Programa Integral de Calidad de Aguas del río Colorado

Subprograma de Análisis Estadístico

Análisis Estadístico de los Parámetros Fisicoquímicos Metales y Metaloides

Estación piloto "Buta Ranquil"

Comité Interjurisdiccional del Río Colorado

Grupo Interempresario

Universidad Nacional del Sur – Departamento de Matemática

NOVIEMBRE 2017

Prólogo

La gestión de la calidad del agua en la cuenca del río Colorado determina la necesidad de conocer el estado y la evolución de su condición, en relación con los diferentes usos a que es destinado el recurso. Con frecuencia es necesario dar respuesta a interrogantes tales como:

- ¿Cuál es la calidad del agua en un sitio específico?
- ¿Su condición la hace apta para todos los usos a que es destinada?
- ¿Cuál ha sido el grado de cumplimiento en el tiempo de los valores guía para un uso determinado?
- ¿Existen tendencias en la calidad del agua?
- ¿De qué manera ha influido un evento determinado en la calidad del agua?
- ¿Cuáles son las fuentes de contaminantes y cuál es su magnitud?
- ¿De qué manera ciertos parámetros de calidad de aguas se relacionan con otro en un sitio dado?
- ¿Cuáles son las cargas de materiales que entran o salen de un sistema?

Para tal fin, en el Comité Interjurisdiccional del Río Colorado (COIRCO) históricamente se han diseñado distintos programas de evaluación cuyo objetivo ha sido tomar conocimiento de diferentes aspectos de la calidad del agua que permitieran dar respuesta a los citados interrogantes.

Dado que la calidad del agua es un atributo que presenta variabilidad espacial y temporal, los diferentes programas de evaluación desarrollados por el COIRCO usualmente se han basado en un relevamiento inicial, de duración limitada y circunscripto a un área determinada, tendiente a establecer un diagnóstico preliminar del estado del recurso, identificar sitios de interés y seleccionar parámetros clave de calidad del agua que se consideraba debían estar sujetos a vigilancia en forma permanente en el futuro. En base a los resultados y conclusiones de dicho relevamiento, posteriormente se ha llevado a cabo el diseño de programas de monitoreo a largo plazo, en estaciones de muestreo con diferentes ubicaciones geográficas, operadas con una frecuencia preestablecida, con la finalidad de evaluar la variación espacial y temporal del aspecto considerado.

El desarrollo de los mencionados programas de monitoreo ha generado a través de los años un volumen considerable de datos de calidad de aguas, los cuales han sido progresivamente almacenados en bases de datos a los fines de su interpretación posterior. Si bien, a medida que fueron obtenidos, dichos datos han brindado una valiosa información en relación con la aptitud de la calidad del agua para los diferentes usos en un momento y lugar determinados, ciertas conclusiones tales como la caracterización de la calidad del agua en un sitio específico, la detección de tendencias de cambio en dicha calidad o la existencia de diferencias significativas

entre períodos previos y posteriores a un evento particular, solo pueden ser extraídas a través del análisis estadístico inferencial realizado sobre las observaciones de varios años.

Con ese objetivo, desde el inicio de los diferentes programas de evaluación, se llevó a cabo una minuciosa planificación de todos los aspectos ligados a la generación de los datos de calidad de aguas, con miras a garantizar la calidad de los mismos y su adecuación al posterior análisis estadístico. A tal fin, los mencionados estudios fueron desarrollados en el marco de un programa de aseguramiento de la calidad de las operaciones de campo y laboratorio, el cual tenía por objeto poner bajo control aspectos vinculados al muestreo (preparación de envases, calibración de equipos, obtención y preservación de las muestras en campo, tiempo máximo de almacenamiento de las mismas, cadenas de custodia, muestras de control de calidad, auditorías en campo etc.) y al análisis físico-químico en el laboratorio (selección de laboratorios calificados que operaran bajo programas de aseguramiento de la calidad según Norma ISO 17025, empleo de métodos analíticos publicados en fuentes internacionales de referencia, instrumental de alto desempeño analítico, auditorías, análisis de muestras control y de materiales de referencia certificados de las diferentes matrices a analizar, etc.)

Independientemente de todas estas medidas tendientes a garantizar la calidad de los datos, previo a la evaluación estadística de los mismos, se llevó a cabo, como se detalla más adelante en este informe, la validación de la totalidad de dichos datos, a fin de identificar valores atípicos, no atribuibles a la variabilidad natural o inducida por acción antrópica de la calidad del agua, que pudieran afectar las conclusiones que se extrajeran de los mismos.

Dada la gran cantidad de datos de calidad de aguas existente en la base de datos del COIRCO, como estrategia para abordar el trabajo, se resolvió plantear como objetivo de la primera etapa del Subprograma Procesamiento Estadístico la evaluación y procesamiento de los datos correspondientes a la estación Buta Ranquil por ser esta la estación que posee la serie más completa y además cuenta con datos de medición de caudal, los cuales ayudan a la interpretación de los mismos. Por tratarse de una única estación esta evaluación estuvo necesariamente restringida al análisis de la variación temporal, cuyos resultados se presentan en este informe junto con la estadística descriptiva de los datos existentes de la mencionada estación para un período de 15 años (2000 – 2015).

El tratamiento estadístico de los datos fue realizado en el marco del convenio suscrito entre el Comité Interjurisdiccional del Río Colorado y el Departamento de Matemática de la Universidad Nacional del Sur.

Los objetivos planteados en la primera etapa del Subprograma fueron alcanzados plenamente, habiéndose obtenido valiosa información a partir del tratamiento estadístico descriptivo e inferencial de los datos, en relación con su caracterización y con la detección de tendencias y cambios en la calidad del agua determinados por la escasez hídrica que comenzó a registrarse a partir de junio de 2010.

La incorporación de los datos estadísticamente tratados a la base de datos de calidad de aguas del COIRCO facilitará su utilización y a la vez agilizará y simplificará su difusión en forma resumida, añadiéndole las conclusiones que permite extraer el análisis inferencial de los mismos.

En ese contexto, una visión completa de la calidad del agua en la cuenca requiere extender la evaluación de los datos a otras estaciones de la red de monitoreo de calidad de aguas, ubicadas aguas arriba y aguas abajo de la estación Buta Ranquil, a fin de someter a idéntico análisis a cada

uno de ellas y, por último, proceder a evaluar la variación espacial a escala de cuenca de los parámetros considerados, la cual podría existir por influencia de factores naturales y antrópicos con distinta ubicación geográfica.

La evaluación de la variación espacial permitirá extraer conclusiones en relación con la influencia de factores locales sobre determinados parámetros de calidad de aguas, la detección de fuentes de aporte no conocidas y la magnitud del transporte de cargas de determinadas sustancias a través del sistema.

Bioq. Ricardo Alcalde
Asesor en Calidad de Aguas
COIRCO

Noviembre de 2017

Sub-Programa

Procesamiento Estadístico de Datos de Metales y Metaloides en Columna de Agua

Lista de colaboradores

Prólogo a cargo del Asesor de Calidad de Aguas de COIRCO, Bioq. Ricardo Alcalde

Informe a cargo del Lic. Valdemar Delhey

Tutor: Dr. Ricardo Camina;

Asesora: Dra. Nélida Winzer

Departamento de Matemática

Universidad Nacional del Sur

Contenido Informe

Introducción 9
Obtención de datos 11
Procedimientos estadísticos 15
Resultados Variables fisicoquímicas 21
Resultados Metales y Metaloides 29
Resumen Final 39
Referencias 41
Anexo I 41
    Base de datos 43
Apéndice 49
    Regresión con el caudal 51
    Curvas LESS para caracterizar la variación estacional 57
    Correlaciones entre las variables fisicoquímicas 59
    Uso de Modelos Aditivos Generalizados (GAMs) para estudio de tendencias 61

Introducción

En este trabajo se analizan estadísticamente los datos de calidad de agua en columna líquida (metales, metaloides y variables fisicoquímicas), disponibles para la estación de monitoreo Buta Ranquil (período 2000 – 2015). Este estudio se realiza dentro del marco del Programa Integral de Aguas del Río Colorado, Subprograma Calidad del Medio Acuático (COIRCO 2015).

COIRCO lleva a cabo desde el año 2000 un programa de monitoreo de calidad de aguas en la cuenca del río Colorado, con el propósito de evaluar permanentemente la aptitud del agua en relación a los distintos usos del recurso (fuente de agua potable, irrigación, bebida para el ganado, y medio para el desarrollo de la vida acuática). Dicho programa involucra la determinación mensual de parámetros de calidad de agua en estaciones ubicadas estratégicamente a lo largo de la cuenca del río Colorado (Figura 1).

Figura 1. Red de estaciones de monitoreo de agua del Subprograma Calidad del Medio Acuático en el sistema del río Colorado (tomado de COIRCO (2015)).

En esta primera parte del estudio, el análisis de los datos se limita a la estación Buta Ranquil. Se eligió esta estación como punto inicial del estudio por dos motivos principales. En primer lugar, la estación Buta Ranquil cuenta con datos históricos de caudales diarios (dispone desde 1940 de una estación de medición hidrométrica, propiedad de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación). Además, al estar ubicada en la cuenca alta del Río Colorado (Figura 1), la caracterización de su calidad de agua sirve como referencia para comparar con la calidad de sitios ubicados aguas abajo, tarea que se realizará en futuros estudios.

Las sustancias analizadas incluyen metales y metaloides -relevantes por su toxicidad para el ser humano, los cultivos, el ganado y la biota acuática- , y variables fisicoquímicas, entre ellas el contenido de sales –variable importante en el contexto del uso de agua para irrigación- , y la conductividad -una variable considerada en el Modelo de Distribución de Áreas de Riego, base para el acuerdo del río Colorado-.

Los parámetros de calidad del agua suelen variar estacionalmente, en gran parte en respuesta a las fluctuaciones del caudal (Edwards 1973, IHD-WHO 1978, Oborne *et al.* 1980, Hirsch *et al.* 1991, Meybeck *et al.* 1996, GEMS 2002, Giri & Singh 2014). El régimen del río Colorado es nival, con aportes secundarios por precipitación (COIRCO 2015). Con caudales mínimos en otoño-invierno, el período de crecida comienza con la fusión nival primaveral, alcanzando registros máximos en verano, con valores medios que triplican a los invernales (Figura 2). Precipitaciones entre febrero y agosto pueden provocar crecidas importantes, pero de corta duración.

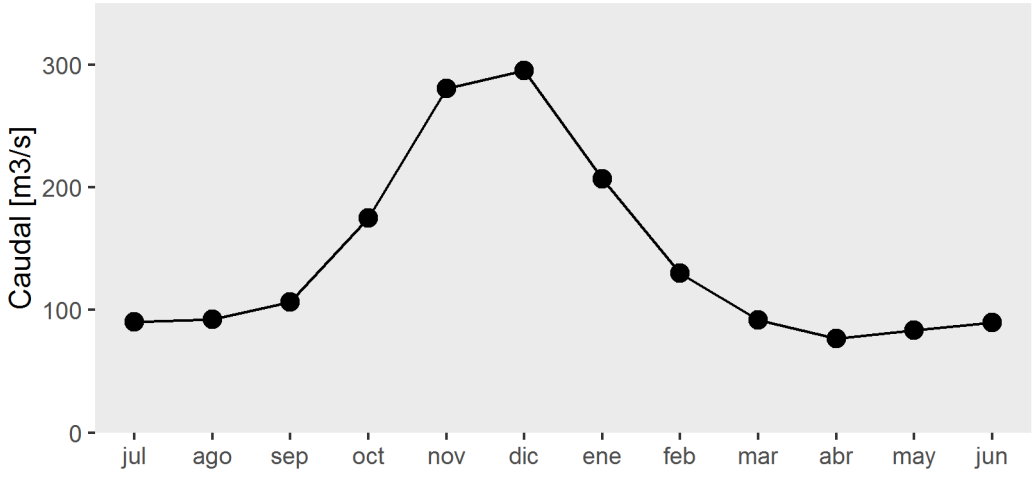


Figura 2. Caudales medios mensuales (julio 1999-junio 2015), Buta Ranquil.

El caudal medio anual para la estación Buta Ranquil, calculado sobre una serie temporal de 73 años (abril 1940 – junio 2013), es de 148 m^3/s. Los registros de ciclos hidrológicos anuales fluctúan alrededor de este valor, alternándose años de abundancia con otros de escasez hídrica. A partir del ciclo 2010-2011 se manifiesta una atípica y preocupante sucesión de ciclos con bajos caudales medios, que continúa hasta la actualidad (Figura 3). A este período se lo identifica como "período de escasez hídrica".

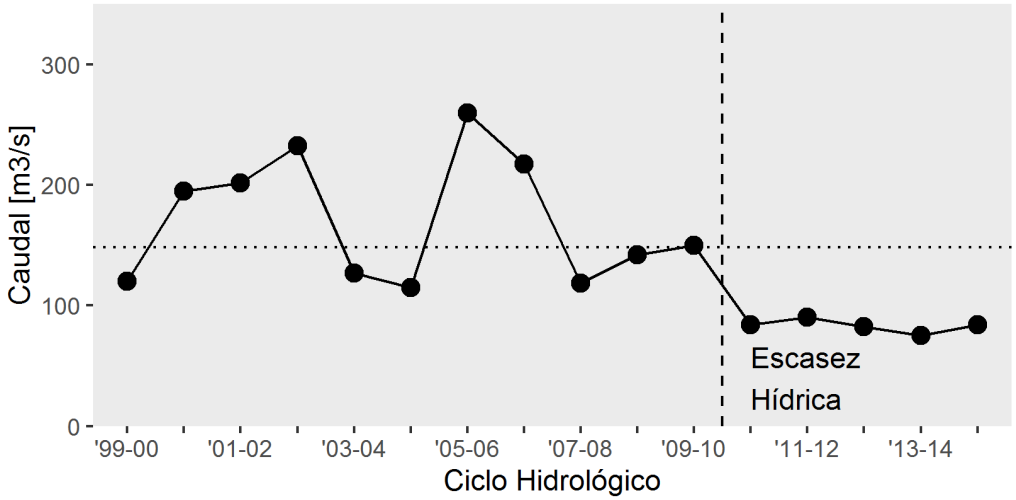


Figura 3. Caudales medios anuales de los ciclos hidrológicos comprendidos entre julio 1999 - junio 2015, Buta Ranquil. Línea horizontal punteada: caudal medio (abril 1940 – junio 2013).

