

## COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y DEL LIXIVIADO DE CLORURO Y SULFATO EN DOS CUENCAS CON DIFERENTE DISTANCIA A LA COSTA

Rosane da Silva Dias\*, Bruno Pisani Veiga, Acacia Naves García-Rendueles y Aitor García Tomillo

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.** Entre 2007 y 2016 se evaluaron las pérdidas de cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en dos cuencas situadas a diferentes distancias de la costa (10 km Valiñas y 30 km Abelar). Se determinaron las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en 898 muestras de agua mediante espectrometría y se emplearon datos de caudal para calcular las pérdidas de estos aniones. Las concentraciones medias anuales de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se cifraron en, respectivamente, 22,2 y 12,0  $\text{mg L}^{-1}$  en Valiñas y 10,3 y 1,1  $\text{mg L}^{-1}$  en Abelar, si bien la variabilidad entre eventos fue elevada. En promedio, las pérdidas anuales de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en Valiñas se cifraron en 103,2 y 57,0  $\text{kg ha}^{-1}$ , respectivamente, mientras que ascendieron a 86,3 y 14,5  $\text{kg ha}^{-1}$  en Abelar. Se comprueba que las concentraciones de ambos aniones disminuyeron con la distancia a la costa, sin bien el  $\text{SO}_4^{2-}$  se reduce en mayor proporción.

**ABSTRACT.** Chloride ( $\text{Cl}^-$ ) and sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) losses were assessed in waters from two catchments located at different distances from the sea (10 km Valiñas and 30 km Abelar) from 2007 to 2016. Concentrations of these two ions were determined in 898 water samples using spectrometry and flow data were employed for calculating the losses of these compounds. The annual average concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were, respectively, 22.2 and 12.0  $\text{mg L}^{-1}$  in Valiñas, and 10.3 and 1.1  $\text{mg L}^{-1}$  in Abelar, although variability among events was high. On average, annual losses of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  amounted to 103.2 and 57.0  $\text{kg ha}^{-1}$ , respectively, in Valiñas, while they were 86.3 and 14.5  $\text{kg ha}^{-1}$  in Abelar. It was proven that the concentrations of both ions decreased with the distance to the coast, although  $\text{SO}_4^{2-}$  was reduced in a higher proportion.

### 1.- Introducción

El ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) es uno de los más difundidos en las aguas naturales. No suele plantear problemas de potabilidad a las aguas de consumo, aunque es un indicador de contaminación de las aguas por la acción humana, si bien la principal fuente de cloro son los océanos, con concentración aproximada del 3 al 3,5% (Straskraba y Tundisi, 1999). El  $\text{Cl}^-$  se encuentra en concentraciones de 1 a 3 ppm en el agua de lluvia y 2000 ppm en el agua de mar. La principal influencia del mar sobre las aguas continentales se denota por la presencia de  $\text{Cl}^-$  en concentraciones abundantes (Silva et al. 2007). Este ion es el más adecuado como indicador de

salinidad y se emplea como referencia para calcular la contribución marina de otros iones (Akkoyunlu y Tayanç, 2003). Existe una correlación significativa entre las concentraciones de cloro y sodio en el agua de lluvia, lo que sugiere que estos iones se originan a partir del agua de mar (Akkoyunlu y Tayanç, 2003). En consecuencia, cuanto más próxima a la costa se localice una cuenca, sus aguas tendrán una mayor concentración de cloro y sodio.

En los ríos españoles las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  varían entre 2  $\text{mg L}^{-1}$  y más de 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , aunque lo más frecuente es que se encuentren entre 10 y 30  $\text{mg L}^{-1}$  (Catalán, 1990; Sande Fouz, 2005). En estudios realizados en Galicia (Antelo Cortizas y Arce Vázquez, 1996), se observó que los niveles de fondo de las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  en las aguas superficiales de cuencas próximas a la costa se sitúan entre 5 y 30  $\text{mg L}^{-1}$ , con la mayor parte por debajo de 20  $\text{mg L}^{-1}$ . Los valores de referencia en tramos con escasos niveles de contaminación de oscilaron entre 2,8 y 12  $\text{mg L}^{-1}$ . Asimismo, en un análisis de cuerpos de agua situados a diversas distancias de la costa gallega (de 0 a 166 km tierra adentro), Silva et al. (2007) encontraron concentraciones máximas de sodio en aguas superficiales de las cuencas más próximas a la costa, hasta 57 km del mar y confirmaron que, tanto sodio como cloro, se depositan preferentemente mediante el proceso de deposición húmeda, ya que sus contenidos máximos se detectaron durante períodos de precipitación elevada.

Los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) son compuestos que se pueden encuentran en el agua de forma natural, debido al lavado y la disolución parcial de materiales del terreno; como formaciones rocosas compuestas de yeso, principalmente, y suelos sulfatados (Sande Fouz 2005).

Desde comienzos del siglo XX tanto la emisión como la deposición de compuestos de azufre aumentaron considerablemente. A comienzos de la década de 1980 la deposición en ecosistemas de los países de Europa central y de los países nórdicos superaba los 100  $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$ . Durante la década de 1990 la deposición de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las cuencas europeas disminuyó entre el 38 y el 82% (Pretchel et al. 2001). Garmo et al. (2014), analizaron 173 muestras de aguas superficiales en 12 regiones en Europa y América del Norte, observando que, en 11 de ellas, la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  (no marino) disminuyó significativamente entre 1990 y 2008 (entre 15% y 59%). Esta disminución parece deberse a la reducción de la deposición de  $\text{SO}_4^{2-}$ , confirmando el efecto sobre la química del agua de los programas de control de emisiones.

Las pérdidas de  $\text{SO}_4^{2-}$  del suelo son acompañadas de

acidificación, y por tanto de pérdidas de cationes básicos como calcio, magnesio, potasio y sodio, causando la acidificación de las aguas superficiales por la lixiviación de aluminio, hidrógeno, hierro y manganeso (Prechtel et al. 2001). Las masas de aire con compuestos de azufre pueden ser transportadas a grandes distancias, de modo que afectan a suelos y aguas superficiales de regiones alejadas de su origen, causando graves problemas medioambientales (Matzner y Murach 1995; Fischer et al. 2007).

