

VARIACIONES LONGITUDINALES Y TEMPORALES EN LA HIDROQUÍMICA DEL RÍO DUERO

LONGITUDINAL AND TEMPORAL HYDROCHEMICAL VARIATIONS IN THE DUERO RIVER

Martha A. Velázquez-Machuca¹, José L. Pimentel-Equihua², Manuel Ortega-Escobar²

¹CIIDIR-IPN Unidad Michoacán. Justo Sierra 28. 59510. Jiquilpan, Michoacán. (mvelazquezm@ipn.mx). ²Campus Montecillo, Colegio de Postgraduados. Carretera México- Texcoco km 35.5 Montecillo, Estado de México.

RESUMEN

El río Duero drena una cuenca de 3 512 km² en el noroeste del estado de Michoacán y recibe las aguas residuales generadas por unos 400 mil habitantes y drenajes agrícolas de 20 mil ha, lo que genera un potencial problema de contaminación. Con el objetivo de determinar las variaciones longitudinales y temporales en la hidroquímica del Duero y los factores relacionados, se realizaron análisis físico-químicos (pH, CE, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, P) en muestras de agua en cuatro y dos (Pb, Cu, Fe, Mn, Zn) fechas de muestreo durante 2006 y 2007 en 12 sitios de la corriente. Las aguas fueron de composición mixta-bicarbonatada y sódico-bicarbonatada, del tipo C1S1 y C2S1, clasificándose como eutrofizadas por su concentración de P. Por concentración de contaminantes, el río mostró dos tramos diferenciados: Carapan-Las Adjuntas y Los Espinos-Ibarra, resultado de la intensidad de las actividades antrópicas sobre la corriente. La concentración media de Pb, Cu, Fe, Mn y Zn fue 52.7, 37.3, 14.2, 24.9 y 16.0 µg L⁻¹. Los factores asociados con la química del agua fueron: 1) precipitación-caudales del río; 2) drenajes domésticos; 3) drenajes agrícolas; 4) intemperismo de las rocas carbonatadas; 5) intemperismo de rocas basálticas.

Palabras clave: río Duero, eutrofización, metales pesados, aguas residuales.

INTRODUCCIÓN

El río Duero es una de las corrientes tributarias del río Lerma y la principal fuente de agua superficial en la cuenca del mismo nombre. El Duero nace en el poblado de Carapan, municipio de Chilchota, estado de Michoacán, drena una

ABSTRACT

The Duero river drains a basin of 3 512 km² in the northwest of the state of Michoacán and receives wastewater from about 400 thousand inhabitants and agricultural drainage of 20 000 ha, thus creating a potential contamination problem. In order to determine the longitudinal and temporary variations in the Duero hydrochemistry and related factors, physical-chemical analyses (pH, CE, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, P) were carried out in water samples in four and two (Pb, Cu, Fe, Mn, Zn) sampling dates during 2006 and 2007 in 12 sites of the current. The river waters were of mixed-bicarbonate and sodium-bicarbonate composition, of the type C1S1 and C2S1, ranking as eutrophic for their concentration of phosphorus. Due to the concentration of contaminants, the river exhibited two different sections: Carapan-Las Adjuntas and Los Espinos-Ibarra, as a result of intense human activity on the stream. The average concentration of Pb, Cu, Fe, Mn and Zn were 52.7, 37.3, 14.2, 24.9 and 16.0 mg L⁻¹. The factors associated with water chemistry were: 1) rainfall-river flow; 2) domestic drainage; 3) agricultural drainage; 4) weathering of carbonate rocks; 5) weathering of basaltic rocks.

Key words: Duero river, eutrophication, heavy metals, wastewater.

INTRODUCTION

The Duero river is one of the streams of the Lerma river and the main source of surface water in the basin of the same name. The Duero is born in the town of Carapan, municipality of Chilchota, Michoacán; it drains an area of 3512 km²^[3] and the local population amounts to some 400 thousand inhabitants. Wastewater from two thirds of this population is dumped into the river. The addition of wastewater into water bodies causes

*Autor responsable ❖ Author for correspondence.

Recibido: Mayo, 2009. Aprobado: Mayo, 2010.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 44: 599-609. 2010.

superficie de 3512 km²^[3] y hay una población cercana a los 400 mil habitantes. Las aguas residuales de dos terceras partes de esta población son vertidas al río. La incorporación de aguas residuales a los cuerpos de agua causa un fuerte problema de contaminación (Welch, 1992).

Un aspecto básico en el diseño de medidas para el uso sostenible de los recursos hídricos es el estudio de su composición química, sus variaciones espacio-temporales y su relación con factores ambientales (Vidana, 2008). También son la base para el desarrollo de nuevos modelos de impacto ambiental de los contaminantes (Shea, 2001). Los factores asociados con la hidroquímica de las aguas superficiales son la precipitación, geología subyacente, materia orgánica y actividades antropocéntricas: agricultura, aguas residuales y minería (Wit y Bendoricchio, 2001; Bowes *et al.*, 2003). En el río Duero se han realizado algunos trabajos sobre calidad del agua^[4], pero a la fecha se desconocen las variaciones espacio-temporales de la composición química y los factores asociados. Así, el objetivo de este trabajo fue determinar las variaciones longitudinales y temporales en la hidroquímica del Duero y los factores que influyen en esta variación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

La cuenca del río Duero se ubica al noroeste del estado de Michoacán, 19° 40' 32" a 20° 20' 42" N y 101° 52' 54" a 102° 40' 30" O y cubre una superficie de 3512 km². La corriente principal es el río Duero y las tributarias son el río Tlazazalca, el río Celio y numerosos manantiales localizados en la parte alta de la cuenca^[4].

La cuenca forma parte de la Faja Volcánica Transmexicana y sus cerros se conforman regularmente por una unidad de basalto Cuaternario (Silva, 1988). La temperatura y precipitación media anual oscila de 16 °C a 22 °C y de 200 a 750 mm. La evaporación varía de 1000 a 2300 mm anuales y muestra un gradiente inverso a la precipitación y similar a la temperatura (Garduño *et al.*, 2003).

a severe water contamination problem (Welch, 1992).