Objetivos del trabajo:

- Generar la base de datos de metales y metaloides de Buta Ranquil.
- Combinar dicha base de datos con la de parámetros fisicoquímicos de Buta Ranquil (disponible en el sistema de bases de datos de COIRCO), incorporando además datos diarios de caudal.
- Validar las bases de datos: controlar errores de transcripción y verificar la consistencia interna de los resultados informados por los laboratorios.
- Realizar un análisis descriptivo de los datos (forma de las distribuciones, medidas de centralización, dispersión, posición, asimetría y curtosis).
- Estudiar la relación de los parámetros fisicoquímicos y de los metales y metaloides con el caudal.
- Describir cambios estacionales en los parámetros medidos, y relacionarlos con los fluctuaciones de caudal.
- Estudiar posibles tendencias o cambios temporales en las concentraciones de metales y metaloides y de parámetros fisicoquímicos. En particular, evaluar si el período de "escasez hídrica" (que comienza en el ciclo 2010-2011 y se extiende hasta el día de hoy) presenta diferencias respecto al período de ciclos hidrológicos previos, similares a los históricos.
- Contrastar los valores de metales y metaloides observados, con los valores guía internacionales para agua potable, uso agrícola, uso ganadero y vida acuática (CCME 2012, O.M.S. 2008), con miras a la definición futura de un índice de calidad de agua (CCME 2001). ¿Se superaron los valores guías? ¿Qué parámetros están involucrados? ¿Con qué frecuencia y en qué grado fueron superados? De los parámetros que no superaron los valores guías: ¿cuáles están cercanos y ameritan una atención especial?

Con la experiencia obtenida en este trabajo se espera sentar las bases de procedimientos para optimizar el análisis y el procesamiento de los datos de las restantes estaciones, así como el análisis de futuros datos.

Obtención de datos

La estación de monitoreo de Buta Ranquil se ubica en la cuenca alta del río Colorado, cerca de la confluencia de los ríos Barrancas y Grande (Figura 1), en una zona de intenso volcanismo en épocas remotas y manifestaciones esporádicas en el presente y actividad petrolera (COIRCO 2015).

Las campañas de muestreo del programa de monitoreo de aguas comenzaron en febrero de 2000. A partir del ciclo hidrológico 2004-05 (un ciclo hidrológico anual se extiende desde el 1 de julio al 30 de junio del año siguiente), se implementó un diseño de muestreo periódico de frecuencia mensual; previamente los muestreos fueron irregulares (Tabla 1).

Tabla 1. Cronograma de muestreo. Celdas grises: meses muestreados. Celdas blancas: meses no muestreados. Celdas rayadas: meses muestreados con datos aún no analizados.

Ciclos Anuales		Meses												Ciclos anuales		
		jul	ago	sep	oct	nov	dic	ene	feb	mar	abr	may	jun			
Previo a la Escasez Hídrica	'99-00													'99-00	Campañas no periódicas	
	'00-01													'00-01		
	'01-02													'01-02		
	'02-03													'02-03		
	'03-04													'03-04		
	'04-05													'04-05	Ciclos anuales "completos"	Campañas periódicas mensuales
	'05-06													'05-06		
	'06-07													'06-07		
	'07-08													'07-08		
	'08-09													'08-09		
	'09-10													'09-10		
Escasez Hídrica	'10-11													'10-11		
	'11-12													'11-12		
	'12-13													'12-13		
	'13-14													'13-14		
	'14-15													'14-15		
	'15-16													'15-16		

Se cuenta con datos de un total de 161 campañas de muestreo, correspondientes a 17 ciclos hidrológicos anuales. El programa de monitoreo sigue desarrollándose en la actualidad, pero en este trabajo se analizan los datos disponibles hasta diciembre de 2015.

En 11 de los 17 ciclos anuales se cuenta con datos "completos", es decir, datos de frecuencia mensual: 6 de los ciclos completos corresponden al período previo a la escasez hídrica (julio 2004 – junio 2010) y 5 ciclos al período de escasez hídrica (julio 2010 – junio 2015).

La empresa Monitoreos Ambientales fue responsable de la medición *in situ* de **pH** y **conductividad**, así como de la toma de muestras y el envío de las mismas a laboratorios para la determinación de parámetros fisicoquímicos y de metales/metaloides.

Los parámetros fisicoquímicos **dureza total, sólidos disueltos totales, sílice, calcio, magnesio, sodio, potasio, bicarbonato, cloruro** y **sulfato** fueron determinados por el laboratorio de aguas EPAS (Ente Provincial de Agua y Saneamiento de Neuquén). La concentración de magnesio no se

determinó analíticamente, sino que se calculó indirectamente en función de las determinaciones de dureza total y calcio.

El pH y la conductividad también fueron medidos en el laboratorio, pero no se analizaron estadísticamente ya que dichos parámetros están sujetos a alteraciones durante el período comprendido entre la toma de muestra y el análisis.

La determinación de las concentraciones de 10 metales y metaloides -**cinc, cobre, níquel, plomo, arsénico, cromo, selenio, molibdeno, cadmio** y **mercurio-** estuvo a cargo del laboratorio del Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN), dependiente del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR). En enero de 2011 se agregó **uranio** al conjunto de metales/metaloides determinados.

Por más detalles del diseño del muestreo y de las técnicas empleadas por los laboratorios, consultar COIRCO (2015).

Además, se cuenta con registros de **caudales diarios** de la estación Buta Ranquil, suministrados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. La serie temporal de caudales diarios -que presenta algunos datos faltantes- fue completada con datos de caudal calculados por el Ente Casa de Piedra, previa verificación de la comparabilidad de ambas series.

Tabla 2. Abreviaturas.

Abreviatura/símbolo	Parámetro
CE	Conductividad
SDT	Sólidos disueltos totales
Si	Sílice
Dur	Dureza total
Ca	Ca^{2+}, Calcio
Mg	Mg^{2+}, Magnesio
Na	Na^{+}, Sodio
K	K^{+}, Potasio
HCO3	HCO_3^{-}, Bicarbonato
Cl	Cl^{-}, Cloruro
SO4	SO_4^{2-}, Sulfato

Símbolo	Parámetro
Zn	Cinc
Cu	Cobre
Ni	Níquel
Pb	Plomo
As	Arsénico
Cr	Cromo
U	Uranio
Se	Selenio
Mo	Molibdeno
Cd	Cadmio
Hg	Mercurio

Procedimientos estadísticos

Datos fisicoquímicos faltantes

Hay datos fisicoquímicos faltantes en cinco campañas de muestreo (Tabla 3). En abril de 2006 no se cuenta con el informe del laboratorio EPAS, por lo que sólo se tienen datos de los parámetros determinados *in situ* (conductividad y pH). En las restantes cuatro campañas se detectaron evidentes fallas de consistencia interna en los valores reportados por el laboratorio. Se encontraron problemas en índices utilizados rutinariamente en la evaluación de la calidad de informes de análisis de aguas (APHA 2005): fallas en el balance anión-catión, en la relación sólidos disueltos totales medidos/sólidos disueltos calculados, y en la relación conductividad medida/suma de cationes o aniones. A partir de los resultados obtenidos de un análisis orientado a la identificación de *outliers* en estas fechas, se decidió omitir los datos considerados erróneos (Tabla 3).

Tabla 3. Datos fisicoquímicos faltantes.

Campaña	Datos excluidos de los análisis
febrero 2000[(1)]	Dur, Ca, Mg, Cl
noviembre 2004[(1)]	Cl
enero 2005[(1)]	Na
abril 2006[(2)]	SDT, Si, Dur, Ca, Mg, Na, K, HCO3, Cl, SO4
julio 2007[(1)]	Dur, Ca, Mg, SO4

[(1)]Datos considerados erróneos (falta de consistencia interna en los valores reportados por el laboratorio). [(2)] Informe de laboratorio EPAS faltante.

Datos censurados en metales y metaloides

Los metales y metaloides ocurren en muy bajas concentraciones en aguas naturales. Las muestras de agua a menudo contienen concentraciones menores a los límites de cuantificación (LC) de las técnicas analíticas de laboratorio. Estos registros, denominados "datos censurados", son informados por el laboratorio como "valores menores al límite de cuantificación" (< LC). Los límites de cuantificación suelen reducirse en el tiempo, conforme los laboratorios adoptan instrumental y técnicas analíticas más avanzadas. Esto ocurrió con los límites de cuantificación de los 11 metales y metaloides analizados en este estudio (Figura 4). –Los datos de metales y metaloides motivo del presente análisis son, en consecuencia, series temporales con datos censurados en múltiples niveles (es decir, informados por el laboratorio con múltiples LC).

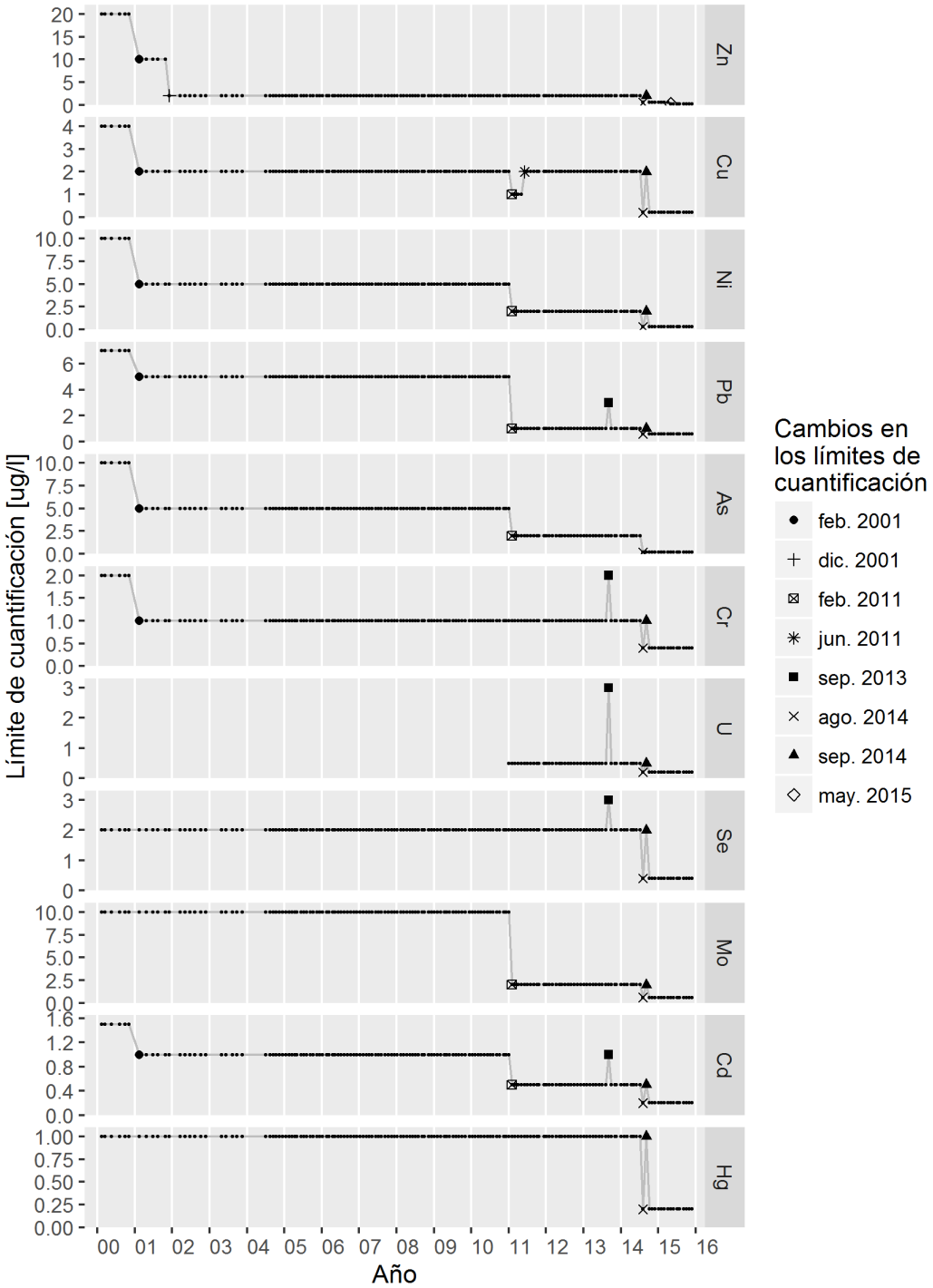


Figura 4. Cambios en los límites de cuantificación de metales y metaloides, en función a cambios en las técnicas analíticas respectivas. Zn: Cinc, Cu: Cobre, Ni: Níquel, Pb: Plomo, As: Arsénico, Cr: Cromo, U: Uranio, Se: Selenio, Mo: Molibdeno, Cd: Cadmio, Hg: Mercurio.

El análisis estadístico de conjuntos de datos con registros censurados requiere a menudo de técnicas especiales (Helsel 2011). Algunos estadísticos resumen básicos, como la media o la varianza, no son calculables, al menos de forma directa. Otros estadísticos, como la mediana, el máximo u otras medidas de posición (cuantiles), pueden calcularse (o no), según la proporción de datos cuantificados. En el caso de conjuntos de datos con múltiples censuras, los cuantiles estimables están dados por el porcentaje de datos cuantificados que superan el límite de

cuantificación del dato censurado al máximo nivel. Así, por ejemplo, con un 65% de datos cuantificados que superan dicho límite, se pueden calcular el máximo de la muestra, el cuartil 3 (Q3: valor que supera al 75% de los datos), y la mediana, no así el cuartil 1 (Q1: valor que deja por debajo el 25% de los datos), ni el mínimo.

Diagramas de cajas y brazos

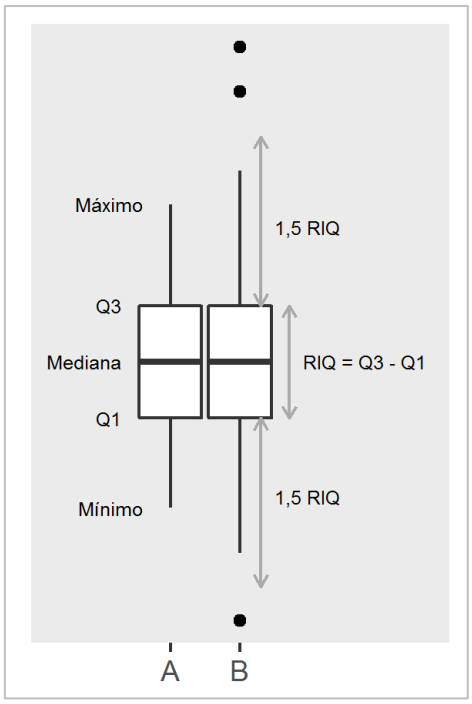


Figura 5. Dos ejemplos de diagramas de cajas y brazos (ver texto).