Por lo que respecta al suelo, las pérdidas de  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden ser originadas por desorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  inorgánico oxidación de formas de azufre reducido, mineralización de compuestos orgánicos con azufre y meteorización de minerales que contiene azufre (pirita). La desorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  es un proceso abiótico que depende de gradiente de concentración. La mineralización y la oxidación están controlados por microorganismos y por tanto depende de factores que influyen en el desarrollo de los mismos. Sin embargo la meteorización se considera estable en el tiempo, siempre que no varían las condiciones climáticas (Prechtel et al. 2001).

En este contexto, el objetivo del presente estudio ha sido determinar la evolución temporal en las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas superficiales de dos cuencas agroforestales situadas a diferencia distancia de la costa. Para ello, se han tomado muestras de agua durante 10 años en el cierre de las dos cuencas.

## 2.- Materiales y Métodos

### 2.1.- Áreas de estudio

En este trabajo se han estudiado dos cuencas agroforestales de pequeñas dimensiones en la Provincia de A Coruña (Galicia), situadas a diferentes distancias de la costa: Valiñas y Abelar.

La cuenca del Río Valiñas se localiza a 10 km al sur de la ciudad de A Coruña ( $43^\circ 17' 16,9''$  N,  $8^\circ 22' 15,9''$  O, 10 m sobre el nivel del mar). Posee una superficie de  $36,3 \text{ km}^2$  y, topográficamente, presenta contrastes entre pendientes abruptas, valles y planicies. Los suelos de esta cuenca se formaron sobre granodioritas, aunque existe una pequeña proporción de suelos sobre esquistos en el noreste de la cuenca. Por consiguiente, las propiedades de los suelos son variables: 39,5 – 70,1% arena, 17,3 – 39,5% limo, 11,7 – 21,8% arcilla, pH entre 4,4 y 6,1, carbono orgánico total entre 1,6 y 8,9%, y nitrógeno orgánico total entre 0,2 y 0,6% (Sande Fouz 2005). El uso del terreno consiste en pastos (20%), campos y huertas (35%) y monte (45%). Las aldeas y pueblos no están conectados a un sistema de alcantarillado público y emiten residuos al río. La escorrentía superficial procedente de las calles de los pueblos, carreteras y una autopista también impactan sobre la calidad del río (Sande Fouz et al. 2012). El punto de muestreo al cierre de la cuenca es representativo de las variaciones en las concentraciones de elementos e impactos importantes en la calidad del agua (Sande Fouz 2005; Sande Fouz et al. 2009). En promedio, el pH y la conductividad eléctrica

de las aguas de Valiñas fueron 7,18 y  $129,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente.

La segunda cuenca de estudio, denominada Abelar, se sitúa aproximadamente a 25 km al sur de la ciudad de A Coruña ( $43^\circ 9' 1,49''$  N,  $8^\circ 20' 46,17''$  O, 417 m sobre el nivel del mar). Posee una superficie de 10,7 ha y presenta pendientes suaves, 7% en promedio. Los suelos de la cuenca se formaron sobre esquistos, presentan textura franca (35% arena, 45% limo y 20% arcilla), pH 5,4; y contenido en materia orgánica de 9,5% en promedio (Rodríguez-Suárez et al. 2011). La cuenca estaba dedicada a una granja de porcino que fue sustituida en 1998 por una plantación de eucaliptos ( $1270 \text{ árboles ha}^{-1}$ ) que ocupa la mayor parte de la superficie de la cuenca (Rodríguez-Suárez et al. 2011). Dentro de la cuenca se conserva un pequeño campo de maíz (3% de la superficie total) y, ocasionalmente, se aplica purín sobre el mismo (dos veces entre 1998 y 2010), lo que afecta a la concentración de elementos en las aguas superficiales. Desde el año 1997, se ha llevado a cabo un estudio hidrológico de la cuenca (Rodríguez-Suárez et al. 2011). En promedio, el pH y la conductividad eléctrica de las aguas de Abelar han sido de 6,45 y  $71,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente.

La elección de estas cuencas ha obedecido a diversos criterios como: accesibilidad a la cuenca, distancia a la costa, representatividad en cuanto a cultivos, rotaciones y tipo de laboreo, estaciones meteorológicas disponibles en las proximidades, así como registros sistemáticos de caudal y análisis previos de calidad de agua (Sande Fouz et al. 2005, 2009, 2012; Mirás-Avalos et al. 2015).

### 2.2.- Muestreo y determinaciones de laboratorio

En este trabajo se determinó la concentración de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en muestras de aguas recogidas durante crecidas y periodos de flujo base. El periodo de estudio comprende 10 años, desde 2007 hasta 2016, ambos inclusive. La estrategia de toma de muestras fue un muestreo estratificado, con más frecuencia durante periodos de crecida (Kronvang y Bruhn 1996). Se recogió un total de 898 muestras, 507 en Valiñas y 391 en Abelar. El número anual de muestras recogidas osciló entre 10 y 90 en Valiñas y entre 9 y 70 en Abelar. El desigual número de muestras entre cada año ha sido consecuencia de la frecuencia e intensidad de las precipitaciones registradas en cada uno de ellos.

Las muestras de agua se recogieron en el cierre de las cuencas empleando botellas PET (tereftalato de polietileno) de 0,5 L y se conservaron a  $4^\circ\text{C}$  hasta su análisis. La determinación de las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se realizó mediante cromatografía iónica con detección por conductividad empleando un sistema 850 Professional IC Anion – MCS (Metrohm AG, Herisau, Suiza) equipado con un robot de manejo de muestras. La separación de los aniones se llevó a cabo en modo isocrático con una columna Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 (Metrohm AG, Herisau, Suiza) y una fase móvil  $3.6 \text{ mM}$

de carbonato sódico en agua a una temperatura de 45°C. La muestra se filtró in-lie antes de su inyección a través de un filtro de acetato de celulosa de 0,2  $\mu\text{m}$  y el volumen de inyección fue de 20  $\mu\text{L}$ .