A key aspect in the design of measures for the sustainable use of water resources is the study of their chemical composition, their spatial-temporal variations and their relationship with environmental factors (Vidana, 2008). They are also the basis for developing new models of environmental impact on contaminants (Shea, 2001). The factors associated with the hydrochemistry of surface waters are precipitation, underlying geology, organic matter and human activities, namely agriculture, wastewater and mining (Wit and Bendoricchio, 2001; Bowes *et al.*, 2003). In the Duero River some work on water quality^[4] has been carried out, but to date the spatial-temporal variations of the chemical composition and associated factors remain unknown. Thus, the purpose of this study was to determine longitudinal and temporal variations in the hydrochemistry of the Duero and the factors that influence this variation.

MATERIALS AND METHODS

Study area

The Duero river basin is northeast of the state of Michoacán, 19° 40' 32" and 20° 20' 42" N; and 101° 52' 54" to 102° 40' 30" W and covers an area of 3512 km². The main stream is the Duero River and the tributaries are the river Tlazazalca, the Celio river and numerous springs located in the upper part of the basin^[4].

The basin is part of the Trans-Mexican Volcanic Belt and its hills are formed by a quaternary basalt unit (Silva, 1988). The annual mean temperature and precipitation range from 16° C to 22° C and 200 to 750 mm. Evaporation varies from 1000 to 2300 mm per year and shows a gradient inverse to rainfall and similar to temperature (Garduño *et al.*, 2003).

Hydrometry

With the flows of the Duero river^[5] recorded at the gauging stations Las Adjuntas and San Cristóbal during the period 1973-2006 general hydrographs of the river were drawn.

³ Velázquez, M. 2005. Diagnóstico para el saneamiento del río Duero. Informe técnico. SAGARPA-COEFREM, A. C. Zamora, Michoacán, México. 201 p.

⁴ CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2004. Informe de calidad de agua suministrada al distrito de riego 061, "Zamora". Zamora, Michoacán, México. Informe Técnico. 45 p.

Hidrometría

Con los caudales registrados en el río Duero^[5] en las estaciones de aforo Las Adjuntas y San Cristóbal durante 1973 a 2006 se trazaron los hidrogramas generales del río.

Muestreo y análisis de agua

Se seleccionaron 12 sitios del río Duero: Carapan, Ichán, Huáncito, Chilchota, Etúcuaro, zona de manantiales; Las Adjuntas, Los Espinos, Dren A, San Simón, San Cristóbal, sitios con ingreso de drenajes agrícolas y domésticos; El Capulín e Ibarra, zona del barraje, fin del río (Figura 1). Los muestreos se realizaron en el estiaje (mayo y junio de 2006 y febrero de 2007) y lluvias (septiembre de 2006) para el análisis de las variables físico-químicas (FQ): pH, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , P. Los muestreos para los análisis de metales pesados (MP) se realizaron en abril de 2005 y febrero de 2007, para iniciar los estudios exploratorios de estos elementos en el río.

Para las determinaciones FQ se usaron botellas de polietileno de 1.0 L, lavadas con agua bidestilada. Para MP se usaron botellas de polietileno de 0.5 L lavadas con agua acidificada y tres enjuagues con agua bidestilada. Las muestras simples se tomaron del agua superficial en el río; no se agregó conservantes. En ambos casos (FQ y MP) las muestras se llevaron al laboratorio donde estuvieron refrigeradas ($\sim 4^\circ\text{C}$) hasta su análisis. Las determinaciones y las metodologías usadas fueron: pH en potenciómetro Orion; CE en conductímetro Orion (determinados *in situ*); Cl^- , por precipitación; CO_3^{2-} y HCO_3^- por titulación con ácido; SO_4^{2-} , por precipitación con cloruro de bario; Ca^{2+} y Mg^{2+} por

Water sampling and analysis

Twelve sites of the river Duero were selected: Carapan, Ichán, Huáncito, Chilchota, Etúcuaro, spring area; Las Adjuntas, Los Espinos, Dren A, San Simón, San Cristóbal, sites with agricultural and domestic drainage; El Capulín and Ibarra, barrage area, end of the river (Figure 1). The samples were conducted in the dry season (May and June 2006 and February 2007) and rainy season (September 2006) for the analysis of the physicochemical variables (FC): pH, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , P. The samples for heavy metal analyses (MP) were performed in April 2005 and February 2007, to start the exploratory studies of these elements in the river.

For the FC determinations polyethylene bottles of 1.0 L, washed with bidistilled water were used. For MP, bottles of 0.5 L polyethylene washed with acidified water and three rinses with bidistilled water were used. The single samples were taken from surface water in the river, no preservatives were added. In both cases (CF and MP) samples were taken to the laboratory and refrigerated ($\sim 4^\circ\text{C}$) until analysis. The determinations and methodologies used were: pH in Orion potentiometer, EC in Orion conductivity meter (determined *in situ*), Cl^- by precipitation; CO_3^{2-} and HCO_3^- by titration with acid; SO_4^{2-} , by precipitation with barium chloride; Ca^{2+} and Mg^{2+} by atomic absorption; Na^+ and K^+ by flame emission; total P extracted in acid mixture $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HN}_3$ 1:5 and determined by the ascorbic acid method (Eaton *et al.*, 2005); Pb, Cu, Fe, Mn and Zn by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-AES Perkin Elmer 2100), using deionized water for the preparation of patterns.

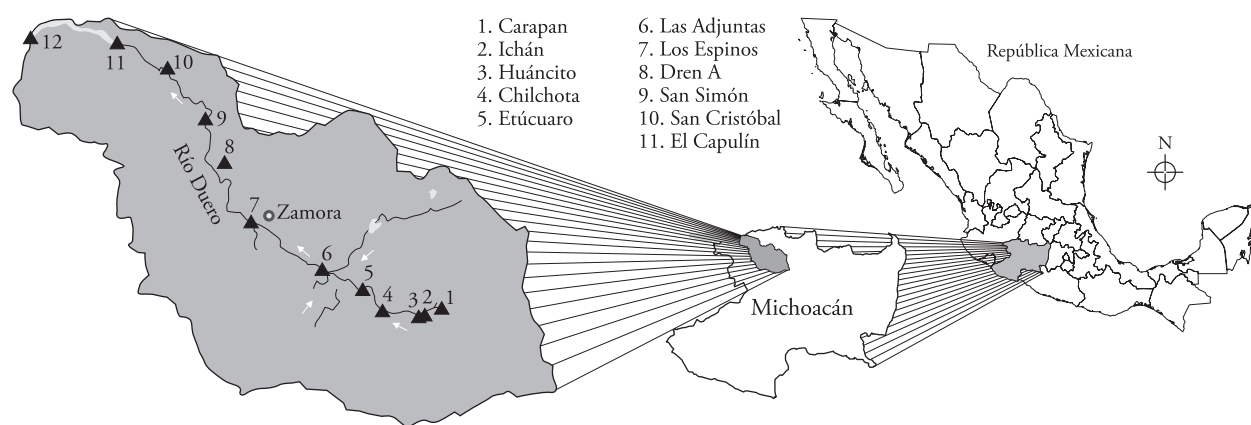


Figura 1. Localización de la cuenca del río Duero y sitios de muestreo.
Figure 1. Location of the Duero River basin and sampling sites.