Los diagramas de cajas y brazos (Tukey 1977) son resúmenes gráficos de la distribución de datos, basados en 5 estadísticos de posición (el máximo, el mínimo, la mediana, el Q1 y el Q3). La Figura 5 muestra dos casos de diagramación (A y B), de acuerdo a la ausencia o presencia de valores "extremos", respectivamente. En ambos casos, la mediana se indica mediante una línea horizontal, y la caja encierra el 50% de los datos centrales, siendo Q1 el límite inferior de la caja, y Q3 el superior. La altura de la caja (Q3 – Q1) se denomina rango intercuartil (RIQ). Los "brazos" superior e inferior se extienden desde los bordes de la caja hasta los puntos extremos superior e inferior respectivamente, que distan a lo sumo 1,5 RIQ; observaciones más extremas, si las hubiera, se grafican individualmente (caso B).

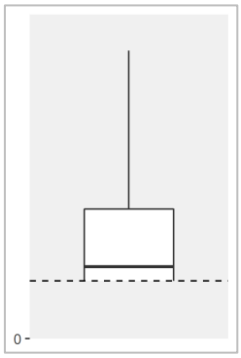


Figura 6. Ejemplo de diagrama de cajas y brazos para datos censurados.

Los diagramas de cajas y brazos pueden adaptarse para conjuntos de datos censurados (Helsel 2011), como ilustra la Figura 6. La línea horizontal interrumpida señala el límite de cuantificación (que, en el caso de conjuntos de datos con múltiples censuras, es el límite de cuantificación del dato censurado al mayor nivel). Como se mencionó previamente, los cuantiles inferiores a dicho límite no se pueden calcular (al menos directamente) y, por lo tanto, no pueden ser representados en el diagrama (en el ejemplo de la Figura 6, el Q1 y el mínimo). Nótese que en este caso, al ser desconocido Q1, no se puede calcular el RIQ y, a su vez, no se puede establecer el límite del brazo superior. Para estos casos, optamos utilizar como límite 1,5 veces Q3, lo que equivale a asumir que Q1 = 0. (Conjuntos de datos censurados, al presentar valores tan bajos, suelen tener distribuciones asimétricas hacia la derecha, con lo que se espera que los valores de Q1 estén cercanos a cero. Esto es válido siempre y cuando los gráficos se construyan en la escala aritmética, es decir, sin transformar los datos.)

Métodos no paramétricos

En este estudio se aplican tres pruebas no paramétricas:

- La prueba de correlación tau de Kendall (Helsel & Hirsch 1992), para investigar las relaciones de los parámetros de calidad de agua con el caudal.
- La prueba de tendencia de Kendall, en la versión desarrollada por Hirsch & Slack (1984), para investigar posibles cambios temporales crecientes o decrecientes de los parámetros de calidad de agua.
- La prueba de suma de rangos, o prueba de Mann-Whitney (1947) o prueba de suma de rangos de Wilcoxon (1945), para evaluar si el período de escasez hídrica difiere, en cuanto a sus parámetros de calidad de agua, respecto al período previo.

Las tres son independientes de la distribución de los datos ("*distribution-free*"), es decir, no requieren que los datos sigan una distribución normal, ni otra distribución dada. Al ser pruebas basadas en rangos (posición relativa de los datos), son resistentes a la presencia de valores extremos ("*outliers*"), y el resultado de la prueba es insensible a transformaciones monótonas de los datos. Además, son aplicables a datos censurados. En todas las pruebas estadísticas trabajamos con un nivel de significancia del 5%; es decir, concluimos que una prueba es significativa si su valor $p \leq 0{,}05$.

Para las pruebas de tendencia de Kendall y la prueba de suma de rangos se utilizaron exclusivamente los datos de ciclos anuales con frecuencia de muestreo mensual (de julio de 2004 a junio de 2015, ver Tabla 1), para evitar potenciales sesgos relacionados con un muestreo estacional desbalanceado.

Pruebas de tendencia (prueba de tendencia de Kendall)

En este estudio se aplicó la forma modificada por Hirsch & Slack (1984) de la prueba "clásica" de tendencia de Mann-Kendall (Helsel & Hirsch 1992). Esta variante tiene dos extensiones. Primero, es aplicable a datos que exhiben variación estacional (Hirsch *et al.* 1982). Aquí utilizamos la versión original expuesta por Hirsch *et al.* (1982), que trabaja con datos mensuales, donde cada mes actúa como "bloque estacional". Segundo, aplica una corrección a la prueba de significancia para controlar los efectos de una posible correlación serial de los datos (Hirsch & Slack 1984). Por estas características, suele denominarse "prueba de tendencia estacional de Kendall para datos correlacionados" (entre otros nombres). En este trabajo se la identifica simplemente como "prueba de tendencia de Kendall (Hirsch & Slack 1984) ". Se recomienda utilizar esta prueba con series temporales de al menos 10 años. La presencia de datos faltantes no impide su aplicación. El signo del coeficiente tau de la prueba indica si la tendencia es de incremento o disminución.

Estimador de pendiente de Kendall

Para los parámetros que mostraron tendencias significativas, se calculó la magnitud de la tendencia con el estimador de pendiente "estacional" de Kendall (Hirsch *et al.* 1982). Es un estimador no paramétrico, robusto ante datos extremos. Al tratarse de una tasa, la interpretación "natural" (e implícita) es de un cambio lineal del parámetro en el tiempo. Sin embargo, dado que el patrón de cambio no necesariamente es lineal, debe interpretarse tan sólo como una medida "general" de cambio en el período estudiado. Esta medida está íntimamente relacionada con la prueba de tendencia Kendall: los residuales obtenidos al restarle a los datos los efectos temporales dados por la pendiente de Kendall, no manifiestan tendencia temporal al aplicarles la prueba de Mann-Kendall.

Comparación del período de escasez hídrica con el período previo (prueba de suma de rangos)

La prueba de suma de rangos, entonces, compara los valores de los parámetros de calidad de agua del período de escasez hídrica (5 ciclos anuales comprendidos entre julio de 2010 y junio de 2015), con los del período previo (6 ciclos, comprendidos entre julio de 2004 y junio de 2010, Tabla 1). Si bien estos lapsos presentan datos faltantes en algunos parámetros fisicoquímicos (Tabla 3), su cantidad es baja respecto al total de datos (de un total de 132 datos, a lo sumo dos datos faltantes en un parámetro dado), por lo que no tendrían mayor influencia sobre los resultados.

La prueba de suma de rangos evalúa si los datos de un grupo tienden a ser mayores (o menores) que los del segundo grupo. Se suele entender que esta prueba compara las medidas de centralización (medias o medianas), pero para que esta interpretación sea válida, los datos deben cumplir ciertos requisitos (ver Helsel & Hirsch 1992). El resultado de la prueba indica si hay diferencias, y su signo, pero no su magnitud.

Estimador de Hodges-Lehmann de la magnitud de diferencia entre dos grupos

Para cuantificar las diferencias en las pruebas de suma de rangos que resultaron significativas, se calculó el estimador de Hodges-Lehmann (Helsel & Hirsch 1992). Este valor es la mediana de todas las diferencias posibles entre pares de datos del período de escasez hídrica y el período previo. No es igual a la diferencia entre medianas de los períodos, aunque sus valores suelen estar cercanos. El estimador de Hodges-Lehmann está relacionado con la prueba de suma de rangos en el sentido que, si a los valores de un grupo le restamos esta constante, los residuales resultantes no muestran diferencias con los datos del otro grupo al aplicar la prueba de suma rangos.

Aplicación de las pruebas a datos censurados (metales y metaloides)

La prueba tau de correlación de Kendall puede usarse con datos con múltiples niveles de censura (Helsel & Hirsch 1992, Helsel 2011), y es por lo tanto apropiado para el análisis de los datos de metales y metaloides. Al trabajar con datos censurados, se reportan sólo el signo y la significancia de las correlaciones, no así las estimaciones de las magnitudes, ya que éstas no tienen valor comparativo: los valores de los coeficientes de correlación dependen no sólo de la fuerza de las correlaciones, sino también de las proporciones de datos censurados (Helsel & Hirsch 1992, Helsel 2011).

Tanto la prueba de suma de rangos como la prueba de tendencia de Kendall pueden utilizarse con datos con múltiples niveles de censura. Sin embargo, si el límite de cuantificación varía en función del tiempo, como ocurre con los datos de metales y metaloides (Figura 4), a fines de evitar sesgos en los resultados, se recomienda “censurar al máximo nivel” (Helsel & Hirsch 1992). Esto significa considerar como “empatados” a todos los datos menores al mayor límite de cuantificación de los datos censurados, ya sea que éstos estén o no censurados.

Aplicando este criterio a los datos de metales y metaloides, sólo el cobre y el cinc mantienen una proporción relativamente alta de datos cuantificados (los límites de cuantificación de los restantes metales y metaloides se reducen significativamente recién hacia el final del período analizado). Dado que la potencia de las pruebas (capacidad de encontrar diferencias o tendencias, cuando éstas están presentes) se reduce al aumentar la proporción de datos censurados, el cinc y el cobre son los únicos metales/metaloides analizados con las pruebas de suma de rangos y de tendencia de Kendall.

Sin embargo, ni para el cobre ni para el cinc no fue factible calcular el estimador de Hodges-Lehmann, ni el estimador de pendiente de Kendall, ya que su cálculo requiere de una mayor proporción de datos cuantificados.

Resultados

Variables fisicoquímicas

Los estadísticos resumen de las variables fisicoquímicas se muestran en la Tabla 4, los histogramas en la Figura 7, y los diagramas de cajas y brazos en la Figura 8. Salvo para el magnesio y el sílice, en general las distribuciones fueron relativamente simétricas, o ligeramente asimétricas hacia la izquierda (asimetrías negativas). El sílice, la variable que exhibe la distribución más particular, mostró una alta concentración de datos en la zona central, y registros extremos en la cola derecha, lo que se ve reflejado en el índice de asimetría positivo relativamente alto (1,8). En cuanto a la variabilidad relativa de los iones mayoritarios (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}), el magnesio, cloruro y sodio fueron los más variables, con coeficientes de variación entre 31-39%, y el bicarbonato el menos variable (15%).

Tabla 4. Estadísticos resumen de los parámetros fisicoquímicos (febrero de 2001 – diciembre de 2015, Buta Ranquil). Mna: Mediana, CV%: coeficiente de variación porcentual (100 Desvío/Media), Asim.[(1)]: Asimetría. Todas las variables en mg/l, salvo CE (µS/cm) y pH.

	n	Media	Mna.	S	CV%	Asim.[1]	Q1	Q3	Min.	Máx.
pH	161	7,9	7,92	0,28	-	-0,5	7,74	8,1	7,11	8,53
CE	161	979	997	235	24	-0,5	832	1184	402	1379
SDT	160	613	630,5	141	23	-0,5	527	716	283	907
Si	160	20,3	20,6	4,6	23	1,8	17,5	22,4	8	45,8
Dur	158	261	265	50	19	-0,5	239	298	135	375
Ca	158	88,5	90,2	17,4	29	-0,4	80	100,4	44	134
Mg	158	9,58	9,5	3,8	40	0,5	7,07	11,98	1,8	24,3
Na	159	94,4	94,8	29,2	31	-0,3	76,5	117	29,8	144
K	160	2,92	2,81	0,78	27	0,2	2,39	3,43	1,1	4,9
HCO3	160	72,1	73,6	10,5	15	0	65	79	45,9	108
Cl	158	151	150	50	33	-0,2	119	190	46	241
SO4	159	182	190	38	21	-0,5	161	205	92	274

[(1)] Valores negativos de asimetría indican una distribución asimétrica hacia la izquierda (cola izquierda larga respecto a la cola derecha), mientras que valores positivos indican asimetría hacia la derecha.

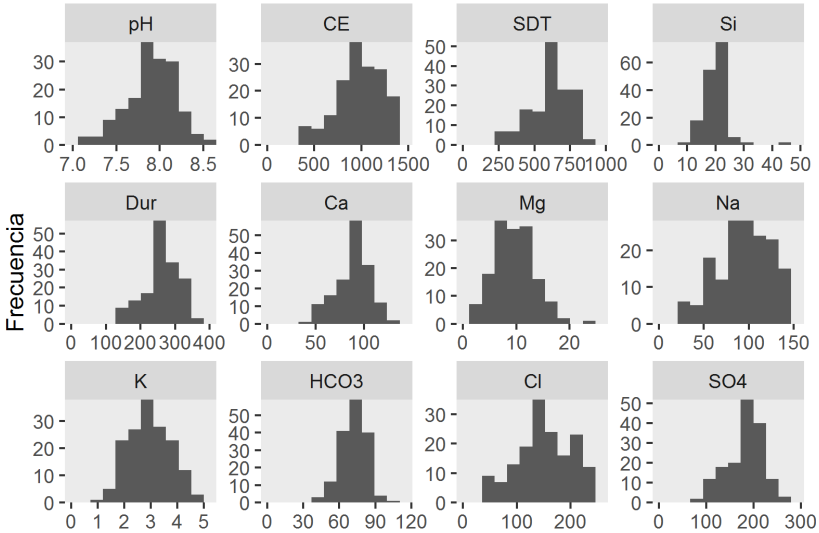


Figura 7. Histogramas de las variables fisicoquímicas (febrero de 2000-diciembre 2015, Buta Ranquil). Todas las variables en mg/l, salvo CE (µS/cm) y pH.