### 2.3.- Análisis de datos

Para calcular el balance de masas de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , se emplearon datos de caudal (Q) a la salida de las cuencas. Durante el período de estudio, estos datos de Q no han sido registrados de manera continua. Por consiguiente, el Q diario se estimó mediante el modelo Visual Balan (Samper et al. 1999). Este modelo calcula el balance hidrológico a partir de datos meteorológicos registrados en estaciones próximas a las cuencas de estudio (Alvedro y Abelar en los casos de Valiñas y Abelar, respectivamente). Las estimaciones de este modelo han mostrado un ajuste razonable a las medidas directas de Q realizadas en las cuencas de estudio (Samper y Pisani 2013).

Las pérdidas mensuales de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se calcularon a partir de los valores medios de Q y las concentraciones medias (Sande Fouz et al. 2009):

$$P_m = (Q_m * C_m) / \text{area (ha)} \quad (1)$$

En donde  $P_m$  = pérdidas medias mensuales,  $Q_m$  = caudal mensual promedio y  $C_m$  = concentración media mensual de  $\text{Cl}^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ . A partir de estas pérdidas mensuales se han calculado las estacionales y las anuales.

Se realizó una caracterización estadística de las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en ambas cuencas que consistió en el cálculo de los principales estadísticos descriptivos y de distribución de frecuencia. Se evaluó la relación entre las pérdidas de estos aniones y la precipitación registrada mediante el coeficiente de correlación de Pearson.

## 3.- Resultados y Discusión

### 3.1.- Evolución de las precipitaciones

A pesar de la gran variabilidad interanual, las alturas de las precipitaciones fueron superiores en otoño e invierno que en primavera y verano para ambas cuencas (Tablas 1 y 2). En Valiñas, las precipitaciones registradas en verano son un tercio de las recogidas en otoño o invierno y suponen un 11% del total de las registradas anualmente (Tabla 1). En primavera se registra el 20,5% de la precipitación anual, mientras que en otoño y en invierno se registra 33,8% y 34,7%, respectivamente. Durante el período de estudio, el valor más bajo de precipitación anual en la estación de Alvedro fue 729 mm, registrado en 2011, mientras que el valor más elevado se registró en 2013, cuando se alcanzaron 1202 mm (Tabla 1). Estos valores ponen de manifiesto la elevada variabilidad temporal de la precipitación, como demuestran trabajos anteriores (Mirás-Avalos et al. 2009).

**Tabla 1.** Alturas (mm) estacionales y anuales de las precipitaciones registradas en la estación meteorológica (Alvedro) más cercana a la cuenca de Valiñas durante el período de estudio.

Año	Primavera	Verano	Otoño	Invierno	Anual
2007	156	144	100	364	764
2008	297	117	403	285	1102
2009	204	152	462	276	1094
2010	235	65	519	353	1172
2011	93	76	346	214	729
2012	307	83	354	79	823
2013	215	50	383	554	1202
2014	170	133	355	356	1014
2015	96	155	219	281	751
2016	244	112	188	654	1198
<i>Promedio</i>	<i>202</i>	<i>109</i>	<i>333</i>	<i>342</i>	<i>985</i>

En el caso de Abelar, el volumen de precipitación recogido anualmente es 51% superior al registrado en Valiñas (Tabla 2). Respectivamente, se registran en primavera, verano, otoño e invierno 20,4%, 11,1%, 33,6% y 34,9% de las precipitaciones anuales. En este estudio, el valor más bajo de precipitación anual en Abelar fue 1097 mm, registrado en 2007, mientras que el más elevado se registró en 2009, alcanzando 1881 mm (Tabla 2). Se puede apreciar una variabilidad interanual entre las alturas de precipitación registradas (Tabla 2) superior a la observada en Valiñas. Sin embargo, la variabilidad estacional es similar a la observada en estudios anteriores (Mirás-Avalos et al. 2009).

**Tabla 2.** Alturas (mm) estacionales y anuales de las precipitaciones registradas en la estación meteorológica situada en la cuenca de Abelar durante el período de estudio.

Año	Primavera	Verano	Otoño	Invierno	Anual
2007	246	132	173	546	1097
2008	504	240	593	355	1692
2009	368	243	742	528	1881
2010	351	152	744	563	1810
2011	142	101	469	414	1126
2012	475	103	569	89	1236
2013	215	50	383	554	1202
2014	212	179	556	761	1708
2015	192	300	440	460	1392
2016	335	143	340	932	1750
<i>Promedio</i>	<i>304</i>	<i>164</i>	<i>501</i>	<i>520</i>	<i>1489</i>

En ambas cuencas, durante el período de estudio, se produjeron picos elevados de caudal a lo largo de los meses de otoño e invierno (de noviembre a febrero). A medida que avanza la primavera, el caudal disminuye hasta alcanzar valores bajos en verano por causa del descenso en el volumen de precipitaciones (datos no mostrados).

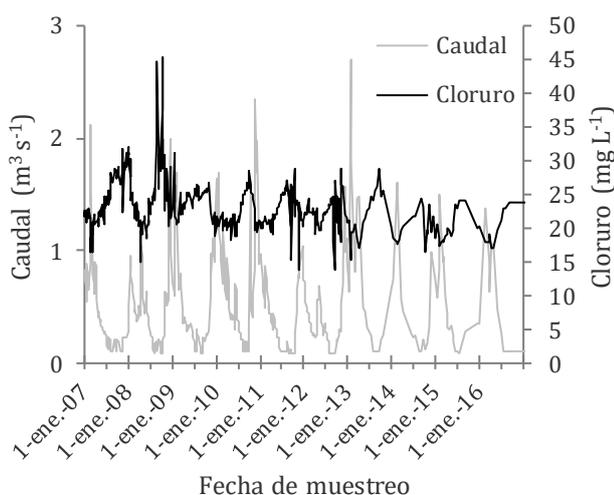
### 3.2.- Evolución de las concentraciones de Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

La concentración media de Cl<sup>-</sup> en las aguas de Valiñas durante los 10 años estudiados se cifró en 22,2 mg L<sup>-1</sup>; las medias anuales oscilaron entre 20,1 mg L<sup>-1</sup> en 2015 y 24,4 mg L<sup>-1</sup> en 2008. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de 13,7 mg L<sup>-1</sup> en 2012 y la máxima de 45,4 mg L<sup>-1</sup> en 2008, ambos períodos lluviosos. El coeficiente de variación (CV) ha sido de 13% en promedio (Tabla 3). Con excepción de 2008, en todos los demás años las concentraciones de Cl<sup>-</sup> presentaron CV inferior al 20% (Tabla 3).