⁵ CONAGUA, 2007. Registro de aforo de las estaciones hidrométricas “Las Adjuntas” y “San Cristóbal”. Hojas mimeografiadas.

absorción atómica; Na^+ y K^+ por emisión de flama; P total, extractado en mezcla de ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HN}_3$ 1:5 y determinado por el método del ácido ascórbico (Eaton *et al.*, 2005); Pb, Cu, Fe, Mn y Zn por espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES Perkin Elmer 2100), usando agua desionizada para la preparación de patrones.

Análisis de datos

Los datos se compararon con los límites permisibles establecidos por los criterios ecológicos (SEDUE, 1989) y de calidad agrícola del agua (Ayers y Westcot, 1989). Se usó el análisis estadístico multivariado (cluster ascendente jerárquico -CAJ-, prueba de Kruskal-Wallis) y las relaciones iónicas para el estudio de la variación longitudinal y temporal. Para el CAJ se usó el coeficiente de Pearson y el enlace medio. El paquete estadístico utilizado fue XLSTAT (Addinsoft Inc., 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrometría

Los patrones de flujo en las dos estaciones de aforo en el río, Las Adjuntas (aguas arriba) y San Cristóbal (aguas abajo), se ilustran en las Figuras 2 y 3. Las Adjuntas capta los escurrimientos de la principal zona de manantiales, mientras que a San Cristóbal llegan flujos mezclados con drenajes agrícolas y domésticos. Las observaciones sobre los hidrogramas son:

- 1) El marcado ciclo anual es menos variable en Las Adjuntas que en San Cristóbal. Los flujos en ambas estaciones de aforo se correlacionaron

Data Analysis

The data were compared with the permissible limits established by ecological (SEDUE, 1989) and water agricultural quality criteria (Ayers and Westcot, 1989). The statistical multivariate analysis was used (ascending hierarchical cluster, CAJ-Kruskal-Wallis test) and ionic relations for the study of the longitudinal and temporal variation. For CAJ the Pearson coefficient and mean link were used. The statistical package used was XLSTAT (Addinsoft Inc., 2009).

RESULTS AND DISCUSSION

Hydrometry

The flow patterns in the river two gauging stations Las Adjuntas (upstream) and San Cristóbal (downstream) are illustrated in Figures 2 and 3. Las Adjuntas captures the runoff from the main springs area, while flows to San Cristóbal arrive mixed with agricultural and domestic drainage. Observations on the hydrographs are:

- 1) The annual marked cycle is less variable in Las Adjuntas than in San Cristóbal. The flows in both gauging stations were positively correlated ($r=0.84$). The annual mean average flows were 388 and 310 hm^3 for the two stations.
- 2) The end of the dry season occurred in February in Las Adjuntas, with an average base flow of $9.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, while in San Cristóbal it was in April with an average base flow of $1.34 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
- 3) The base flow response showed a broad wave (Figures 2 and 3) greater in Las Adjuntas than in San Cristóbal, characteristic of the rivers fed by

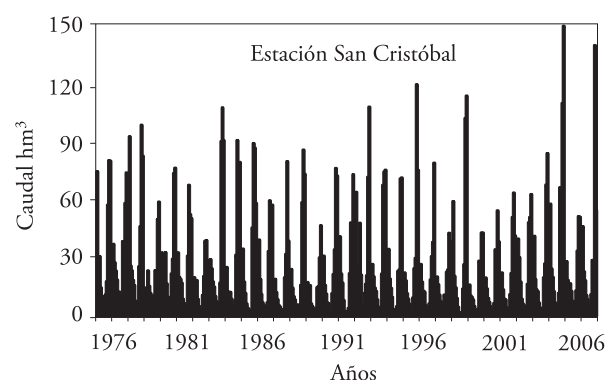
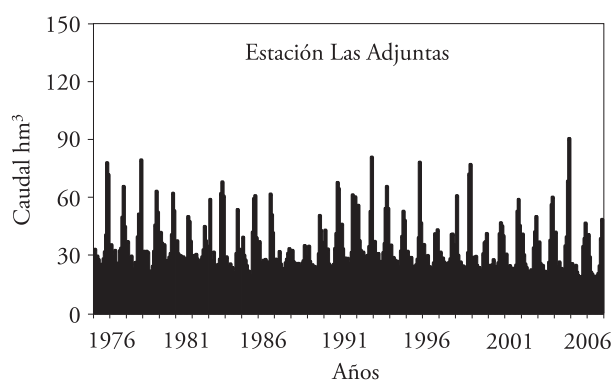


Figura 2. Hidrogramas de las estaciones de aforo Las Adjuntas y San Cristóbal para el periodo 1972-2006.
Figure 2. Hydrographs of the gauging stations Las Adjuntas and San Cristóbal for the 1972-2006 period.

positivamente ($r=0.84$). Los flujos medios anuales fueron 388 y 310 hm^3 anuales para las dos estaciones.

- 2) El fin de la temporada de estiaje se presentó en febrero en Las Adjuntas, con un flujo base medio de $9.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, mientras que en San Cristóbal ocurrió en abril con flujo base medio de $1.34 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
- 3) La respuesta del flujo base mostró una ancha onda (Figuras 2 y 3) de mayor magnitud en Las Adjuntas que en San Cristóbal, característica de los ríos alimentados por corrientes subterráneas (Cardenal *et al.*, 1992). En San Cristóbal la corriente se comportó como un afluente con baja contribución de aguas subterráneas pero con altos caudales en los periodos de lluvia.
- 4) Los picos en los flujos son más marcados en San Cristóbal que en Las Adjuntas, aún cuando la precipitación fue menor en la zona de captación de la primera estación. En Las Adjuntas, los suelos altamente porosos y los materiales geológicos fracturados circundantes determinan una alta infiltración del agua de lluvia, en tanto que en San Cristóbal los suelos circundantes presentan altos porcentajes de arcilla y potentes espesores con baja capacidad de infiltración. El flujo en San Cristóbal tiene, por tanto, una rápida respuesta a los escurrimientos generados en la época de lluvias.