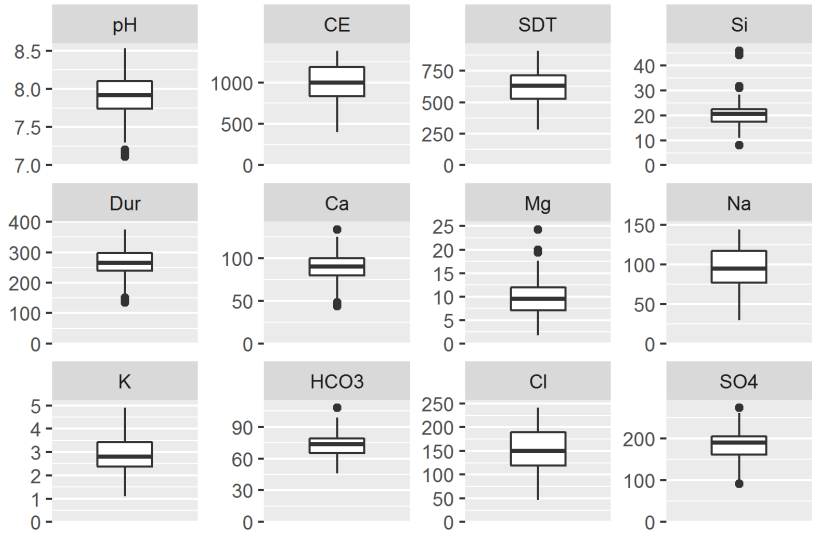


Figura 8. Diagramas de cajas y brazos de las variables fisicoquímicas (febrero de 2000-diciembre 2015, Buta Ranquil). Todas las variables en mg/l, salvo CE (µS/cm) y pH.

La composición porcentual de los iones mayoritarios, expresada en meq/l %, se muestra en la Figura 9. Entre los aniones, el cloruro y el sulfato (con promedios de 44% y 40% respectivamente) dominan por sobre el bicarbonato (16%). Los cationes dominantes son el calcio (48%) y el sodio (43%), seguidos por el magnesio (8%). La proporción de potasio es mucho menor (apenas un 1%).

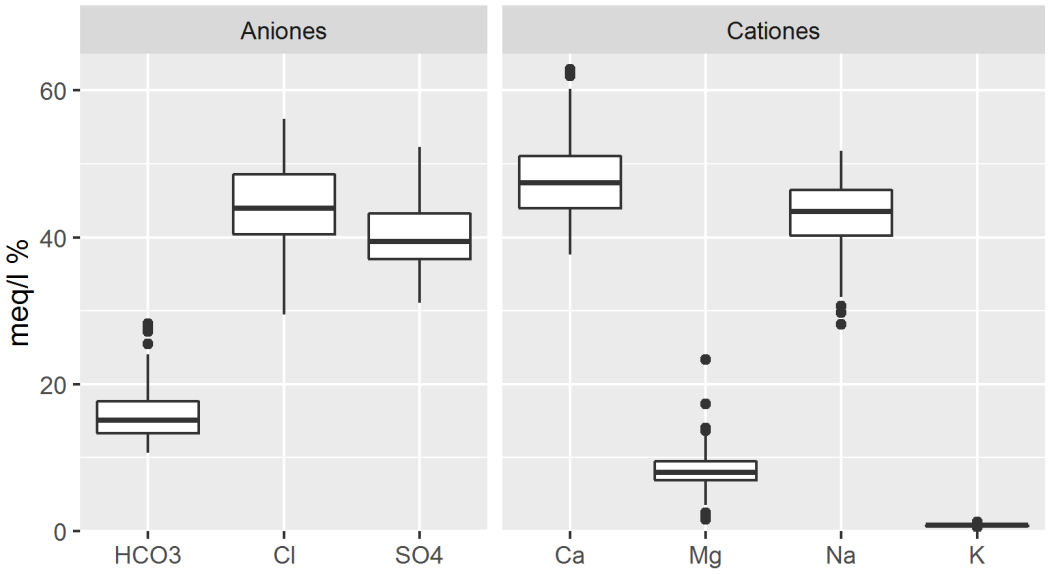


Figura 9. Composición porcentual de los aniones y cationes mayoritarios (febrero de 2000-diciembre 2015, Buta Ranquil).

La Figura 10 muestra las series temporales de los parámetros fisicoquímicos. Los gráficos de algunos parámetros sugieren tendencias crecientes, sobre todo los del cloruro y el sodio. En el pH son evidentes fluctuaciones tanto en la tendencia central como en la dispersión de los datos.

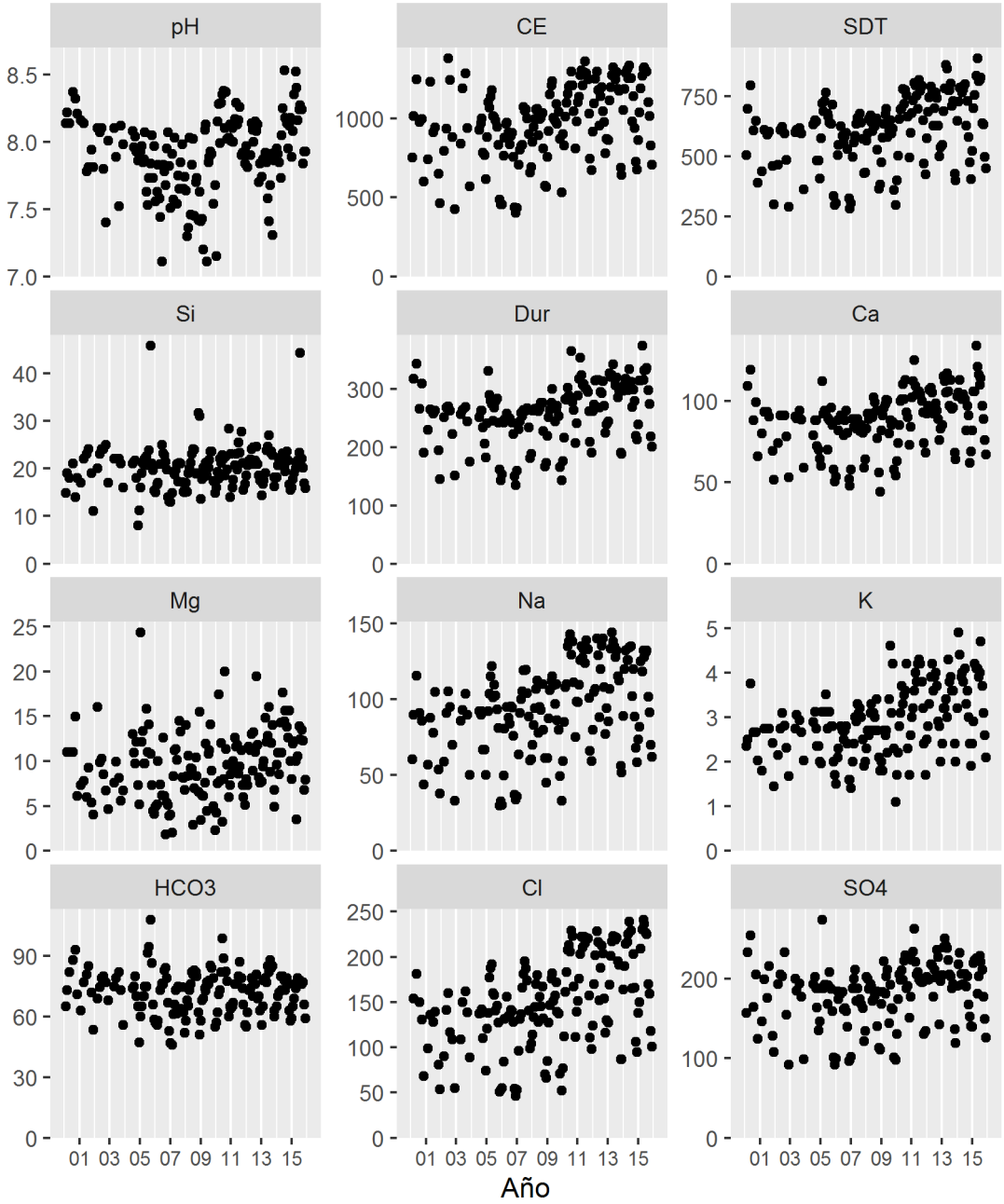


Figura 10. Series temporales de los parámetros fisicoquímicos (febrero 2000-diciembre 2015, Buta Ranquil). Todas las variables en mg/l, salvo CE (µS/cm) y pH.

Gran parte de la variabilidad observada en las series temporales puede explicarse por las marcadas fluctuaciones estacionales de los parámetros (Figura 11). Si bien la variación estacional es más o menos evidente según el parámetro (por ejemplo, la variación del pH y magnesio es más difusa que la de las restantes variables), los patrones cualitativos son similares, con valores máximos invernales y mínimos al comienzo del verano.

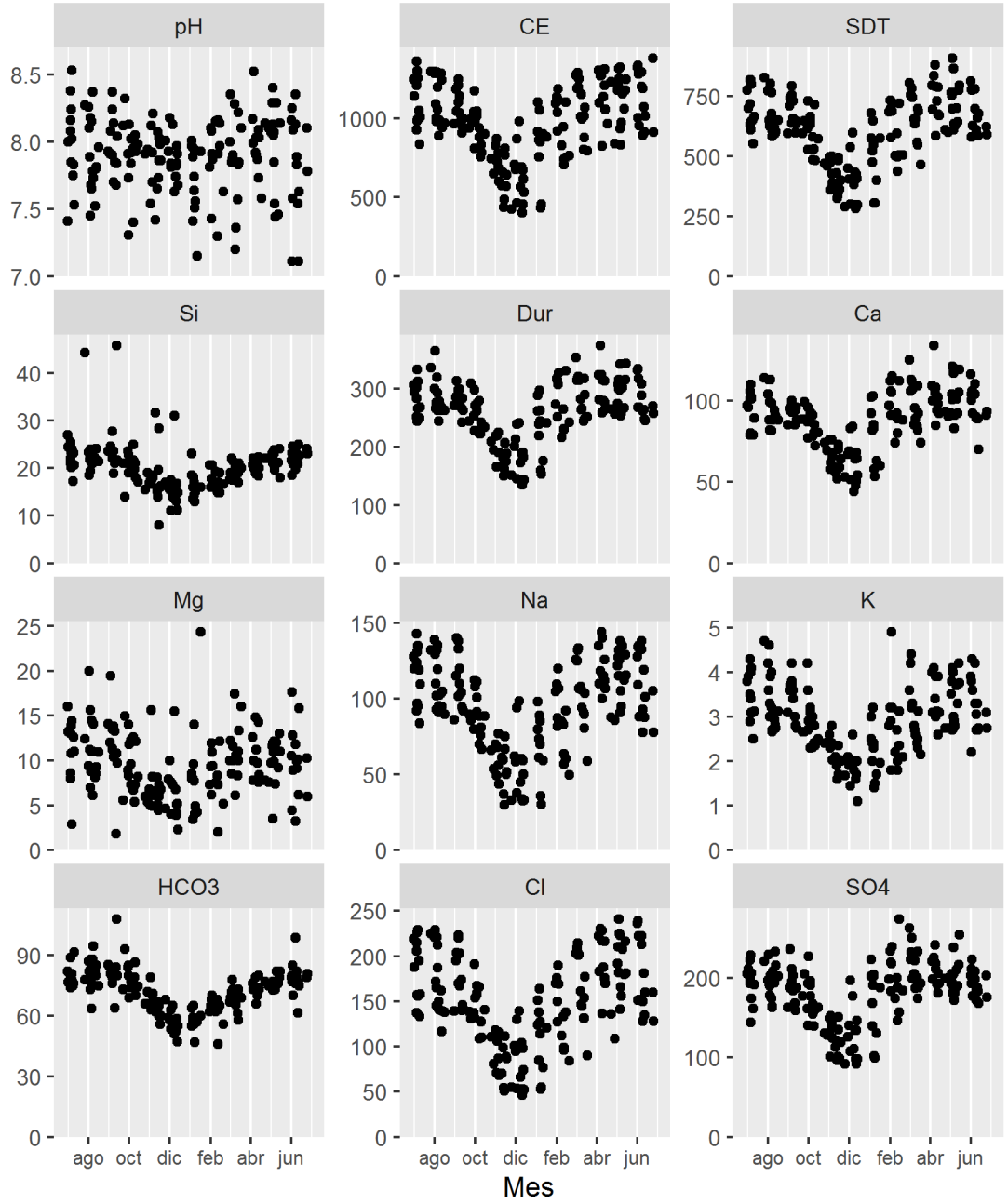


Figura 11. Fluctuaciones estacionales de los parámetros fisicoquímicos (febrero 2000-diciembre 2015, Buta Ranquil). Todas las variables en mg/l, salvo CE (µS/cm) y pH.

El patrón estacional de las variables fisicoquímicas es inverso al observado en el caudal (Figura 2): las menores concentraciones de solutos, y los menores valores de pH, son coincidentes con los picos de caudal de comienzos del verano. En efecto, todas las variables fisicoquímicas estuvieron negativamente correlacionadas con el caudal (Tabla 5 y Figura 12).

Tabla 5. Resultados de pruebas de correlación tau de Kendall de las variables fisicoquímicas con el caudal.