**Tabla 3.** Resumen estadístico de las concentraciones de Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) 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
mg L <sup>-1</sup>							
%							
2007	83	23,3	22,4	3,9	16,4	32,2	17
2008	90	24,4	23,4	5,5	14,4	45,4	22
2009	60	23,9	24,0	2,0	18,8	31,1	9
2010	63	22,3	21,4	2,4	18,2	28,5	11
2011	70	22,9	22,3	2,5	13,8	28,9	11
2012	70	22,9	22,9	2,1	13,7	28,9	10
2013	22	21,7	21,0	3,2	15,4	28,8	15
2014	20	20,4	20,0	2,2	16,4	24,4	11
2015	19	20,1	19,8	2,0	17,3	24,0	10
2016	10	20,2	19,3	2,8	17,0	25,1	14
Promedio	51	22,2	21,7	2,9	16,1	29,7	13

Se observó que las concentraciones mínimas de Cl<sup>-</sup> se registran en los meses finales de invierno o comienzo de primavera (Fig. 1). Las concentraciones máximas se observan a comienzos de otoño y están asociadas a la rehumectación otoñal. Los dos picos de concentraciones que superan los 40 mg L<sup>-1</sup> se registraron a finales de agosto y en octubre de 2008 (Fig. 1).



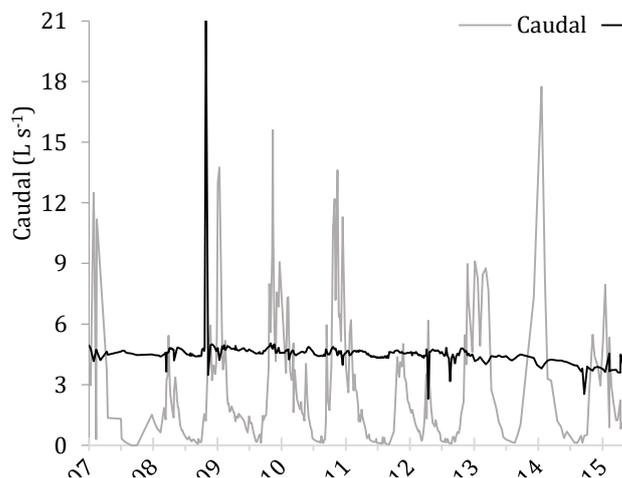
**Fig. 1.** Evolución temporal de la concentración de Cl<sup>-</sup> y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio (se representan los días en los que se llevó a cabo un muestreo, n = 501).

La concentración media de Cl<sup>-</sup> en aguas de Abelar durante los 10 años de estudio se cifró en 10,3 mg L<sup>-1</sup>, oscilando entre 8,6 mg L<sup>-1</sup> en 2016 y 10,9 mg L<sup>-1</sup> en 2007. Durante el período de estudio, la concentración mínima de Cl<sup>-</sup> determinada en un evento fue 5,5 mg L<sup>-1</sup> en 2012 y la máxima 52,2 mg L<sup>-1</sup> en 2008. En promedio, el CV ha sido de 8%; si bien en 2008 ascendió a 43% (Tabla 4).

**Tabla 4.** Resumen estadístico de las concentraciones de Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) en las aguas del Río Abelar. N = número de muestras; DT = desviación típica; Mín. = mínimo; Máx. = máximo; CV = coeficiente de variación.

Año	N	Media	Mediana	DT	Mín.	Máx.	CV
mg L <sup>-1</sup>							
%							
2007	15	10,9	11,0	0,5	9,9	11,8	5
2008	70	11,5	10,9	4,9	8,3	52,2	43
2009	56	11,3	11,3	0,4	10,0	12,0	3
2010	53	10,9	10,9	0,3	10,1	11,6	3
2011	65	10,7	10,8	0,4	9,5	11,2	3
2012	67	10,7	10,8	0,8	5,5	11,5	8
2013	20	10,3	10,4	0,3	9,5	10,7	3
2014	19	9,3	9,4	0,9	6,0	10,1	9
2015	17	9,1	9,1	0,4	8,6	9,8	4
2016	9	8,6	8,5	0,3	8,3	9,2	3
Promedio	39	10,3	10,3	0,9	8,6	15,0	8

En Abelar, se observó que las concentraciones mínimas de Cl<sup>-</sup> se registran en los meses de primavera o finales del verano. Las concentraciones máximas de Cl<sup>-</sup> se observan a comienzo de otoño y en noviembre y diciembre y están asociadas a la rehumectación otoñal. El pico de concentración de Cl<sup>-</sup> que superó el 50 mg L<sup>-1</sup> se registró en diciembre de 2008 (Fig. 2).



**Fig. 2.** Evolución temporal de la concentración de Cl<sup>-</sup> y el caudal en aguas del Río Abelar durante el período de estudio (se representan los días en los que se llevó a cabo un muestreo, n = 391).

Las concentraciones registradas en Valiñas y Abelar concuerdan con el promedio entre 10 y 40 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> en aguas superficiales de Galicia-Costa indicado por Antelo Cortizas y Arce Vázquez (1996), estando por debajo de los 20 mg L<sup>-1</sup> en la mayoría de los ríos,

aunque otros autores describen concentraciones más elevadas dependiendo del año de estudio (Rial Rivas 2007). Por tanto, las aguas de las cuencas estudiadas se han situado dentro de este orden de valores y la variabilidad en las concentraciones del ion cloruro se debe a las variaciones de caudal (Ovalle et al. 2013). La concentración media de  $\text{Cl}^-$  en las aguas superficiales de Abelar fue inferior a las de Valiñas. Sin embargo, el rango de variación entre eventos fue relativamente similar en ambas cuencas. Estas diferencias pueden deberse a la mayor cercanía al mar de la cuenca del Río Valiñas. La concentración de  $\text{Cl}^-$  en O Abelar es inferior con respecto al Río Valiñas, un resultado esperado en función de la distancia a la costa y están de acuerdo con resultados previos obtenidos en diversas campañas de agua efectuadas en Galicia (García Paz et al. 1977; Antelo Cortizas y Arce Vázquez, 1996).