Hidroquímica del río Duero

Las aguas del río Duero presentaron dos tipos principales de composición (base equivalente-carga): mixta-bicarbonatada y sódico-bicarbonatada. Otros iones y elementos predominantes fueron Cl^- , SO_4^{2-} y P (Cuadro 1). La composición mixta-bicarbonatada se observó en los 10 primeros sitios estudiados (Carapan a San Cristóbal). En los sitios El Capulín e Ibarra el agua fue sódico-bicarbonatada. El pH fue 6.6 a 7.7 y está dentro del límite máximo permitido para agua de riego (SEDUE, 1989).

La CE indicó una baja ($152 \mu\text{S cm}^{-1}$) a moderada ($390.0 \mu\text{S cm}^{-1}$) salinidad de las aguas (Ayers y Westcot, 1989). La concentración media de Ca^{2+} , Mg^{2+} y HCO_3^- fue 12.2 mg L^{-1} ($610 \mu\text{Eq L}^{-1}$), 9.1 mg L^{-1} ($750 \mu\text{Eq L}^{-1}$) y 112.6 mg L^{-1} ($1846 \mu\text{Eq L}^{-1}$). La concentración media de Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-} fue 17.9 , 10.3 y 7.0 mg L^{-1} (779 , 290 y $146 \mu\text{Eq L}^{-1}$).

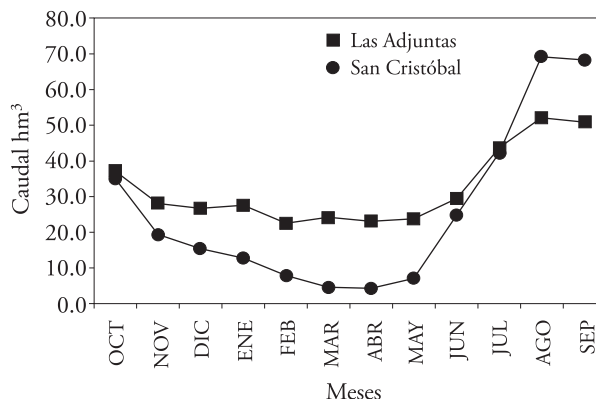


Figura 3. Hidrograma de las estaciones de aforo Las Adjuntas y San Cristóbal para el año 2006.

Figure 3. Hydrograph of the gauging stations Las Adjuntas and San Cristóbal for the year 2006.

underground streams (Cardenal *et al.*, 1992). In San Cristóbal the current behaved as a tributary with low groundwater input but with high flows during the rainfall period.

- 4) Flow peaks are more pronounced in San Cristóbal than in Las Adjuntas, even though the precipitation was lower in the catchment area of the first station. In Las Adjuntas, soils are highly porous and the surrounding geological materials determine a high infiltration of rainwater, whereas in San Cristóbal the surrounding soils show high percentages of clay and great thickness with low infiltration capacity. The flow in San Cristóbal has therefore a rapid response to the runoff generated during the rainfall period.

Hydrochemistry of the river Duero

The river Duero presented two major water types of composition (equivalent base-load): mixed-bicarbonate and sodium-bicarbonate. Other ions and prevailing elements were Cl^- , SO_4^{2-} and P (Table 1). The mixed-bicarbonate composition was observed in the first 10 sites studied (Carapan to San Cristóbal). In the sites of El Capulín and Ibarra water was sodium-bicarbonate. The pH was 6.6 to 7.7 and is within the maximum limit allowed for irrigation water (SEDUE 1989).

The EC indicated a low ($152 \mu\text{S cm}^{-1}$) to moderate ($390.0 \mu\text{S cm}^{-1}$) water salinity (Ayers and Westcot, 1989). The average concentration of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- was 12.2 mg L^{-1} ($610 \mu\text{Eq L}^{-1}$).

La concentración media de P fue 0.4 mg L^{-1} . En el 95 % de las muestras de agua se detectaron concentraciones de P mayores de 0.1 mg L^{-1} , valor límite en ríos y arroyos para controlar la eutrofización acelerada (SEDUE, 1989). Sin embargo, con la clasificación de Sharpley y Rekolainen (1997) el estado trófico del río puede considerarse en un estado inicial de eutrofización o índice trófico oligotrófico al no superar en ninguna de las muestras una concentración de P total de 4 mg L^{-1} .

La concentración media de los metales fue 52.7, 37.3, 24.9, 16.0 y $14.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pb, Cu, Mn, Zn y Fe) y ninguno de ellos superó el límite máximo permitido para agua de riego (SEDUE, 1989). El orden de concentración media en el río fue: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe}$. La mayor concentración de Pb posiblemente esté asociada al intemperismo de las formaciones basálticas de la zona. Los basaltos contienen en promedio $3 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb (Shotyk y Le Roux, 2005). Es de notar que la alta toxicidad del Pb, aún en concentraciones relativamente bajas ($50 \mu\text{g L}^{-1}$), y su capacidad de acumularse en la cadena trófica lo sitúa como uno de los componentes más peligrosos para la biota en los ambientes acuáticos (Shotyk y Le Roux, 2005), razón suficiente para estudios más detallados de este elemento en el río Duero.

Variaciones longitudinales

Clasificación ascendente jerárquica (CAJ) de sitios

Para el CAJ se usaron los datos de pH, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y P de los muestreos de mayo, junio y febrero, con 36 observaciones: 1-12: Carapan-Ibarra, muestreo de mayo; 13-24, Carapan-Ibarra en junio; 25-36, Carapan-Ibarra en febrero. Del CAJ resultaron tres grupos (Figura 4): 1) sitios Los Espinos, Dren A, San Simón, San Cristóbal, El Capulín e Ibarra (números 7-12, 20-24 y 32-36); 2) sitios Carapan, Ichán, Huáncito, Chilchota, Etúcuaro y Las Adjuntas (números 13-18 y 25-31); 3) sitio Chilchota, muestreo de febrero. Con los grupos 1) y 2) se delimitaron dos tramos en el río con una concentración diferencial de contaminantes: la parte alta, con los sitios Carapan-Las Adjuntas y la parte baja con los sitios Los Espinos-Ibarra.