	Correlación con el caudal			
	Decisión	**tau**	**valor *p***	**n**
pH	Relación (-)	-0,21	<0,0001	161
CE	Relación (-)	-0,76	<0,0001	161
SDT	Relación (-)	-0,78	<0,0001	160
Si	Relación (-)	-0,34	<0,0001	160
Dur	Relación (-)	-0,73	<0,0001	158
Ca	Relación (-)	-0,67	<0,0001	158
Mg	Relación (-)	-0,40	<0,0001	158
Na	Relación (-)	-0,75	<0,0001	159
K	Relación (-)	-0,69	<0,0001	160
HCO3	Relación (-)	-0,36	<0,0001	160
Cl	Relación (-)	-0,80	<0,0001	158
SO4	Relación (-)	-0,56	<0,0001	159

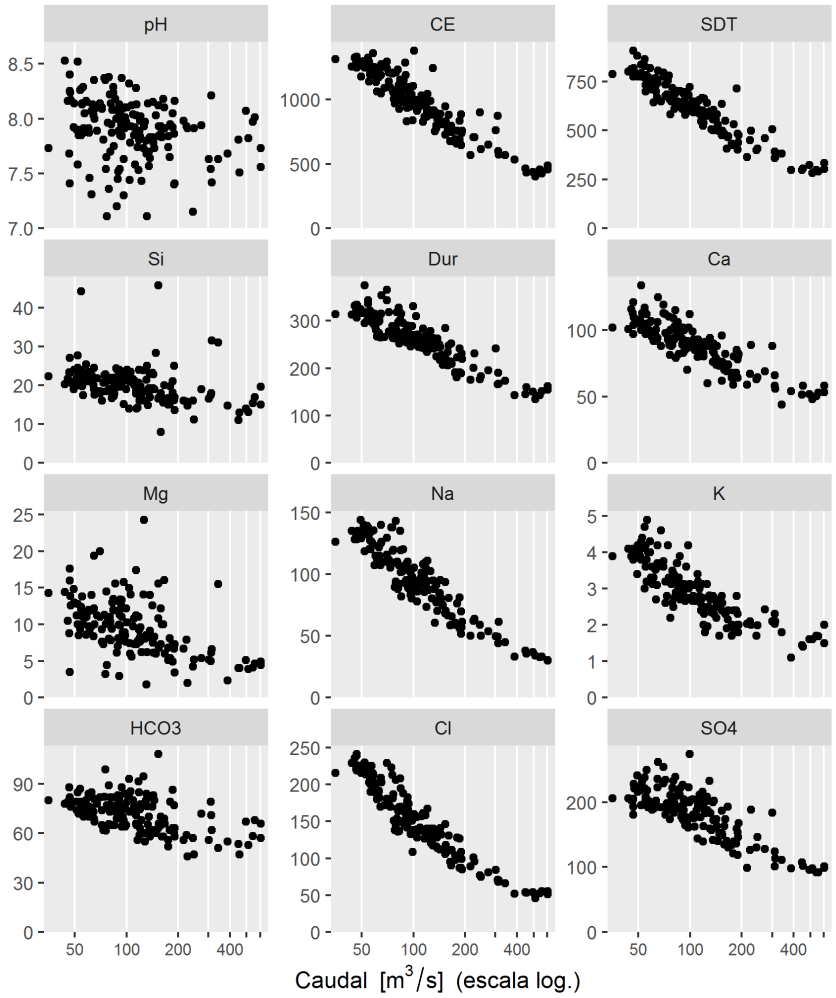


Figura 12. Variables fisicoquímicas versus caudal (febrero 2000-diciembre 2015, Buta Ranquil). Todas las variables en mg/l, salvo CE (µS/cm) y pH.

Las tendencias temporales de los parámetros fisicoquímicos se estudiaron sobre el período julio de 2004 - junio de 2015, esto es, durante los 11 ciclos anuales con datos mensuales (Tabla 1). La Figura 13 muestra la serie temporal de caudales en las fechas de muestreo durante este período, y la Figura 14 ilustra la diferencia de caudales entre el período de escasez hídrica y el previo. La imagen general de la Figura 13 es de una disminución del caudal en el tiempo (más allá de las evidentes fluctuaciones estacionales); de hecho la prueba de tendencia de Kendall aplicada a los datos de caudal indican una tendencia decreciente significativa durante este período (tau = -0,56; $p < 0,01$; n = 132). Sin embargo, hablar de una "tendencia decreciente" claramente se trata de una caracterización muy simplificada. Del examen de la Figura 13, es evidente que previo al período de escasez hídrica, hubo fluctuaciones no graduales, con ciclos hidrológicos de abundancia que alternaron con otros de caudales escasos.

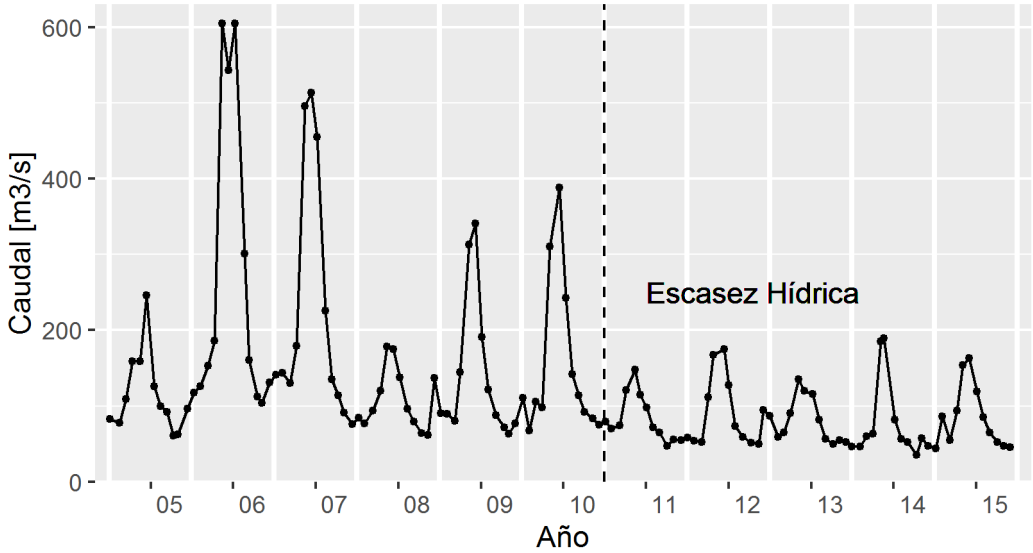


Figura 13. Caudal diario en las fechas de muestreo comprendidas entre julio de 2004 y junio de 2015 (Buta Ranquil). Línea vertical interrumpida: inicio de escasez hídrica.

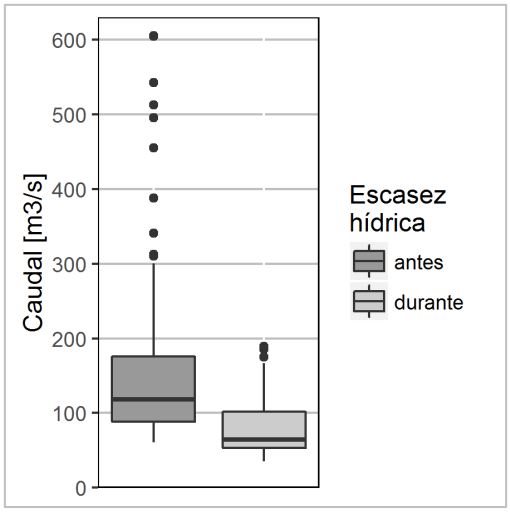


Figura 14. Distribuciones del caudal antes de la escasez hídrica (julio 2004-junio 2010) y durante la misma (julio 2010-junio 2015).

Las pruebas de tendencia de Kendall detectaron tendencias crecientes significativas en la mayoría de los parámetros fisicoquímicos analizados (

Tabla 6): conductividad, sólidos disueltos totales, dureza total, calcio, sodio, potasio, cloruro y sulfato. La Figura 15 muestra las series temporales con las rectas de tendencia de Kendall (las rectas se ubican de forma tal que pasen por el punto dado por la mediana del parámetro respectivo y la mediana del tiempo (Helsel & Hirsch 1992). No se detectaron tendencias significativas en las variables que presentaron las correlaciones más débiles con el caudal (Tabla 5): pH, sílice, magnesio y bicarbonato.

Tabla 6. Resultados de las pruebas de tendencias de Kendall (Hirsch & Slack 1984) aplicadas a las variables fisicoquímicas (julio 2004 – junio 2015, Buta Ranquil), y estimaciones de pendientes de Kendall (Hirsch *et al.* 1982).

	Pruebas de tendencia de Kendall			
	Decisión	**Valor *p***	**Coeficiente tau**	**Pendientes de tendencia**
pH	No significativo	0,124	0,23	-
CE	Tendencia (+)	0,015	0,46	31,8 µS/ cm . año
SDT[(1)]	Tendencia (+)	0,021	0,42	18,6 mg/ l . año
Si[(1)]	No significativo	0,096	0,20	-
Dur[(1,2)]	Tendencia (+)	0,005	0,54	7,0 mg/ l . año
Ca[(1,2)]	Tendencia (+)	0,006	0,47	2,1 mg/ l . año
Mg[(1,2)]	No significativo	0,056	0,25	-
Na[(1,3)]	Tendencia (+)	0,008	0,49	3,9 mg/ l . año
K[1)]	Tendencia (+)	0,007	0,48	0,1 mg/ l . año
HCO3[(1)]	No significativo	0,077	0,18	-
Cl[(1,4)]	Tendencia (+)	0,004	0,57	7,6 mg/ l . año
SO4[(1,2)]	Tendencia (+)	0,038	0,36	3,5 mg/ l . año

Datos faltantes: [(1)] Abril 2005; [(2)] Julio 2007; [(3)] Enero 2005; [(4)] Noviembre 2004.

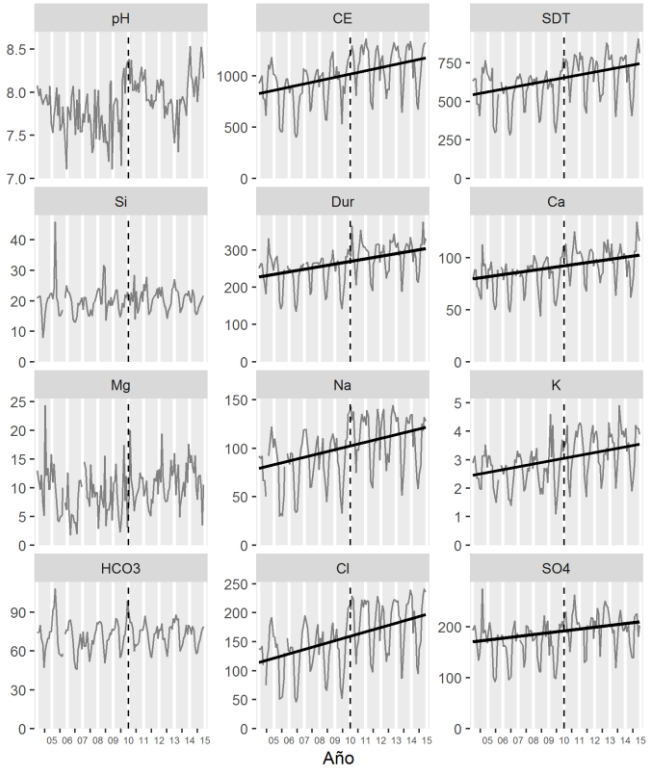


Figura 15. Series temporales de parámetros fisicoquímicos, con pendientes de Kendall, para el período julio 2004-junio 2015.

Según las pruebas de suma de rangos (Tabla 7), todas las variables fisicoquímicas, salvo el sílice y el bicarbonato, tuvieron valores mayores en el período de escasez hídrica que en el período previo. Las distribuciones de parámetros fisicoquímicos en ambos períodos se comparan en la Figura 16. Las estimaciones de Hodges-Lehmann de las magnitudes de las diferencias mostraron valores muy similares a las diferencias de las medianas (Figura 16).

Tabla 7. Resultados de las pruebas de suma de rangos, que comparan los valores de parámetros fisicoquímicos del período de escasez hídrica (julio 2010-junio 2015) con los del período previo (julio 2004 – junio 2010), y estimaciones de Hodges-Lehmann (H-L) de la magnitud de la diferencia.

	Pruebas de suma de rangos		Estimaciones de
	Decisión	**Valor *p***	**H-L**
pH	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	0,2
CE	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	223 µS/cm
SDT[1]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	125 mg/l
Si[(1)]	Diferencia no significativa	0,076	-
Dur[(1,2)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	48 mg/l
Ca[(1,2)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	15 mg/l
Mg[(1,2)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	0,003	2 mg/l
Na[(1,3)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	26,2 mg/l
K[(1)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	0,8 mg/l
HCO3[(1)]	Diferencia no significativa	0,22	-
Cl[(1,4)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	53 mg/l
SO4[(1,2)]	Escasez hidrica > Pre-escasez	< 0,001	29 mg/l

Datos faltantes: [(1)] Abril 2005; [(2)] Julio 2007; [(3)] Enero 2005; [(4)] Noviembre 2004.

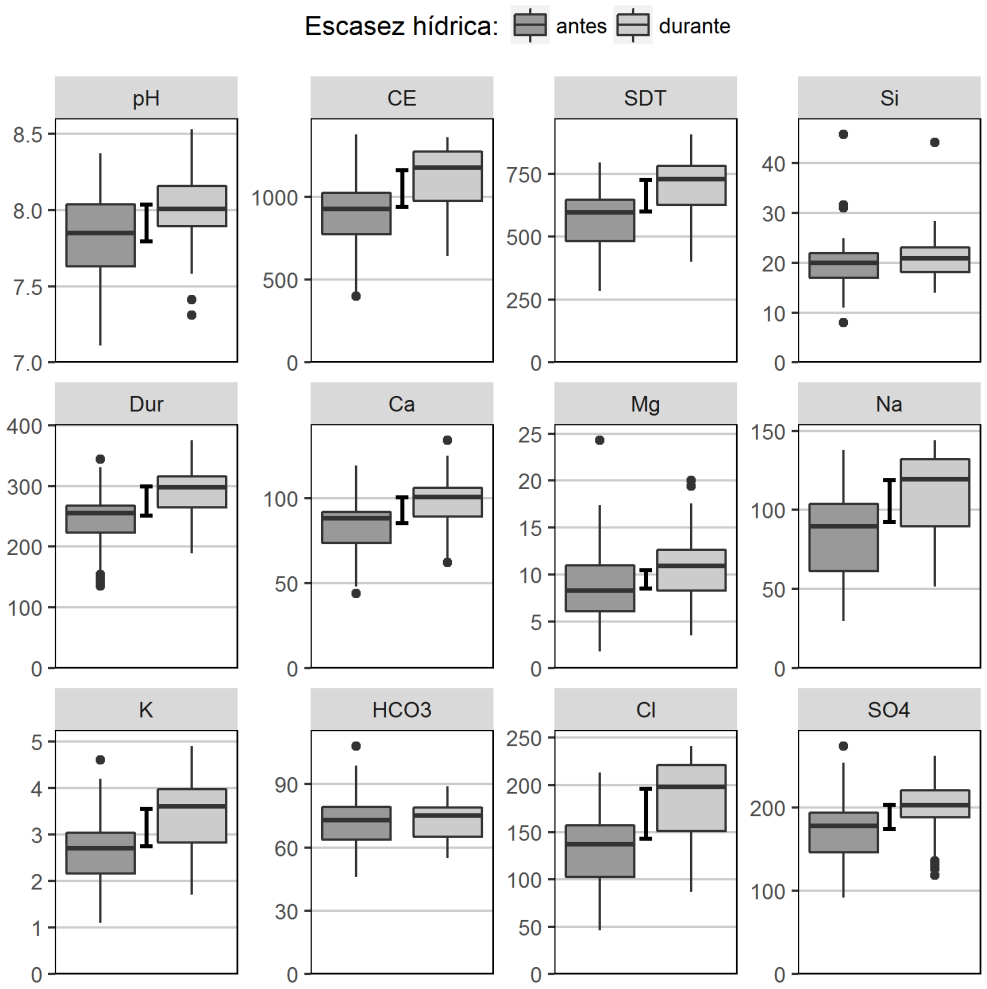


Figura 16. Distribución de parámetros fisicoquímicos, antes y durante la escasez hídrica. La barra vertical entre las cajas indica la estimación de Hodges-Lehmann de la magnitud de la diferencia.