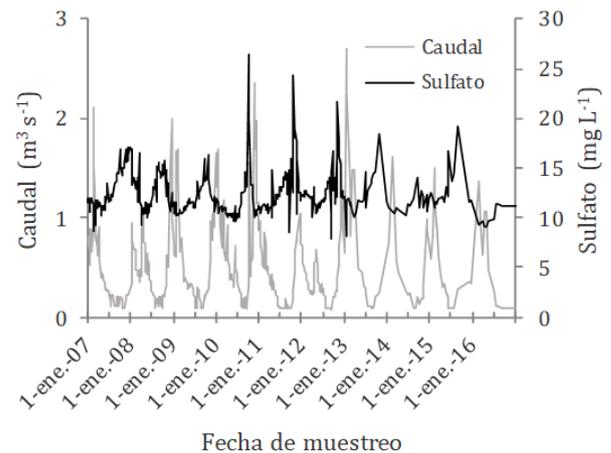
El incremento que se produjo en otoño e invierno en la concentración de este anión en ambas cuencas puede explicarse por su elevada solubilidad. Como el cloruro en el suelo procede principalmente de la lluvia, especialmente en una zona tan próxima a la costa como la cuenca de Valiñas, su aumento en concentración en las aguas superficiales durante otoño e invierno podría ser debido al incremento en el volumen de precipitaciones que se registró durante este período del año (Varela Martínez 2002; Rial Rivas 2007).

En cuanto al  $\text{SO}_4^{2-}$ , la concentración media en aguas del Valiñas para los 10 años de estudio se cifró en  $12,0 \text{ mg L}^{-1}$ , mientras que las medias anuales oscilaron entre  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  en 2016 y  $12,8 \text{ mg L}^{-1}$  en 2011. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$  en 2012, durante una estación muy lluviosa y la máxima de  $26,5 \text{ mg L}^{-1}$  se observó en 2010 durante un período seco. El CV ha sido de 15% en promedio (Tabla 5), inferior al observado para  $\text{Cl}^-$ .

**Tabla 5.** Resumen estadístico de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) en las aguas del Río Abelar. N = número de muestras; DT = desviación típica; Mín. = mínimo; Máx. = máximo; CV = coeficiente de variación.

Año	N	Media	Mediana	DT	Mín.	Máx.	CV
		$\text{mg L}^{-1}$			%		
2007	83	12,4	11,7	2,1	8,7	17,1	17
2008	90	12,7	13,9	1,9	9,1	16,8	15
2009	60	11,8	11,5	1,3	10,2	16,3	11
2010	63	11,7	10,8	2,5	9,6	26,5	21
2011	70	12,8	12,3	2,3	10,1	24,3	18
2012	70	12,5	12,1	1,9	8,0	21,6	15
2013	22	12,3	11,8	2,0	8,2	18,4	16
2014	20	11,4	11,0	1,0	10,2	14,1	9
2015	19	12,7	11,9	2,0	10,9	19,2	16
2016	10	10,0	9,7	1,0	9,1	12,0	10
Promedio	51	12,0	11,7	1,8	9,4	18,6	15

En cuanto a la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas superficiales de Valiñas (Fig. 3), se observa una oscilación estacional que presenta cierto paralelismo, pero también diferencias, con la observada para el  $\text{Cl}^-$ .



**Fig. 3.** Evolución temporal de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio (se representan los días en los que se llevó a cabo un muestreo, n = 501).

En general los picos máximos de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  no coinciden, siendo posteriores los de  $\text{SO}_4^{2-}$  a los de  $\text{Cl}^-$ . De este modo, las concentraciones mínimas de  $\text{SO}_4^{2-}$  tienden a ocurrir hacia finales de invierno o en primavera. A su vez, las concentraciones más elevadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  están asociadas a la rehumectación otoñal, al igual que para  $\text{Cl}^-$ , aunque se puede apreciar un cierto desfase entre ambos aniones. En general los picos más elevados de  $\text{SO}_4^{2-}$  ocurren con más frecuencia en octubre pero también se observaron en noviembre y diciembre (Fig. 3).

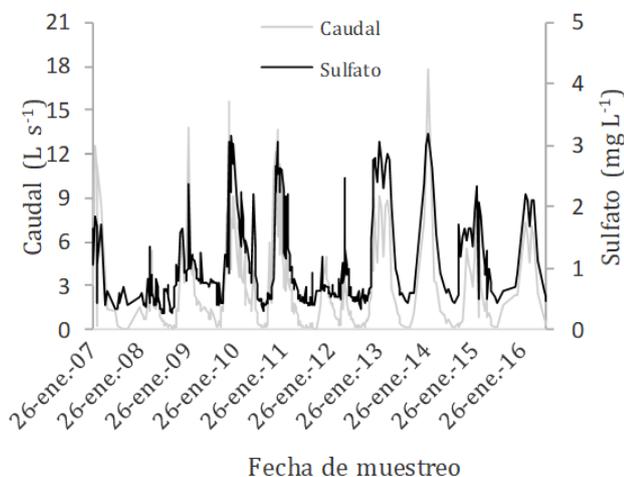
La concentración media de  $\text{SO}_4^{2-}$  en aguas de Abelar para los 10 años estudiados se cifró en  $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ , variando entre  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$  en 2008 y  $1,6 \text{ mg L}^{-1}$  en 2013 (Tabla 6). Considerando eventos individuales la concentración mínima registrada fue de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  en 2008 y la máxima de  $3,2 \text{ mg L}^{-1}$  en 2014 (Tabla 2). Para todos los años de estudio, el CV ha sido de 59% en promedio (Tabla 6).

**Tabla 6.** Resumen estadístico de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) en las aguas del Río Abelar. N = número de muestras; DT = desviación típica; Mín. = mínimo; Máx. = máximo; CV = coeficiente de variación.