Cuadro 1. Composición química de las aguas del río Duero para cuatro (CE, pH, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , P) y dos fechas de muestreo (Pb, Cu, Fe, Mn, Zn).

Table 1. Chemical composition of the Duero river in four (EC, pH, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , P) and two sampling dates (Pb, Cu, Fe, Mn, Zn).

Variable	Unidad	Mínimo	Máximo	Media	DE [†]
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	152.0	390.0	229.6	64.1
pH		6.6	7.7	7.1	0.3
Na^+	mg L^{-1}	6.9	32.0	17.9	7.1
K^+	mg L^{-1}	0.8	18.0	3.9	3.1
Ca^{2+}	mg L^{-1}	6.0	20.4	12.2	3.5
Mg^{2+}	mg L^{-1}	3.4	20.3	9.1	2.8
Cl^-	mg L^{-1}	2.5	21.3	10.3	5.8
SO_4^{2-}	mg L^{-1}	1.0	20.2	7.0	5.6
HCO_3^-	mg L^{-1}	75.0	170.8	112.6	25.3
P total	mg L^{-1}	0.1	1.8	0.4	0.4
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	nd [‡]	202.0	52.7	53.4
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	nd	79.0	37.3	27.0
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	nd	159.0	14.2	41.6
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	9.0	68.0	24.9	18.1
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	nd	93.0	16.0	19.2

[†] DE: desviación estándar. [‡] no detectable $\diamond$ [†] DE: standard deviation. [‡] undetectable.

9.1 mg L^{-1} ($750 \mu\text{Eq L}^{-1}$) and 112.6 mg L^{-1} ($1846 \mu\text{Eq L}^{-1}$). The average concentration of Na^+ , Cl^- and SO_4^{2-} was 17.9, 10.3 and 7.0 mg L^{-1} (779, 290 and $146 \mu\text{Eq L}^{-1}$).

The average concentration of P was 0.4 mg L^{-1} . In 95 % of the water samples, the P concentrations detected were above 0.1 mg L^{-1} , a limit value in rivers and streams to control accelerated eutrophication (SEDUE, 1989). However, with the classification by Sharpley and Rekolainen (1997), the trophic state of the river can be considered in an initial state of eutrophication or oligotrophic trophic index as it does not exceed a total P concentration of 4 mg L^{-1} in none of the samples.

The average concentration of metals was 52.7, 37.3, 24.9, 16.0 and $14.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pb, Cu, Mn, Zn and Fe) and none of them exceeded the maximum allowed for irrigation water (SEDUE, 1989). The order of average concentration in the river was: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe}$. The highest concentration of Pb may be associated with weathering of basaltic formations in the area. Basalts contain on average $3 \mu\text{g g}^{-1}$ of Pb (Shotyk and Le Roux, 2005). It is

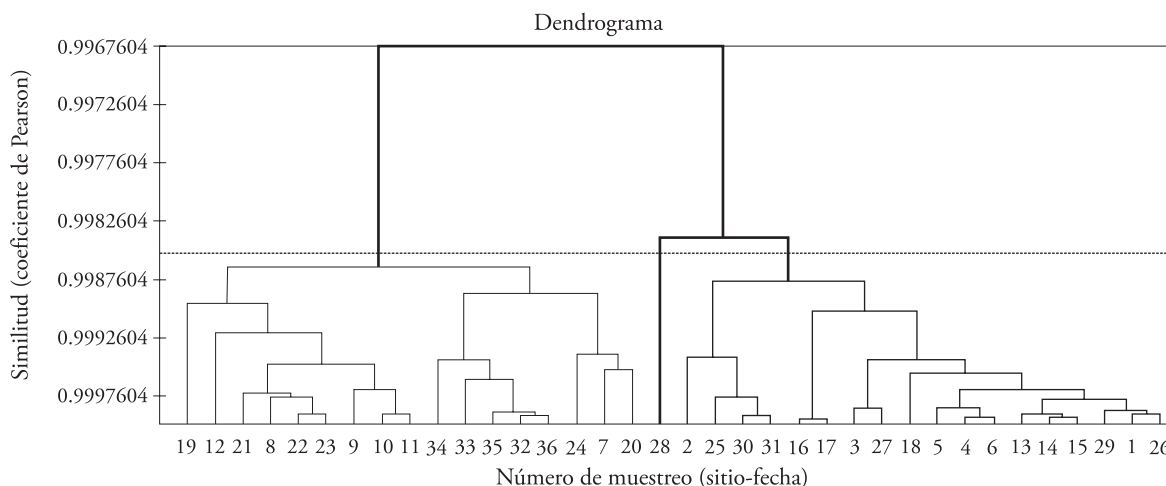


Figura 4. Agrupación de sitios de muestreo en el río Duero por concentración de contaminantes utilizando análisis estadístico multivariado (clasificación ascendente jerárquica CAJ).

Figure 4. Grouping of sampling sites in the Duero River based on contaminant concentration using multivariate statistical analysis (hierarchical ascending classification, CAJ).

La variación de la concentración de P en el río se muestra en la Figura 5, donde se observa la tendencia creciente en la parte baja derivada de los drenajes urbanos y agrícolas. El P es uno de los constituyentes más importantes de las aguas residuales domésticas y de drenajes agrícolas (Welch, 1992; Wit y Bendoricchio, 2001). En el río Duero se vierten los drenajes de los principales centros urbanos de la cuenca, siendo la densidad de población de 76 y 180 hab km⁻² en la parte alta y baja. Además, los drenajes agrícolas de unas 20 000 ha se incorporan en la parte baja del río.

Conductividad eléctrica (CE) e iones mayores

La CE y la concentración de los iones mayores mostraron una tendencia creciente en la parte baja (Figura 5). En la parte alta las aguas se clasificaron como clase C1 (agua de baja salinidad) y en la parte baja como C2. El incremento en la CE y la concentración de iones mayores en la parte baja (Figura 5), se deriva de procesos naturales de acarreo de las soluciones y del mezclado de las aguas con drenajes domésticos y agrícolas.