Metales y Metaloides

En todos los metales/metaloides analizados se registraron, en mayor o menor medida, datos censurados, esto es, valores menores a los límites de cuantificación de las técnicas analíticas de laboratorio (Figura 17). La proporción de datos cuantificados (*i.e.*, datos no censurados) varió considerablemente entre elementos. Considerando todo el período analizado (febrero de 2000 – diciembre de 2015), cinc y cobre son los elementos que tuvieron un mayor porcentaje de datos cuantificados (un 86% y 76% respectivamente). En el otro extremo encontramos al mercurio, sin registros cuantificados, y al cadmio, con sólo dos registros cuantificados de un total de 161 datos.

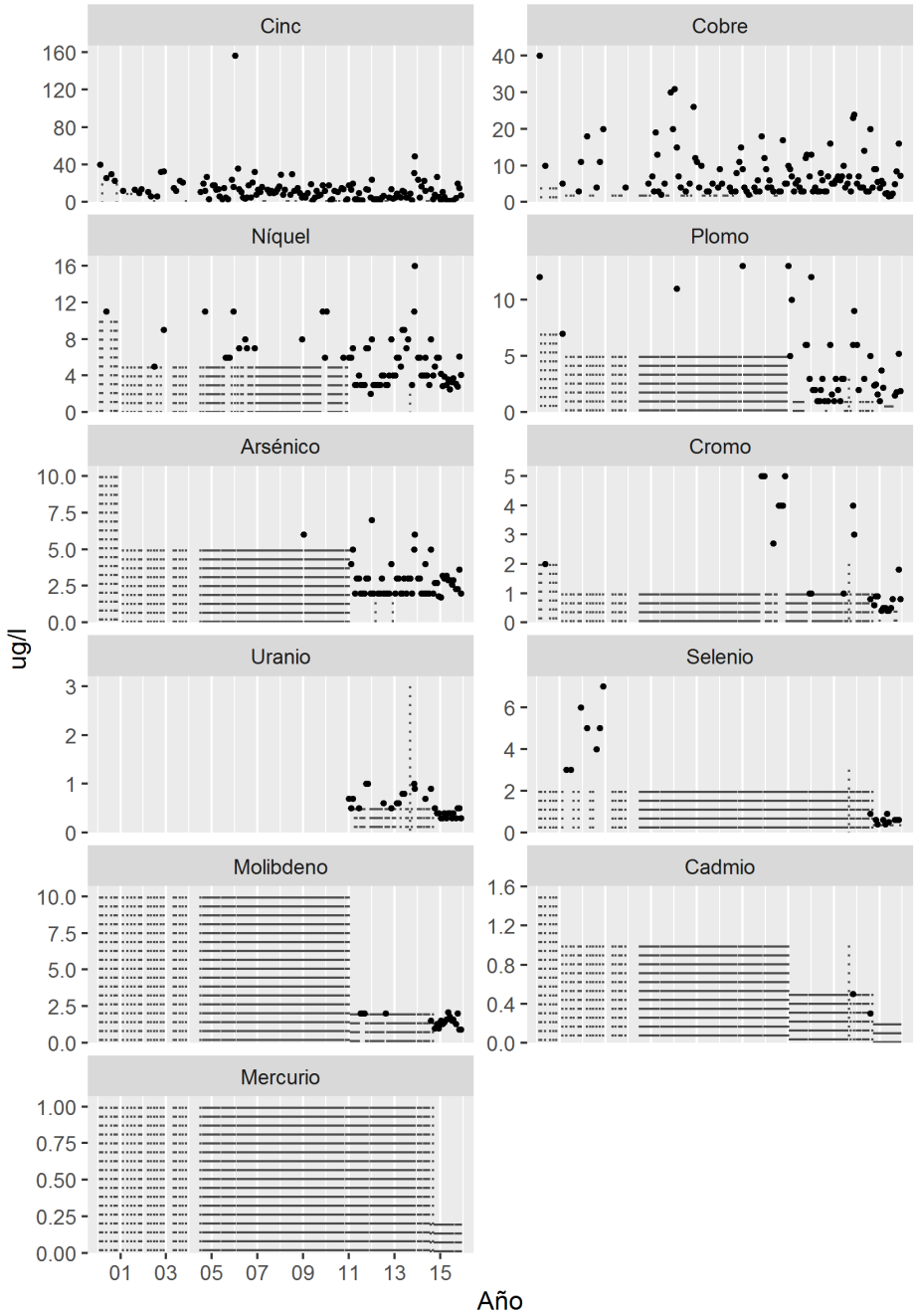


Figura 17. Series temporales de metales y metaloides. Puntos indican datos cuantificados. Líneas verticales punteadas se extienden hasta el límite de cuantificación de los datos censurados. Las determinaciones de uranio comienzan en enero de 2011.

Los límites de cuantificación fueron disminuyendo en el tiempo con la incorporación de nuevas técnicas y métodos analíticos (Figura 4) y, en consecuencia, el porcentaje de datos cuantificados fue aumentando para los distintos elementos (Figura 17). El molibdeno es un ejemplo extremo de estos cambios: durante los primeros 11 años analizados, con un límite de cuantificación de 10 µg/l, no se cuantificaron datos, lo que contrasta con el 100% de cuantificación al bajar el límite a 0,6 µg/l, a partir de agosto de 2014.

La alta proporción de datos censurados impide el cómputo de medidas de posición básicas (media, cuartiles) para la mayoría de los elementos durante el período completo de estudio (Tabla 8 A). Ahora bien, a medida que se cierra la ventana temporal de inferencia -omitiendo los datos más antiguos, con límites de cuantificación mayores- los cuantiles calculables van en aumento. Considerando los datos a partir de febrero de 2001 (Tabla 8 B), se puede calcular la mediana para cobre y cinc, no así para los restantes elementos. La mediana de níquel, plomo, arsénico y uranio son calculables a partir de febrero de 2011 (Tabla 8 C), y las de cromo, selenio y molibdeno, a partir de octubre de 2014 (Tabla 8 D).

Tabla 8. Cuantiles de metales y metaloides, para distintas ventanas temporales (A, B, C y D). % DCu**: % de datos cuantificados (no censurados),** %DCu> MC**: % de datos cuantificados mayores al máximo dato censurado,** Q3**,** Mna. **y** Q1**: percentiles del 75%, 50% y 25% respectivamente. El guión (–) indica cuantiles no calculables.**

A) A partir de febrero de 2000 (N=161)

	% DCu	% DCu > MC	Máx.	Q3	Mna.	Q1	Min.
Cinc	86,3	15,5	156	-	-	-	-
Cobre	76,4	55,9	40	8	4	-	-
Níquel	47,2	4,3	16	-	-	-	-
Plomo	26,7	5	13	-	-	-	-
Arsénico	36	0	(<10)	-	-	-	-
Cromo	16,1	6,2	5	-	-	-	-
Uranio	Las determinaciones comienzan en enero de 2011						
Selenio	10,6	4,3	7	-	-	-	-
Molibdeno	12,4	0	(<10)	-	-	-	-
Cadmio	1,2	0	(<1,5)	-	-	-	-
Mercurio	0	0	(<1)	-	-	-	-

B) A partir de febrero 2001 (N=150)

	% DCu	% DCu > MC	Máx.	Q3	Mna.	Q1	Min.
Cinc	88	84,7	156	14	8,5	-	-
Cobre	79,3	78	31	8	4	-	-
Níquel	50	26,7	16	5	-	-	-
Plomo	27,3	9,3	13	-	-	-	-
Arsénico	38,7	4	7	-	-	-	-
Cromo	16,7	6	5	-	-	-	-
Uranio	Las determinaciones comienzan en enero de 2011						
Selenio	10	3,3	7	-	-	-	-
Molibdeno	13,3	0	(<10)	-	-	-	-
Cadmio	1,3	0	(<1)	-	-	-	-
Mercurio	0	0	(<1)	-	-	-	-

(continua en la página siguiente)

Tabla 8. (cont.)

C) A partir de febrero de 2011, omitiendo septiembre de 2013[(1)] (N = 58)

	% DCu	% DCu > MC	Máx.	Q3	Mna.	Q1	Min.
Cinc	91,4	82,8	49	12,75	5	2,4	-
Cobre	100	100	24	7,8	5	3	1,6
Níquel	100	100	16	6	4	3	2
Plomo	65,5	65,5	12	3	1,6	-	-
Arsénico	96,6	93,1	7	3	2,45	2	-
Cromo	31	10,3	4	-	-	-	-
Uranio	51,7	31	1	0,5	-	-	-
Selenio	17,2	0	(<2)	-	-	-	-
Molibdeno	34,5	10,3	2,1	-	-	-	-
Cadmio	3,4	1,7	0,5	-	-	-	-
Mercurio	0	0	(<1)	-	-	-	-

D) A partir de octubre de 2014 (N=15)

	% DCu	% DCu > MC	Máx.	Q3	Mna.	Q1	Min.
Cinc	100	100	27	9,5	5,3	1,85	1
Cobre	100	100	16	7,8	5	2,45	1,6
Níquel	100	100	6,1	4,6	3,7	3,05	2,5
Plomo	66,7	66,7	5,2	2,3	1,6	-	-
Arsénico	100	100	3,6	2,95	2,7	2,3	1,7
Cromo	80	80	1,8	0,8	0,5	0,4	-
Uranio	100	100	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3
Selenio	60	60	0,9	0,6	0,4	-	-
Molibdeno	100	100	2,1	1,6	1,4	1,15	0,9
Cadmio	0	0	(<0.2)	-	-	-	-
Mercurio	0	0	(<0.2)	-	-	-	-

[(1)]Fecha con reversión a métodos analíticos con altos límites de cuantificación (Figura 4)

Los datos de la Figura 17 y los diagramas de cajas y brazos (Figura 18) muestran claras asimetrías hacia la derecha en las distribuciones de metales y metaloides.

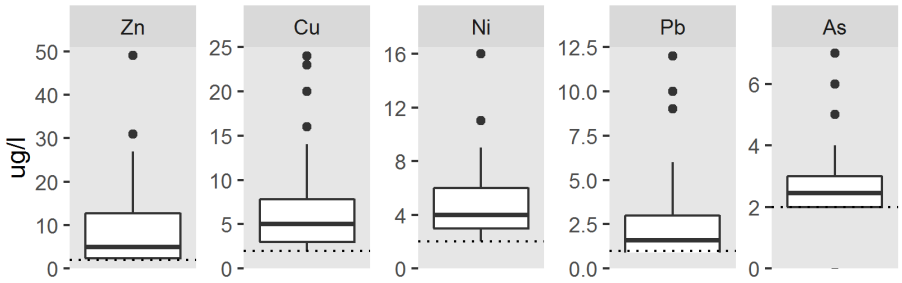


Figura 18. Diagramas de cajas y brazos para los datos censurados de cinc, cobre níquel, plomo y arsénico, feb.2011-dic. 2015 (n = 58). (Se omiten los restantes metales y metaloides debido a la insuficiente proporción de datos cuantificados como para obtener diagramas informativos.)

Las Figuras 19, 20 y 21 muestran las series temporales, variaciones estacionales, y relaciones con el caudal de los distintos metales y metaloides. Los datos de concentración se transformaron a su logaritmo para obtener gráficos más simétricos. Debido a la variación temporal diferencial en la proporción de datos censurados, se usan distintas ventanas temporales para distintos elementos.

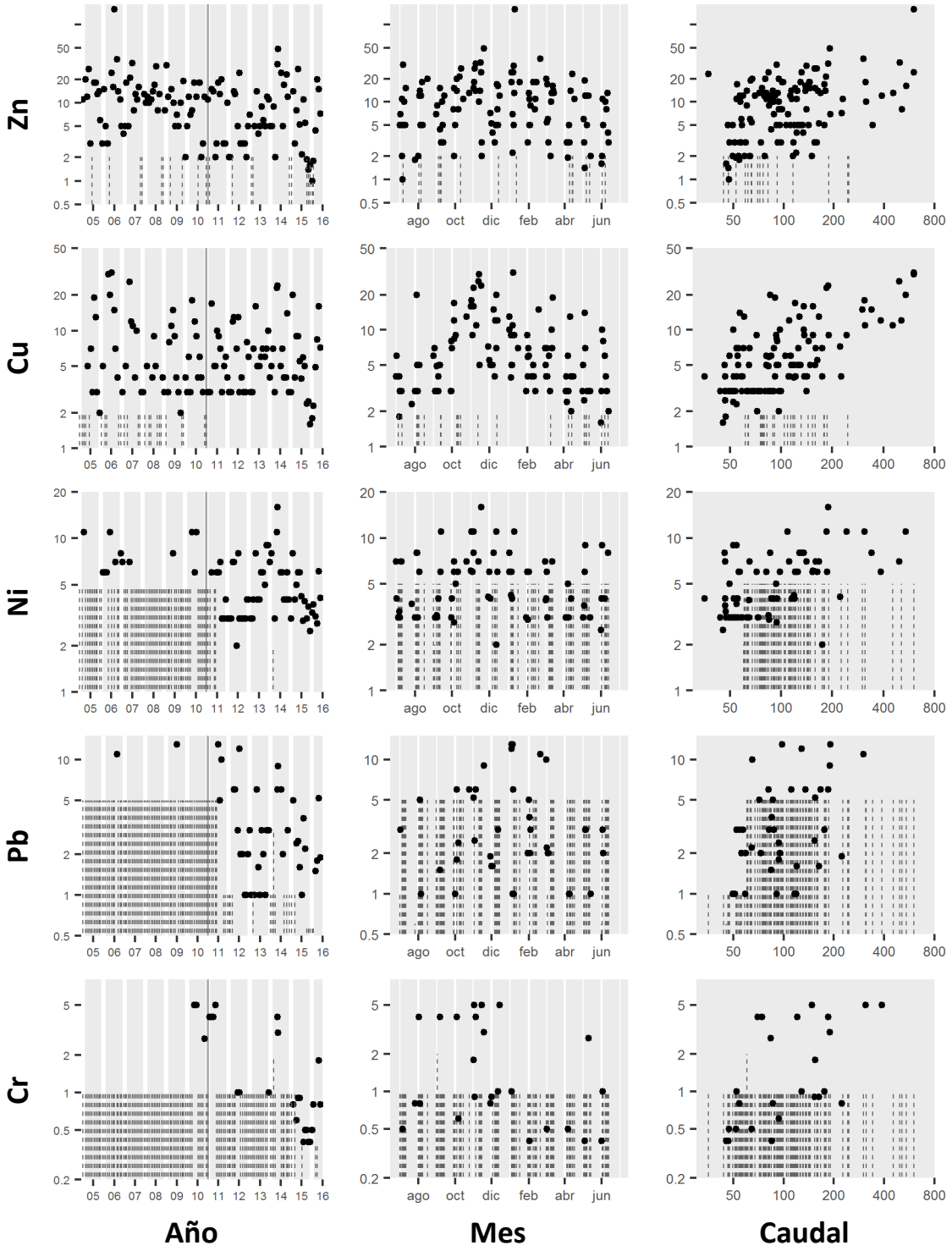


Figura 19. Series temporales (columna 1), gráficos estacionales (columna 2) y gráficos de relación con el caudal (columna 3) de cinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y cromo (Cr), para el período julio 2004 – julio 2015. Datos cuantificados: puntos negros. Líneas verticales punteadas se extienden hasta el límite de cuantificación de datos censurados. La línea vertical entera señala el inicio de la escasez hídrica.