Año	N	Media	Mediana	DT	Mín.	Máx.	CV
		$\text{mg L}^{-1}$			%		
2007	15	0,9	0,6	0,6	0,3	1,8	62
2008	70	0,6	0,5	0,3	0,3	1,6	49
2009	56	1,0	0,8	0,7	0,4	3,2	63
2010	53	1,2	0,9	0,8	0,3	3,1	67
2011	65	0,9	0,7	0,6	0,4	2,6	68
2012	67	0,7	0,6	0,5	0,3	2,8	66
2013	20	1,6	1,5	1,0	0,4	3,1	63
2014	19	1,5	1,5	0,8	0,4	3,2	56
2015	17	1,2	1,0	0,6	0,4	2,4	49
2016	9	1,4	1,7	0,7	0,5	2,2	49
Promedio	39	1,1	1,0	0,6	0,4	2,6	59

En cuanto a la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas superficiales de Abelar (Fig. 4), se observa un

paralelismo, las mayores concentraciones se producen durante períodos de caudales más elevados. Las concentraciones mínimas tienden a ocurrir hacia verano e inicio de otoño. Las concentraciones más elevadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  están asociadas a la rehumectación y los picos más elevados ocurrieron en diciembre de 2009 y febrero de 2014.



**Fig. 4.** Evolución temporal de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y el caudal en aguas del Río Abelar durante el período de estudio (se representan los días en los que se llevó a cabo un muestreo,  $n = 391$ ).

En lo que se refiere a las cuencas que vierten en la costa de Galicia, las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  medidas en 1993 fueron inferiores a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  excepto en tres localidades, entre ellas una asociada a la central térmica de Puentes de García Rodríguez (Antelo Cortizas y Arce Vázquez 1996). Por lo tanto, las medidas del presente estudio pueden considerarse elevadas en las aguas de ambas cuencas.

Varela Martínez (2002), obtuvo valores medios de  $\text{SO}_4^{2-}$  inferiores a  $2,6 \text{ mg L}^{-1}$  en medidas tomadas durante dos años en tres puntos del Río Carballas. Esta autora no observó variaciones estacionales para este anión, al contrario de lo observado en el presente estudio.

Mayer et al. (2010), entre el período de 1992 y 2004, determinaron en el Río Sleepers (USA) concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  entre  $6,2$  y  $12,9 \text{ mg L}^{-1}$ ; excepto durante el período de rehumectación en que se observó una variación muy brusca de esta concentración, que ascendió a  $24,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Por tanto, las concentraciones medias son inferiores a las de Valiñas, si bien en un muestreo se alcanzó una cifra del mismo orden de magnitud que los máximos en este río.

Las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas de Abelar presentaron valores inferiores (95% menos, en promedio) que las registradas en Valiñas. La variabilidad entre eventos en las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas de Abelar es un orden de magnitud inferior a las detectadas en el Valiñas. La distancia a la costa y por tanto el efecto de la deposición de origen marino es muy inferior o insignificante en la microcuenca de Abelar con respecto al Río Valiñas, lo cual causa las diferencias en la dinámica de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Otros aportes de  $\text{SO}_4^{2-}$  son la contaminación atmosférica y la presencia de compuesto de azufre como la piritita que es relativamente abundante en el material de partida de O Abelar, los esquistos de Órdenes.

### 3.3.- Pérdidas de $\text{Cl}^-$ y $\text{SO}_4^{2-}$ en las cuencas de estudio

Las pérdidas anuales de  $\text{Cl}^-$  en Valiñas oscilaron entre  $73,9 \text{ kg ha}^{-1}$  en 2015 y  $130,8 \text{ kg ha}^{-1}$  en 2013 (Tabla 7). Estas pérdidas se consideran elevadas aunque presentan una gran variabilidad temporal. A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de  $\text{Cl}^-$  se detectó en agosto de 2012 con  $1,7 \text{ kg ha}^{-1}$  y el más elevado,  $27,2 \text{ kg ha}^{-1}$ , se observó en enero de 2016 (datos no mostrados). Cuando se consideran las pérdidas de  $\text{Cl}^-$  por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con un promedio de  $74,2 \text{ kg ha}^{-1}$ , mientras que los menores, con media de  $29,0 \text{ kg ha}^{-1}$ , durante primavera y verano (Tabla 7). En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas de  $\text{Cl}^-$  coinciden con las precipitaciones más elevadas. Por término medio las pérdidas de  $\text{Cl}^-$  en los seis meses más secos suponen el 28,1% del total anual, oscilando entre 23,8% y 35,5%.

**Tabla 7.** Variación de las pérdidas de  $\text{Cl}^-$  ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y verano	Otoño e invierno	Anual
2007	30,1	54,8	84,9
2008	37,1	74,6	111,6
2009	27,3	81,4	108,7
2010	33,6	105,2	138,8
2011	19,4	62,0	81,4
2012	25,7	55,9	81,6
2013	34,9	95,9	130,8
2014	24,8	67,8	92,6
2015	20,6	53,2	73,9
2016	36,8	90,8	127,6
<i>Promedio</i>	<i>29,0</i>	<i>74,2</i>	<i>103,2</i>

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de  $\text{Cl}^-$  se observaron en 2010, con  $138,8 \text{ kg ha}^{-1}$  (Tabla 7); registrando este año una elevada precipitación (Tabla 1). A su vez, 2015 y 2011 han sido los años con menores pérdidas,  $73,9$  y  $81,4 \text{ kg ha}^{-1}$  respectivamente (Tabla 7) y coinciden con los menores valores de precipitación anual (Tabla 1). De hecho, se observó una correlación significativa y positiva ( $r = 0,867$ ;  $p\text{-valor} < 0,01$ ) entre los valores anuales de precipitación y pérdida de cloruro.

En las aguas de Abelar, las pérdidas de  $\text{Cl}^-$  oscilaron entre  $53,0 \text{ kg ha}^{-1}$  en 2012 y  $126,2 \text{ kg ha}^{-1}$  en 2013 (Tabla 8), considerándose elevadas aunque presentan una gran variabilidad temporal. A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de  $\text{Cl}^-$  se detectó en septiembre de 2007 con  $0,04 \text{ kg ha}^{-1}$  y el más elevado ( $28,7 \text{ kg ha}^{-1}$ ) se observó en enero de 2014 (datos no mostrados). Cuando se consideran las pérdidas de  $\text{Cl}^-$  por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de  $68,0 \text{ kg ha}^{-1}$ , mientras que los menores valores se observaron durante primavera y verano, con una media de  $18,3 \text{ kg ha}^{-1}$  (Tabla 8). A escala estacional,

las mayores pérdidas coinciden con las precipitaciones más elevadas. Por término medio, las pérdidas de Cl<sup>-</sup> en los seis meses más secos suponen el 21,2% del total anual, oscilando entre 12,9% y 41,6%.