El aumento del Ca²⁺ puede estar asociado, además, a la disolución de carbonatos que afloran en los suelos circundantes al río. El índice de saturación (IS=pHa-pHc) (Ayers y Westcot, 1989) de la calca en las aguas del Duero fue de -0.74 a -1.63, indicando una subsaturación del Ca²⁺ y posibles

noteworthy that the high toxicity of Pb, even in relatively low concentrations (50 mg L⁻¹) and its ability to accumulate in the food chain makes it one of the most hazardous components for biota in aquatic environments (Shotyk and Le Roux, 2005), sufficient reason for further study of this element in the Duero river.

Longitudinal variations

Hierarchical ascending classification (CAJ) of sites

For CAJ the data of pH, EC, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ and P of the sampling in May, June and February were used, with 36 observations: 1-12: Carapan-Ibarra, sampling in May; 13-24, Carapan-Ibarra in June; 25-36, Carapan-Ibarra in February. Three groups emerged from CAJ (Figure 4): 1) the sites Los Espinos, Dren A, San Simón, San Cristóbal, El Capulín and Ibarra (numbers 7-12, 20-24 and 32-36); 2) the sites Carapan, Ichán, Huáncito, Chilchota, Etúcuaro and Las Adjuntas (numbers 13-18 and 25-31); 3) Chilchota site, February sampling. In groups 1) and 2) two sections in the river were identified with a different concentration of contaminants: the top, with sites Carapan-Las Adjuntas and the lower with the sites Los Espinos-Ibarra.

The variation of P concentration in the river is shown in Figure 5, where an increasing trend is

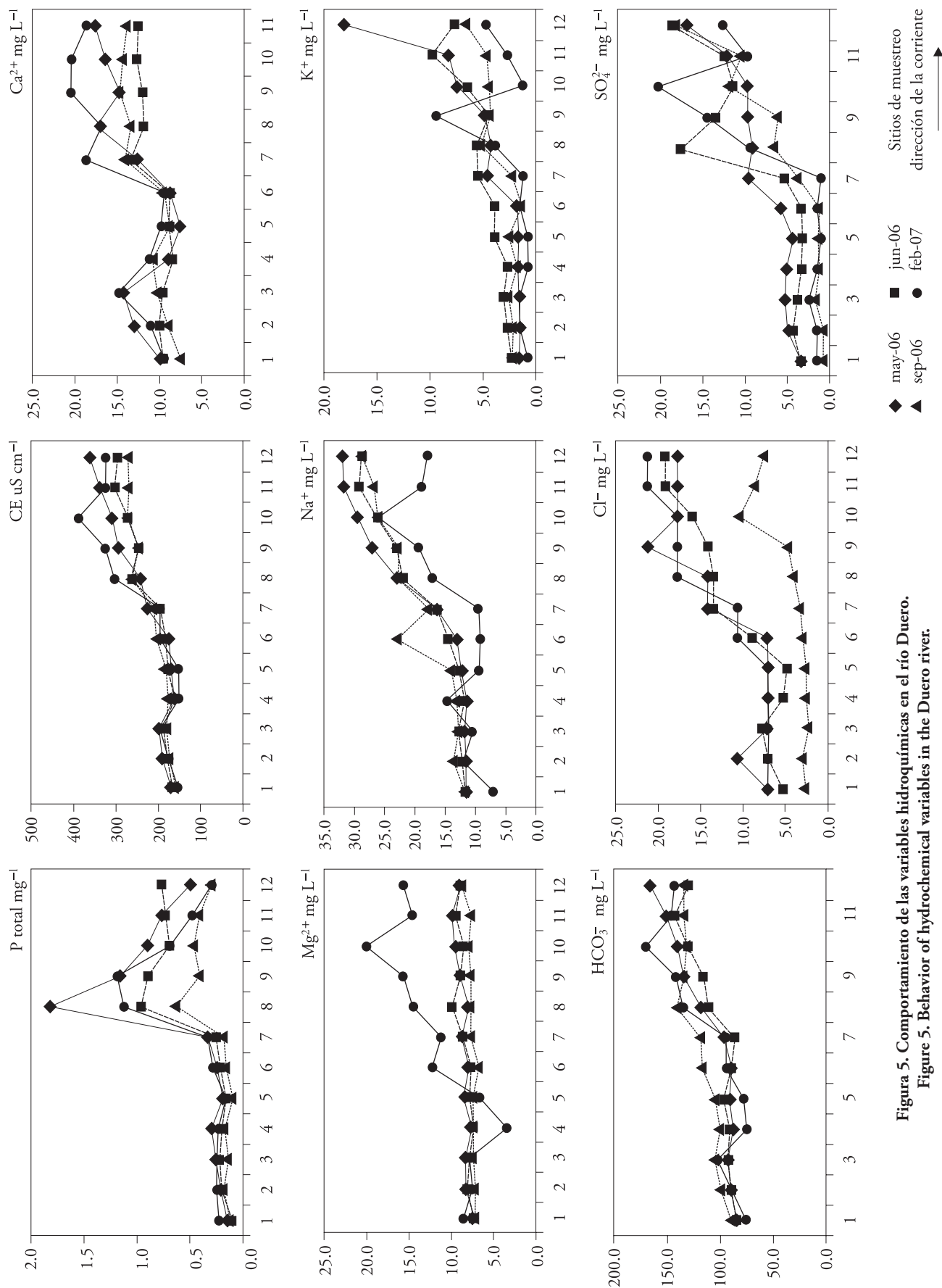


Figura 5. Comportamiento de las variables hidroquímicas en el río Duero.
Figure 5. Behavior of hydrochemical variables in the Duero river.

procesos de disolución de los materiales calcáreos. En el caso del HCO_3^- , puede estar influyendo además la descomposición bacteriana del carbono orgánico (Neal *et al.*, 2004), derivado de los drenajes domésticos que se vierten al río.

Las correlaciones positivas P–CE ($r=0.63$), P– Na^+ ($r=0.59$) y P– SO_4^{2-} ($r=0.61$) y los interceptos cercanos a cero (-0.38 , -0.10 y 0.15) apoyan la hipótesis de un origen común de estas variables, principalmente doméstico y agrícola.

Relaciones iónicas y enriquecimiento de iones en el río

El Cl^- se ha usado como ion conservativo (Kim *et al.*, 2002) en el estudio de la variación en la hidroquímica de los cuerpos de agua. En el río Duero, las relaciones $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ y Cl^-/K^+ disminuyeron en la parte baja (Figura 6), mientras que $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ aumentaron. Este comportamiento de los iones refleja la influencia de las distintas fuentes de contaminantes en la hidroquímica de este cuerpo de agua. En la parte alta del río (Carapan-Las Adjuntas), dominan los procesos de intemperismo como fuente de estos iones mientras que los drenajes domésticos y agrícolas ocupan un lugar secundario. En la parte baja del río (Los Espinos-Ibarra) dominan los procesos de mezclado de soluciones de los drenajes domésticos y agrícolas.