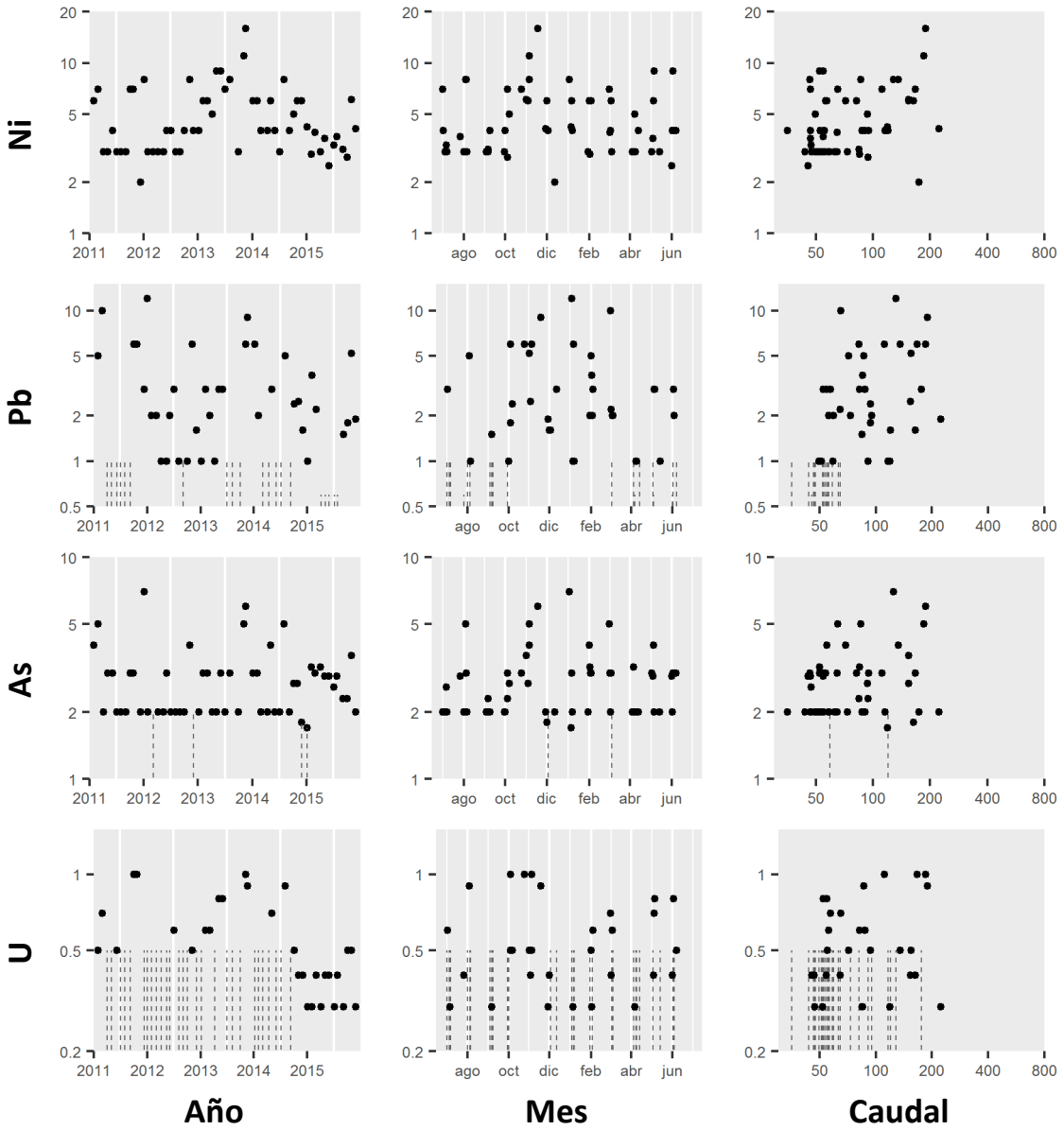


Figura 20. Series temporales (columna 1), gráficos estacionales (columna 2) y gráficos de relación con el caudal (columna 3) de níquel (Ni), plomo (Pb), arsénico (As) y uranio (U), para el período julio 2011 – diciembre 2015. Datos cuantificados: puntos negros. Líneas verticales punteadas se extienden hasta el límite de cuantificación de datos censurados.

.

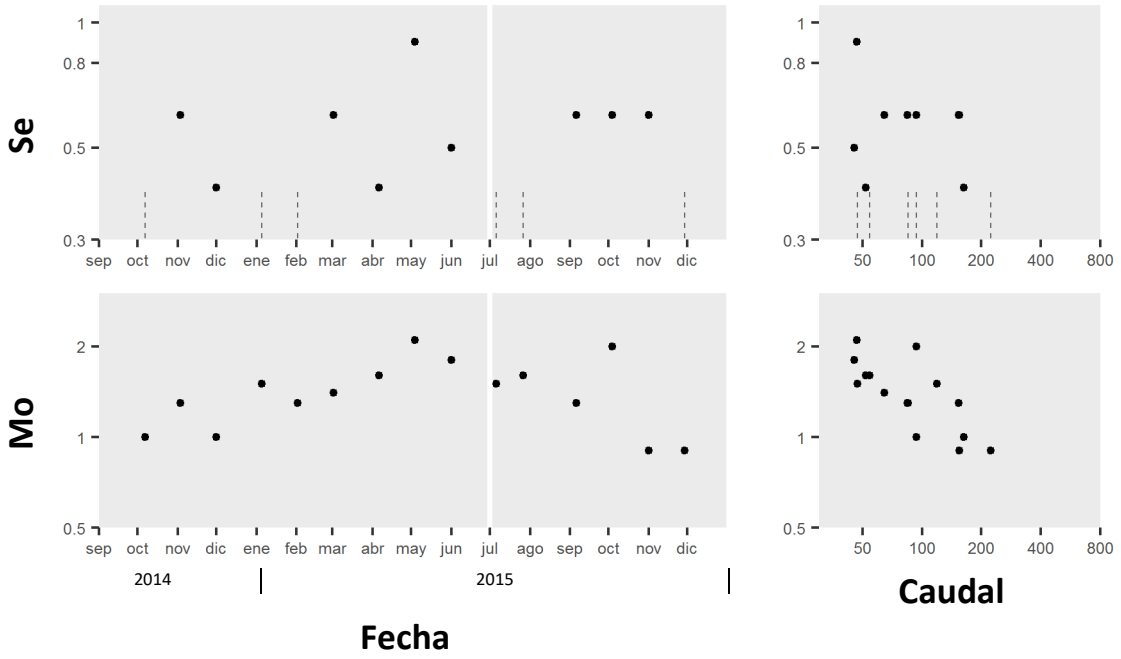


Figura 21. Series temporales (columna 1) y gráficos de relación con el caudal (columna 2) de selenio (Se) y molibdeno (Mo), para el período octubre 2014 – diciembre 2015. Datos cuantificados: puntos negros. Datos censurados: líneas verticales interrumpidas que se extienden hasta el límite de cuantificación.

La presencia de datos censurados dificulta la detección visual de patrones de variación, y reduce la potencia de las pruebas estadísticas. Si bien los patrones de variación estacional son más difusos que los observados en los parámetros fisicoquímicos, los gráficos de algunos elementos sugieren que las concentraciones máximas ocurren al comienzo del verano, sobre todo el gráfico de cobre (Figura 19).

En cuanto a la relación con el caudal, los gráficos sugieren en general correlaciones positivas. Las pruebas de correlación de Kendall detectaron correlaciones positivas significativas del caudal con cinc, cobre, níquel, plomo, cromo y uranio. La correlación del molibdeno con el caudal fue negativa y significativa, pero esta prueba está basada en los datos de tan sólo un ciclo anual y medio (18 datos; Figura 21). Durante este período reducido, tanto el cinc como el cobre mantuvieron sus correlaciones positivas y significativas.

Tabla 9. Resultados de las pruebas de correlación de Kendall de metales y metaloides con el caudal.

	Decisión	Valor *p*	Signo de tau	n	Período
Cinc	Relación (+)	< 0,0001	+	138	julio 2004 – diciembre 2015
Cobre	Relación (+)	< 0,0001	+	138	
Níquel	Relación (+)	0,013	+	58	febrero 2011 – diciembre 2015
Plomo	Relación (+)	< 0,0001	+	58	
Arsénico	No significativa	0,10	+	58	
Cromo	Relación (+)	0,045	+	58	
Uranio	Relación (+)	0,027	+	58	
Selenio	No significativa	0,67	-	15	octubre 2014 – diciembre 2015
Molibdeno	Relación (-)	0,002	-	15	

Sólo al cobre y al cinc se les aplicaron las pruebas de tendencia de Kendall (período julio 2004-junio 2015), y las pruebas de suma de rangos (para comparar el período de escasez hídrica (julio 2010-junio 2015) con el período previo (julio 2004-junio 2010)). Debido a la excesiva proporción de datos censurados las pruebas no se aplicaron a las restantes variables.

Cobre y cinc mostraron patrones temporales contrastantes. En cinc, se detectó una tendencia decreciente significativa (Tabla 10), pero la prueba de suma de rangos no resultó significativa (Tabla 11, Figura 22). En cambio para el cobre, la prueba de suma de rangos encontró una mayor concentración en el período de escasez hídrica (Tabla 11, Figura 22), pero la prueba de tendencia de Kendall no fue significativa (Tabla 10).

Ambas variables estuvieron positivamente correlacionadas entres sí (tau > 0; $p < 0{,}001$; n = 161), y mostraron correlaciones positivas con el caudal (Tabla 9), sin embargo, sólo en cinc se encontró una tendencia decreciente significativa, coherente con la del caudal.

Tabla 10. Resultados de las pruebas de Kendall para detectar tendencias en las variables fisicoquímicas (julio 2004 – junio 2015).

	Decisión	Signo de tau	Valor *p*
Cinc	Tendencia (-)	-	0,027
Cobre	No significativa	+	0,065

Tabla 11. Resultados de las pruebas de suma de rangos para comparar las concentraciones de cinc y cobre del período de escasez hídrica (julio 2010-junio 2015) con las del período previo (julio 2004 – junio 2010.

	Decisión	Valor *p*
Cinc	No significativa	0,054
Cobre	Escasez Hídr. > Pre-escasez	0,006

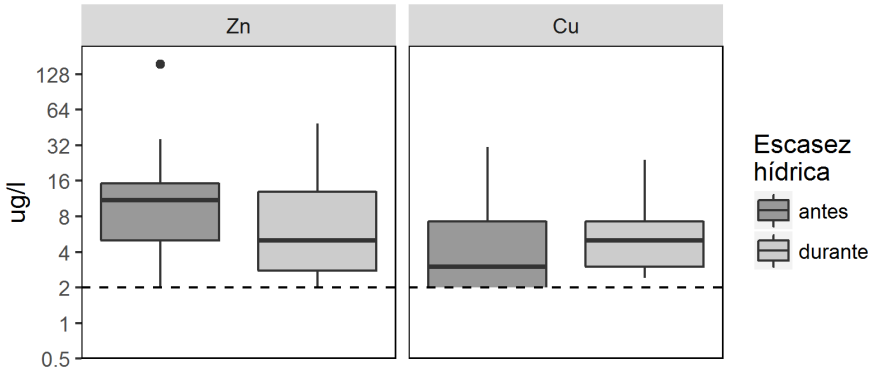


Figura 22. Distribución de cinc y cobre, antes y durante la escasez hídrica

La Tabla 12 compara los valores máximos observados de metales y metaloides con los valores guía para los distintos usos: agua potable, irrigación, ganadería y vida acuática. En cuanto al uso como agua potable, el plomo es la única variable que alcanza o supera su valor guía (10 µg/l), en 6 de 161 muestras (4% de las muestras) (Figura 23). De las restantes variables, el arsénico y el selenio son las que más se acercan a los valores guía de agua potable (Figura 23).

Los valores máximos observados de cobre y cinc se encuentran muy por debajo de los valores guía para el uso como agua potable, irrigación y ganadería, pero superan los valores guía de vida acuática. El plomo, selenio y cromo también superan ocasionalmente los valores guía para la vida acuática.

Ninguna variable analizada superó los valores guía de irrigación y ganadería.

Tabla 12. Comparación de los valores guía de metales y metaloides con los máximos observados de durante el período 2000-2015 (n=161, salvo para Uranio, n = 60). Adaptado de la tabla 2.30 del Informe de Calidad de Agua, COIRCO (2015).