**Tabla 8.** Variación de las pérdidas de Cl<sup>-</sup> (kg ha<sup>-1</sup>) en las aguas del Río Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y verano	Otoño e invierno	Anual
2007	13,1	46,5	59,6
2008	23,2	32,6	55,8
2009	18,6	90,8	109,3
2010	23,7	100,5	124,3
2011	8,6	57,8	66,4
2012	16,8	36,3	53,0
2013	27,3	98,8	126,2
2014	13,5	90,7	104,2
2015	12,0	51,7	63,7
2016	26,4	74,3	100,7
<i>Promedio</i>	<i>18,3</i>	<i>68,0</i>	<i>86,3</i>

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Cl<sup>-</sup> se observaron en 2013 y 2010, con 126,2 y 124,3 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 8); siendo estos años los que registraron las precipitaciones más elevadas (Tabla 2). A su vez, 2012 y 2008 registraron las menores pérdidas, 53,0 y 55,8 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 8), coincidiendo con los menores valores de precipitación anual (Tabla 2). Se observó una correlación significativa y positiva ( $r = 0,807$ ;  $p$ -valor  $< 0,01$ ) entre la precipitación y las pérdidas de Cl<sup>-</sup>.

En cuanto al ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, las pérdidas anuales en Valiñas, oscilaron entre 45,8 kg ha<sup>-1</sup> en 2007 y 78,7 kg ha<sup>-1</sup> en 2013 (Tabla 9). Las pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se consideran elevadas y presentan una gran variabilidad temporal, igual que las de Cl<sup>-</sup>. A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para todo el período estudiado se detectó en agosto de 2012 con 0,9 kg ha<sup>-1</sup> y el valor más elevado, 15,6 kg ha<sup>-1</sup>, se observó en enero de 2016 (datos no mostrados).

**Tabla 9.** Variación de las pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (kg ha<sup>-1</sup>) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y verano	Otoño e invierno	Anual
2007	15,6	30,3	45,8
2008	19,5	38,6	58,1
2009	13,2	41,1	54,3
2010	16,9	56,2	73,2
2011	10,3	37,3	47,6
2012	14,1	32,5	46,6
2013	19,4	59,3	78,7
2014	13,0	39,1	52,1
2015	14,1	33,4	47,5
2016	18,5	47,4	65,9
<i>Promedio</i>	<i>15,4</i>	<i>41,5</i>	<i>57,0</i>

Cuando se consideran las pérdidas de este ion por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, 41,5 kg ha<sup>-1</sup> en promedio, mientras que los menores, con media de 15,4 kg ha<sup>-1</sup>, durante primavera y

verano (Tabla 9). En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> coinciden con las precipitaciones más elevadas, en paralelo con lo observado para Cl<sup>-</sup>. Durante los seis meses más secos, las pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tienen un valor medio del 27,4% sobre el total anual. Este porcentaje es del mismo orden de magnitud que el observado para Cl<sup>-</sup>. A escala anual, las mayores pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se observaron en 2013, con 78,7 kg ha<sup>-1</sup> (Tabla 9); en un año de elevada precipitación (Tabla 1). A su vez, 2007 y 2012 presentaron las menores pérdidas, 45,8 y 46,6 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 9) y coinciden con los menores registros de precipitación anual (Tabla 1). De hecho, se observó una correlación muy significativa y positiva ( $r = 0,940$ ;  $p$ -valor  $< 0,01$ ) entre los valores anuales de precipitación y pérdidas de sulfato.

En Abelar, se observaron pérdidas anuales de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que oscilaron entre 4,2 kg ha<sup>-1</sup> en 2008 y 26,8 kg ha<sup>-1</sup> en 2013 (Tabla 10). Destaca la elevada pérdida de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que se produce al inicio del año. A escala mensual, los valores más bajos de pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para todo el período de estudio se detectaron entre septiembre y noviembre de 2007, no alcanzando 0,01 kg ha<sup>-1</sup>, mientras que la más elevada (9,3 kg ha<sup>-1</sup>) se observó en febrero de 2014 (datos no mostrados). Cuando se consideran las pérdidas por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, 12,3 kg ha<sup>-1</sup> en promedio, mientras que los menores valores, con media de 2,2 kg ha<sup>-1</sup>, se observaron durante primavera y verano (Tabla 10). En general, a escala estacional, las mayores pérdidas de coinciden con las precipitaciones más elevadas, al igual que lo observado para Cl<sup>-</sup>. Durante los seis meses más secos, las pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> superan como media un 15,3% del total anual. Este porcentaje es del mismo orden de magnitud que el observado para Cl<sup>-</sup>.

**Tabla 10.** Variación de las pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (kg ha<sup>-1</sup>) en las aguas del Río Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y verano	Otoño e invierno	Anual
2007	1,1	6,0	7,1
2008	1,3	2,9	4,2
2009	1,3	12,8	14,0
2010	2,8	20,8	23,6
2011	0,5	8,9	9,5
2012	1,9	5,2	7,1
2013	5,7	21,1	26,8
2014	1,5	24,6	26,0
2015	1,2	8,9	10,1
2016	5,0	12,0	17,0
<i>Promedio</i>	<i>2,2</i>	<i>12,3</i>	<i>14,5</i>

A escala anual las mayores pérdidas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se observaron en 2013 y 2014, con 26,8 y 26,0 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 10); siendo 2008 y 2012 los años con menores valores acumulados, con 4,2 y 7,1 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 10). Se observó una correlación muy significativa y positiva ( $r = 0,815$ ,  $p$ -valor  $< 0,01$ ) entre la precipitación y la pérdida de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en Abelar.

Estudios realizados en 17 cuencas de diversos países localizados en el centro de la Unión Europea (UE), de 1990 a 2012 pusieron de manifiesto una gran variabilidad de las pérdidas anuales de sulfato (Vuorenmaa et al. 2017). Se observó que las mayores pérdidas ( $61,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ) correspondían a una cuenca de  $0,27 \text{ km}^2$ , con 100% de área forestal en Checoslovaquia, con precipitaciones anuales de 1006 mm. En el mismo período de estudio, en una cuenca finlandesa de  $4,64 \text{ km}^2$ , con 55% de área forestal, con precipitaciones anuales de 632 mm, las pérdidas de sulfato fueron de  $5,3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ . Estos resultados ponen de manifiesto la elevada magnitud de las pérdidas en Valiñas.