Variaciones temporales

Los cambios en las variables analizadas en cuatro fechas de muestreo no fueron significativos para P total, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- y SO_4^{2-} ; caso contrario del Cl^- y K^+ (prueba de Kruskal Wallis). La concentración de Cl^- y K^+ fue menor en la temporada lluviosa, asociada a procesos de dilución. Para Pb, Cu, Fe y Mn, en dos fechas de muestreo, las diferencias fueron significativas, pero para Zn no fueron significativas (prueba de Kruskal Wallis). La concentración de estos metales fue mayor en febrero, respecto a abril.

El mayor flujo, y por tanto mayor escorrentía, registrado en el río durante febrero en relación con abril (ver apartado de hidrometría), podría explicar estas diferencias. Sin embargo, se requieren estudios más detallados para determinar el comportamiento de los metales pesados en la corriente.

observed in the lower part resulting from urban and agricultural drainage. Phosphorus is one of the most important constituents of domestic and agricultural drain wastewater (Welch, 1992; Wit and Bendoricchio, 2001). In the Duero river drains from the main urban centers of the basin are discharged, where the population density is of 76 and 180 inhabitants km^{-2} in the top and bottom areas. In addition, the farm drainage of about 20 000 ha is channeled into the lower river.

Electrical conductivity (EC) and major ions

The EC and the concentration of major ions showed an increasing trend in the lower part (Figure 5). In the upper section waters were classified as class C1 (low salinity water) and in the lower as C2. The increase of EC and the concentration of major ions in the lower part (Figure 5) derive from the natural processes of carrying solutions and the mixing of water with domestic and agricultural drains.

The increased Ca^{2+} may be associated also with the dissolution of carbonates that crop out in the land surrounding the river. The saturation index ($\text{IS}=\text{pHa}-\text{pHc}$) (Ayers and Westcott, 1989) of calcite in the water of the Duero was -0.74 to -1.63 , indicating an undersaturation of Ca^{2+} and possible dissolution processes of calcareous materials. In the case of HCO_3^- , the bacterial decomposition of organic carbon (Neal *et al.*, 2004) may be also influencing, derived from household drains discharged into the river.

The positive correlations P–CE ($r=0.63$), P– Na^+ ($r=0.59$) and P– SO_4^{2-} ($r=0.61$) and intercepts close to zero (-0.38 , -0.10 and 0.15) support the hypothesis of a common origin of these variables, primarily domestic and agricultural.

Ionic relations and ion enrichment in the river

The Cl^- is used as a conservative ion (Kim *et al.*, 2002) in the study of the variation of water body hydrochemistry. In the Duero river, $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ and Cl^-/K^+ decreased in the lower part (Figure 6), whereas $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ increased. This behavior of ions shows the influence of the different sources of contaminants on the hydrochemistry of this body of water. In the upper river (Carapan-

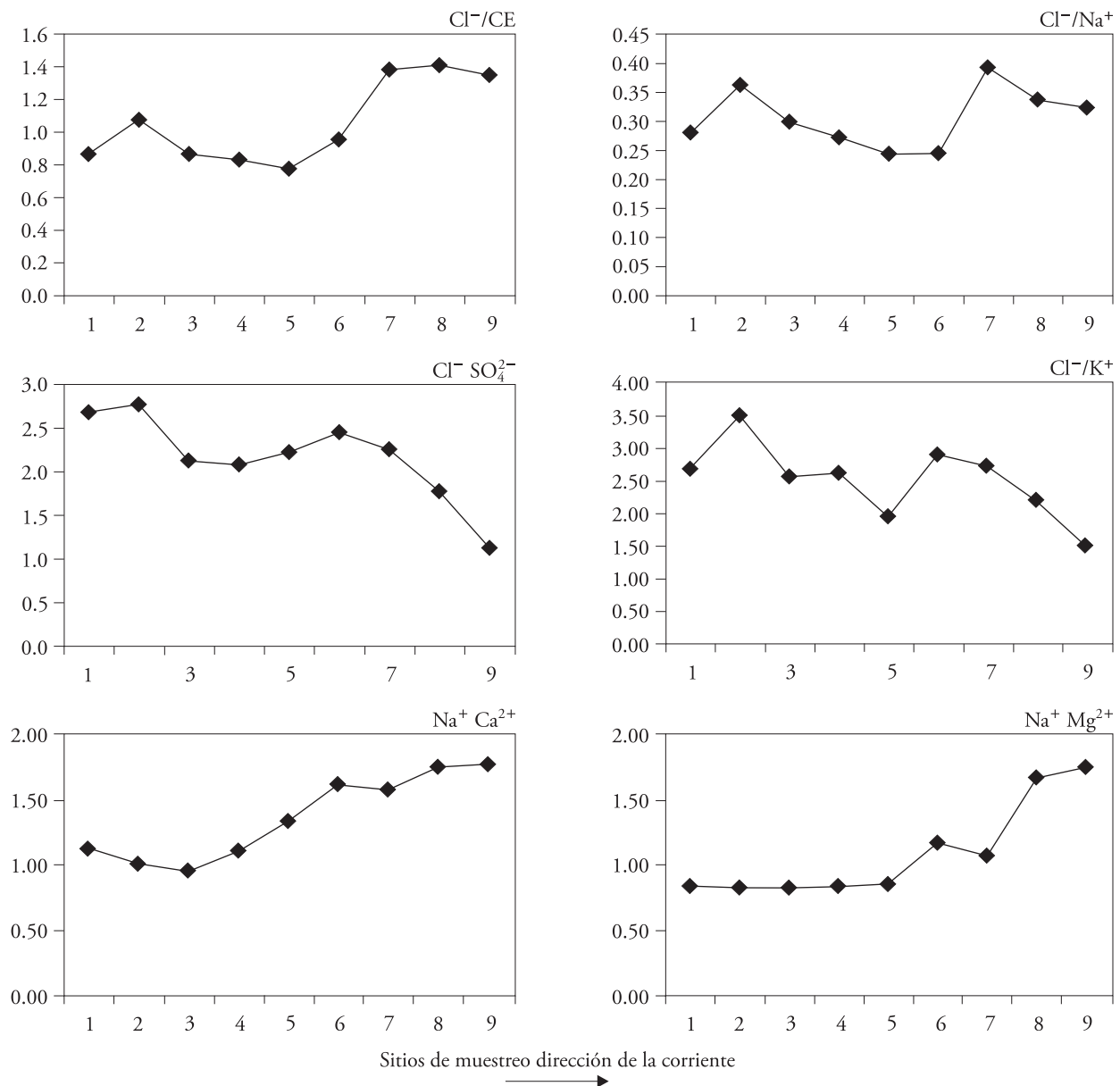


Figura 6. Comportamiento de las relaciones iónicas en el río Duero.
Figure 6. Behavior of ionic relations in the Duero river.

