MCDIFFET, W. F., A. W. BEIDLER, T. F. DOMINICK y K. D. MCCREA (1989). Nutrient concentration-stream discharge relationship during storm events in a first-order stream. *Hydrobiologia*, 179 (2): 97-102.
- NIEMI, G., P. DEVORE, N. DETENBECK, D. TAYLOR, A. LIMA y J. PASTOR (1990). Overview of case studies on recovery of aquatic systems from disturbance. *Environmental Management*, 14 (5): 571-587.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM (2011). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. The R Foundation for Statistical Computing (<http://www.R-project.org>). Viena (Austria). URL <http://www.R-project.org/>
- RIEGER, W. A., y L. J. OLIVE (1986). Sediment responses during storm events in small forested watersheds. En A. H. El-Shaarawi y R. E. Kwiatkowski (eds.), *Developments in Water Science*, 27: 490-498. Elsevier. Amsterdam.

- ROYER, T. V., M. B. DAVID y L. E. GENTRY (2006). Timing of riverine export of nitrate and phosphorus from agricultural watersheds in Illinois: implications for reducing nutrient loading to the Mississippi River. *Environmental Sciences and Technology*, 40: 4126-4131.
- VANSICKLE, J., y R. L. BESCHTA (1983). Supply-based models of suspended sediment transport in streams. *Water Resources Research*, 19: 768-778.
- WAGNER, L. E., P. VIDON, L. P. TEDESCO y M. GRAY (2008). Stream nitrate and DOC dynamics during three spring storms across land uses in glaciated landscapes of the Midwest. *Journal of Hydrology*, 362: 177-190.
- WILLIAMS, G. P. (1989). Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, 111 (1-4): 89-106.
- WOOD, P. A. (1977). Controls of variation in suspended sediment concentration in the River Rother, West Sussex, England. *Sedimentology*, 24: 437-445.