En la UE, Canadá y Estados Unidos se ha puesto de manifiesto la relación entre deposición atmosférica y lixiviación de sulfato, de modo que las pérdidas de este anión son más elevadas en cuencas localizadas en regiones con elevados índices de contaminación atmosférica (Prechtel et al. 2001; Vuorenmaa et al. 2017).

Tanto la variación estacional de las concentraciones como las elevadas pérdidas de  $\text{SO}_4^{2-}$  medidas en el cierre de la cuenca de Valiñas parecen estar relacionadas con aportes de sulfato por deposición de aerosoles de origen marino. Las menores concentraciones y pérdidas de  $\text{SO}_4^{2-}$  registradas en Abelar apoyan esta teoría. La variación estacional de las concentraciones sugiere que el  $\text{SO}_4^{2-}$  que se deposita en el suelo no es lixiviado inmediatamente, si no que sufre procesos de reducción en la época húmeda y oxidación en la época seca en las zonas más hidromorfas de la cuenca. En cuencas con suelos hidromorfos los fenómenos de oxidación y reducción pueden contribuir a ampliar la oscilación estacional de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ . De este modo, durante periodos estivales muy secos puede ocurrir la liberación de  $\text{SO}_4^{2-}$  por oxidación de compuestos de azufre previamente reducidos por exceso de agua. A su vez, las formas oxidadas en verano pueden ser lixiviadas durante el siguiente periodo de rehumectación lo que contribuye a aumentar la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Prechtel et al. 2001; Vuorenmaa et al. 2017).

#### 4.- Conclusiones

Las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas de las dos cuencas estudiadas, medidas durante 10 años, se encuentran dentro de los límites indicados en estudios previos en el noroeste de la Península Ibérica, exceptuando el  $\text{SO}_4^{2-}$  en Valiñas, que se observó en concentraciones superiores. Los valores más elevados se observaron en otoño e invierno, períodos con mayor volumen de precipitaciones. De hecho, se detectaron correlaciones significativas entre la altura de la precipitación y las pérdidas de ambos iones. Las concentraciones registradas en Valiñas fueron superiores a las observadas en Abelar, debido a la mayor proximidad a la costa de la primera de las cuencas.

#### 5.- Bibliografía

Akkoyunlu, B.O., y M. Tayanç, 2003. Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey. *Atmos. Environ.* 37, 3571-3579.

- Antelo Cortizas, J.M., y F. Arce Vázquez, 1996. Características físico-químicas das augas superficiais. En: Díaz Fierros, F. (coord.) *As Augas de Galicia*. Consello da Cultura Galega. 351-446 pp.
- Catalán, J.G, 199. *Química del agua*. Editorial Bellisco, 423 pp.
- Fischer, R., V. Mues, E. Ulrich, G. Becher, y M. Lorenz, 2007. Monitoring of atmospheric deposition in European forests and an overview on its implication on forest condition. *Appl. Geochem.* 22(6), 1129-1139.
- Garmo, Ø.A., B.L. Skjelkvåle, H.A. de Wit, L. Colombo, C. Curtis, J. Fölster, A. Hoffmann, J. Hruška, T. Högåsen, D.S. Jeffries, W.B. Keller, P. Krám, V. Majer, D.T. Monteith, A.M. Paterson, M. Rogora, D. Rzychon, S. Steingruber, J.L. Stoddard, J. Vuorenmaa, y A. Worsztynowicz., 2014. Trends in surface water chemistry in acidified areas in Europe and North America from 1990 to 2008. *Water Air Soil Pollut.* 225, 1880. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1880-6>
- 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.
- Matzner, E., y D. Murach 1995. Soil changes induced by air pollutant deposition and their implication for forests in central Europe. *Water Air Soil Pollut.* 85(1), 63-76.
- 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.
- Mirás-Avalos, J.M., M. Valcárcel Armesto, C.A. de Abreu, R. da Silva Dias, y E. Vidal Vázquez, 2015. Temporal oscillation and losses of three carbon forms in a microcatchment of NW Spain. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 46(supl), 296-308.
- Ovalle, A.R.C., C.F. Silva, C.E. Rezende, C.E.N. Gatts, M.S. Suzuki, y R.O. Figueiredo. Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *J. Hydrol.* 481, 191-203.
- Prechtel, A., C. Alewell, M. Armbruster, J. Bittersohl, J.M. Cullen, C.D. Evans, et al., 2001. Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 5(3), 311-326.
- Rodríguez-Suárez, J.A., B. Soto, R. Pérez y F. Díaz-Fierros, 2011. Influence of *Eucalyptus glouulus* plantation growth on water table levels and low flows in a small catchment. *J. Hydrol.* 396, 321-326.
- 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., *Transporte de sólidos en suspensión y elementos químicos asociados desde una cuenca agroforestal*. Tesis Doctoral, Universidade da Coruña, UDC. España. 420 pp.
- 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., 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.
- Silva, B., T. Rivas, E. García-Rodeja, y B. Prieto, 2007. Distribution of ions of marine origin in Galicia (NW Spain) as a function of distance from the sea. *Atmos. Environ.* 41, 4396-4407.
- Straskraba, M., y J.G. Tundisi, 1999. *Reservoir water quality management: Guidelines of lake management*. Kusatsu, Japan: International Lake Environmental Committee, v.9, 227pp.
- Varela Martínez, C., 2002. *Control, diagnosis y prevención de la contaminación difusa en una cuenca agraria*. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, USC, España. 632 pp.
- Vuorenmaa J., A. Augustaitis, B. Beudert, N. Clarke, H.A. de Wit, T. Dirnböck, J. Frey, M. Forsius, I. Indrikson, S. Kleemola, J. Kobler, P. Krám, A.J. Lindroos, L. Lundin, T. Ruoho-Airola, L. Ukonmaanaho, y M. Vána, 2017 Long-term sulphate and inorganic nitrogen mass balance budgets in European ICP Integrated Monitoring catchments (1990-2012). *Ecol. Indic.* 76, 15-29.