CONCLUSIONES

Las aguas del Duero fueron de composición mixta-bicarbonatada y sódico-bicarbonatada, de salinidad C1S1 y C2S1 y eutrofizadas por su concentración de P. Por concentración de contaminantes, el río mostró dos tramos diferenciados: Carapan-Las Adjuntas y Los Espinos-Ibarra, debido a la intensidad de las actividades antropocéntricas sobre la corriente. Todas las variables analizadas estuvieron dentro de los límites máximos permitidos para agua de

Las Adjuntas) the weathering processes prevail as a source of these ions, while domestic and agricultural drainages are secondary. In the lower river (Los Espinos-Ibarra) the mixing processes of household and agriculture drainage solutions predominate.

Temporal variations

Changes in the variables analyzed in four sampling dates were not significant for total P, EC Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , HCO_3^{-} and SO_4^{2-} , unlike the

riego. Los factores asociados con la química del agua fueron: 1) precipitación-caudales del río; 2) drenajes domésticos; 3) drenajes agrícolas; 4) intemperismo de las rocas carbonatadas; 5) intemperismo de rocas basálticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el IPN y El Colegio de Michoacán, A. C. para realizar este trabajo.

LITERATURA CITADA

- Ayers, R. S., y D. W. Westcot. 1989. La calidad del agua y su uso en la agricultura. Estudio FAO Riego y Drenaje 29 Rev. 1. Alfaro J., F. (traductor). 174 p.
- Bowes, M. J., W. A. House, and P.A. Hodgkinson. 2003. Phosphorus dynamics along a river continuum. *Sci. Total Environ.* 313: 199-212.
- Cardenal, J., J. Benavente, y J. J. Cruz. 1992. Caracterización hidroquímica de las relaciones río-acuífero en la sierra de Lújar (Granada). *Geogaceta* 11: 59-60.
- Eaton, A. D., L. S. Clesceri, E. W. Rice, and A. E. Greesberg. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st. Edition. American Public Health Association, Washington, DC. pp: 250-270.
- Garduño V., H., P. Corona A., e I. Israde V. 2003. Geología. *In: Atlas Geográfico del Estado de Michoacán. EDDISA 2ª edición.* Secretaría de Educación del Estado de Michoacán. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 300 p.
- Kim, K., J. S. Lee, C. W. Oh, G. S. Hwang, J. Kim, S. Yeo, Y. Kim, and S. Park. 2002. Inorganic chemicals in an effluent-dominated stream as indicators for chemical reactions and streamflows. *J. Hydrol.* 264: 147-156.
- Neal, C., H. P. Jarvie, A. J. Wade, M. Neal, R. Wyatt, H. Wickham, L. Hill, and N. Hewitt. 2004. The water quality of the LOCAR Pang and Lambourn catchments. *Hydrol. and Earth System Sci.* 8: 614-635.
- SEDUE (Secretaría de Desarrollo urbano y Ecología). 1989. Acuerdo en por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Aguas CE-CCA-001/89. DOF 13/dic/1989.
- Sharpley, A. N., and S. Rekolainen. 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications. *In: Tunney, H., O. Carton, P. Brookes, and A. Johnson (eds). Phosphorus Loss from Soil and Water.* CAB International, New York. pp: 1-53.
- Shea, O. I. 2001. An economic approach to reducing water pollution: point and diffuse sources. *Sci. Total Environ.* 282/283: 49-64.
- Shotyk, W., and G. Le Roux. 2005. Biogeochemistry and cycling of lead. *In: Sigel, A., H. Sigel, and R. Sigel (eds). Metal Ions in Biological Systems.* Taylor and Francis Group. Boca Raton, FL. pp: 239-275.
- Cl^- and K^+ (Kruskal Wallis test). The concentration of Cl^- and K^+ was lower in the rainy season, associated with dilution processes. For Pb, Cu, Fe and Mn in two sampling dates, the differences were significant, but not for Zn (Kruskal Wallis test). The concentration of these metals was higher in February compared to April.
- The increased flow, and therefore higher runoff recorded in the river during February compared to April (see section on hydrometric), could explain these differences. However, further studies are required to determine the behavior of heavy metals in the stream.

CONCLUSIONS

The river Duero water showed a mixed-bicarbonate and sodium-bicarbonate composition, of C1S1 and C2S1 salinity and eutrophic for its concentration of P. As to the concentration of contaminants, the river showed two distinct sections: Carapan-Las Adjuntas and Los Espinos-Ibarra, due to the intensity of human activities on the stream. All the variables analyzed were within the maximum permissible limits for irrigation water. The factors associated with the water chemistry were: 1) rainfall-river flow; 2) domestic drainage; 3) agricultural drainage; 4) weathering of carbonate rocks; 5) weathering of basaltic rocks.

—End of the English version—



- Silva M., L. 1988. Algunos aspectos de los basaltos y andesitas cuaternarios de Michoacán Oriental. *Rev. Mex. Ciencias Geol.* 7: 89-96.
- Vidana, S. M. 2008. The hydrochemical framework of surface water basins in Southern Ghana. *J. Environ. Hydrol.* 16(3) January 2008. Electronic source. <http://www.hydroweb.com/jehabs/yidana2abs>.
- Welch, E. B. 1992. Ecological Effects of Wastewater. *Applied Limnology and Pollutant Effects.* 2nd. Ed. Chapman & Hall London, UK. pp: 82-88.
- Wit, M., and G. Bendoricchio. 2001. Nutrient fluxes in the Po basin. *Sci. Total Environ.* 273: 147-161.