		Valores Guía (µg/l)			
	Máx.(µg/l)	**Agua Potable[1,2]**	**Irrigación[3]**	**Ganadería[4]**	**Vida Acuática[5]**
Cinc	156	3.000[6]	1.000 - 5.000[7]	50.000	30[↑]
Cobre	40	2.000	200 – 1.000[8]	500 – 1.000 – 5.000[9]	4[*,↑]
Níquel	16	70	200	1.000	150[*]
Plomo	13	10[↑]	200	100	7[*,↑]
Arsénico	(<10)	10	100	25	5
Cromo	5	50[10]	4,9 – 8,0[11]	50	1,0[↑] – 8,9[12]
Uranio	(<3)	15[16]	10	200	15
Selenio	7	10	20 - 50[15]	50	1[↑]
Molibdeno	(<10)	70	10 - 50[14]	500	73
Cadmio	(<1.5)	3	5,1	80	0,37[*]
Mercurio	(<1)	6	-	3	0,026

[1]Dado que en la mayoría de los suministros de agua potable con captaciones en el río Colorado, el único tratamiento de potabilización aplicado es la desinfección, se han adoptado los valores guía para el agua de bebida como valores guía de calidad de la fuente; [2] WHO (1993, 1998, 2008); [3] CCME (2005) Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Uses – Irrigation; [4] CCME (2005) Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Uses –Livestock; [5] CCME (2006) Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. – [6] La OMS no fija valor guía para el cinc basado en consideraciones sobre la salud humana. El valor de 3.000 µg/L está referido a la aceptabilidad por parte de consumidor. [7] 1.000 µg/L cuando el pH del suelo es <6,5, 5.000 µg/L cuando el pH del suelo es >6,5; [8] 200 µg/L para cereales; 1.000 µg/L para cultivos tolerantes; [9] 500 µg/L para ovinos, 1000 µg/L para bovinos, 5.000 µg/L para porcinos; [10] Para cromo total; [11] 4,9 µg/L para cromo total, 8,0 para cromo trivalente; [12] 1,0 µg/L para cromo hexavalente, 8,9 µg/L para cromo trivalente; [13] Para mercurio inorgánico. [14] La concentración no debe exceder 10 µg/L para uso continuo en todos los suelos o 50 µg/L para uso no prolongado en suelos ácidos. [15] 20 µg/L para uso continuo en todos los suelos; 50 µg/L para uso intermitente en todos los suelos. [16] Para uranio inorgánico. [*] Los valores guía para la protección de la vida acuática para cadmio, cobre, níquel y plomo, son los que recomienda en la última actualización de *Canadian Environmental Quality Guidelines* (15/01/2014) para valores de dureza total mayores de 180 mg/L (cobre, níquel y plomo) y de 280 mg/L (cadmio).[↑] valores guía superados

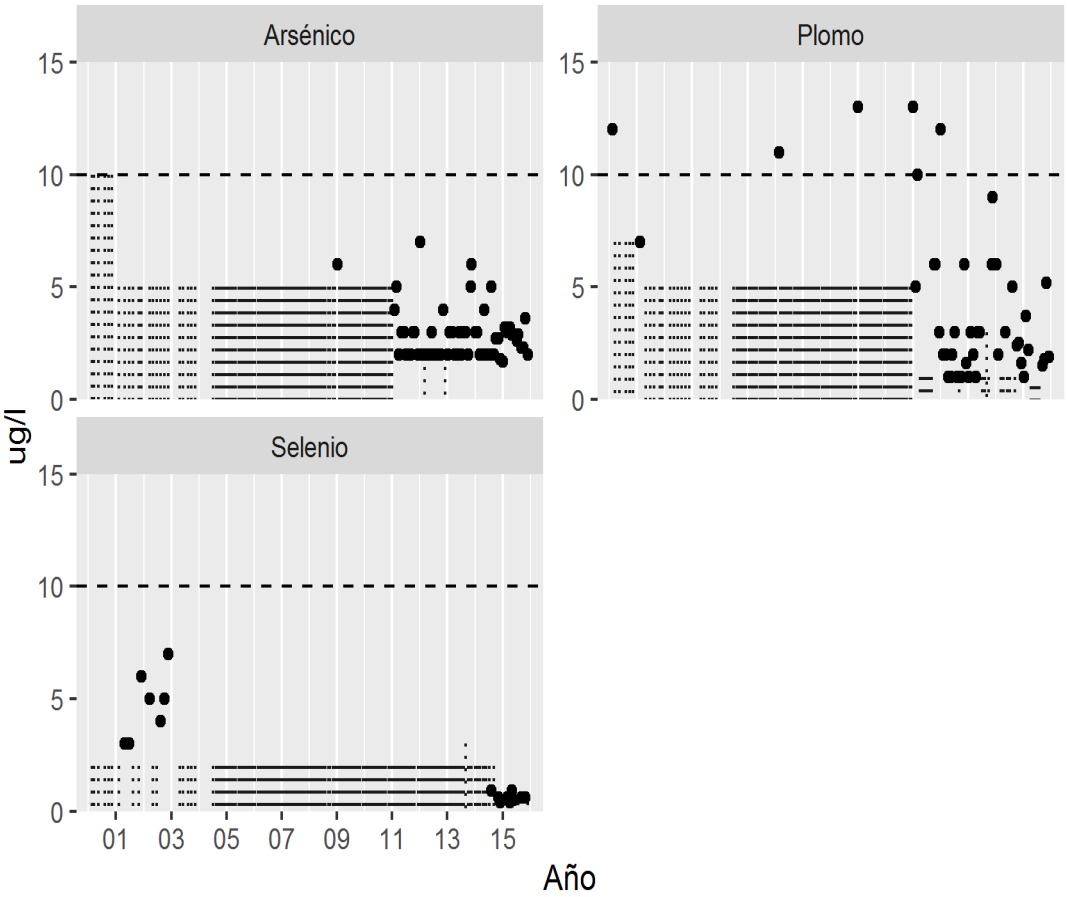


Figura 23. Series temporales de arsénico, plomo y selenio, con valores valores guía para el uso como agua potable (líneas horizontales punteadas). Los puntos indican datos cuantificados. Las líneas verticales punteadas se extienden hasta el límite de cuantificación de datos censurados.

Resumen Final

- En Buta Ranquil, durante el período 2000-2015, la conductividad promedio fue de 982 µS/cm, la concentración de sólidos disueltos totales de 615 mg/l, y la relación conductividad/sólidos disueltos totales de 0,63.
- Entre los cationes, codominaron el calcio (48 meq/l %) y el sodio (43%) por sobre el magnesio (8%) y el potasio (1%). Entre los aniones predominaron el cloruro (44%) y el sulfato (40%), siendo el bicarbonato el menos abundante (16%).
- Se observó una relación inversa entre las concentraciones de soluto y el caudal en todas las variables fisicoquímicas, situación común a muchos ríos (Edwards 1973, IHD-WHO 1978, Meybeck *et al.* 1996, GEMS 2002).
- Las variables fisicoquímicas mostraron evidentes fluctuaciones cíclicas estacionales con valores máximos invernales y concentraciones más diluidas coincidentes con los picos de caudal de comienzos del verano.
- Durante el período de 11 ciclos anuales comprendidos entre 2004-2015, las pruebas de tendencia de Kendall detectaron patrones crecientes en la mayoría de las variables fisicoquímicas: conductividad, sólidos disueltos totales, dureza total, calcio, sodio, potasio, cloruro y sulfato. Estos patrones son coherentes con la tendencia general decreciente de los niveles de caudal. No se detectaron tendencias significativas en las variables que acusaron correlaciones más débiles con el caudal: magnesio, bicarbonato, pH y sílice.
- En contraste con lo observado en las variables fisicoquímicas, muchos metales/metaloides mostraron relaciones positivas con el caudal: cobre, cinc, níquel, plomo, cromo y uranio. Si bien la dilución es el efecto más frecuente asociado a incrementos del caudal, hay procesos que pueden provocan un aumento de las concentraciones de ciertas sustancias: erosión, entrada por escorrentía, o removilización de sedimentos (IHD-WHO 1978, Hirsch *et al.* 1991, Meybeck *et al.* 1996).
- En cuanto a los valores guía para agua potable sugeridos por la Organización Mundial de la Salud, de los 11 metales y metaloides analizados en 161 muestras, sólo el plomo mostró registros que alcanzaron su valor guía (en seis ocasiones, 4% de las observaciones).
- Ninguna variable analizada superó los valores guías de irrigación y ganadería propuestos por el CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*).
- Ocasionalmente, el cinc, el cobre, el níquel y el selenio superaron los valores guía propuestos por el CCME para la vida acuática.

Referencias

APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation), 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed., Washington, D.C., USA.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2001. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: CCME Water Quality Index 1.0*. Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada, Winnipeg.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2005. C*anadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural uses - Irrigation.* Canadian Environmental Quality Guidelines.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2005. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Uses - Livestock*. Canadian Environmental Quality Guidelines.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2006. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Canadian Environmental Quality Guidelines.

COIRCO (Comité Interjurisdiccional del Río Colorado), 2015. *Programa Integral de Calidad de Aguas del Río Colorado - Calidad del Medio Acuático*, *Año 2014,* Informe Técnico; Comité Interjurisdiccional del Río Colorado, Secretaría de Energía de la Nación, Grupo Interempresario. 396 pp.

Edwards, A, 1973. The variation of dissolved constituents with discharge in some Norfolk rivers. *Journal of Hydrology* 18(3-4): 219-242.

GEMS (Global Environment Monitoring System), 2002. *The Annotated Digital Atlas of Global Water Quality*. United Nations Environment Programme, Global Environment Monitoring System, Freshwater Quality Programme.

IHD-WHO (International Hidrological Decade – World Health Organization), 1978. *Water quality surveys; a guide for the collection and interpretation of water quality data*. IHD/WHO Working Group on Quality of Water.

Giri, S & AK Singh, 2014. Assessment of surface water quality using heavy metal pollution index in Subarnarekha River, India. *Water Quality, Exposure and Health* 5(4): 173-182.

Helsel, DR, 2011. *Statistics for censored environmental data using Minitab and R*, John Wiley & Sons.

Helsel, DR & RM Hirsch, 1992. *Statistical methods in water resources*, Elsevier.

Hirsch, RM, RB Alexander & RA Smith, 1991. Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. *Water resources research* 27(5): 803-813.

Hirsch, RM & JR Slack, 1984. A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence. *Water resources research* 20(6): 727-732.

Hirsch, RM, JR Slack & RA Smith, 1982. Techniques of trend analysis for monthly water quality data. *Water resources research* 18(1): 107-121.

Mann, HB and DR Whitney, 1947, On a test of wether one of two random variables is stochastically larger than the other. *Ann. Math. Statist.* 18 (1):50-60.

Meybeck, M, G Friederich, R Thomas & DV Chapman, 1996. Chapter 6: Rivers. En: *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring* Ed: DV Chapman. UNESCO/WHO/UNEP. University Press, Cambridge.

Oborne, A, M Brooker & R Edwards, 1980. The chemistry of the River Wye. *Journal of Hydrology* 45(3-4): 233-252.

Tukey, J. W. (1977), *Exploratory Data Analysis*, Addison-Wesley.

WHO (World Health Organization), 1993. *Guidelines for drinking-water quality*. Second edition, Vol. 1, Recommendantions, Geneva.

WHO (World Health Organization), 1998. *Guidelines for drinking-water quality*. Second edition, Addendum to Vool. 2, Health criteria and other supporting information, Geneva.

WHO (World Health Organization), 2008. *Guidelines for drinking-water quality,* Third Edition Vol. 1, Recommendations, Geneva.

Wilcoxon, F, 1945. Individual comparisons by ranking methods, *Biometrics Bull.* 1: 80-83.

Anexo 1

Anexo

Base de datos . Camp: Campaña (mes, año), Q: Caudal (m^3/s), CE: Conductividad (µS/cm), SDT: Sólidos Disueltos Totales, Dur: Dureza, Si: Sílice, Ca: Calcio, Mg: Magnesio, Na: Sodio, K: Potasio, HCO3: Bicarbonato, Cl: Cloruro, SO4: Sulfato (todos en mg/l), Zn: Cinc, Cu: Cobre, Ni: Níquel, Pb: Plomo, As: Arsénico, Cr: Cromo, U: Uranio, Se: Selenio, Mo: Molibdeno, Cd: Cadmio, Hg: Mercurio (todos en µg/l).

Camp.	Fecha	Q	pH	CE	SDT	Dur	Si	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	Zn	Cu	Ni	Pb	As	Cr	U	Se	Mo	Cd	Hg
Feb'00	14/02/2000	133	8,14	752	505	577	14,9	223	4,8	60,5	2,3	65	29	157	40	40	<10	12	<10	<2	-	<2	<10	<1,5	<1
Mar'00	13/03/2000	80	8,22	1015	697	318	19	109	11	89,9	2,5	73	154	233	<20	<4	<10	<7	<10	<2	-	<2	<10	<1,5	<1
May'00	15/05/2000	70	8,14	1245	796	343	18	119	11	115,6	3,8	82	181	254	26	10	11	<7	<10	2	-	<2	<10	<1,5	<1
Ago'00	07/08/2000	94	8,37	976	608	266	21	88	11	90,8	2,7	88	150	164	30	<4	<10	<7	<10	<2	-	<2	<10	<1,5	<1
Sep'00	25/09/2000	103	8,32	995	648	310	14	99	14,9	85,8	2,7	93	131	205	23	<4	<10	<7	<10	<2	-	<2	<10	<1,5	<1
Nov'00	06/11/2000	312	8,21	600	391	190	18	66	6,1	43,9	2	71	68	124	<20	<4	<10	<7	<10	<2	-	<2	<10	<1,5	<1
Feb'01	12/02/2001	191	8,16	740	437	231	17	80	7,3	56,8	1,8	63	99	146	12	5	<5	7	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'01	23/04/2001	81	8,14	1232	610	265	22	93	7,8	87,8	2,7	77	136	199	<10	<2	<5	<5	<5	<1	-	3	<10	<1	<1
Jun'01	25/06/2001	105	7,78	911	591	258	23	93	6	77,7	2,7	81	128	175	<10	<2	<5	<5	<5	<1	-	3	<10	<1	<1
Ago'01	13/08/2001	118	7,81	942	603	264	24	90	9,2	104,8	2,7	85	139	216	13	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Oct'01	29/10/2001	272	7,94	649	459	195	19	69	5,4	53,7	2,4	72	81	128	10	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Dic'01	03/12/2001	447	7,81	465	299	145	11	52	4	37,8	1,4	54	54	107	14	11	<5	<5	<5	<1	-	6	<10	<1	<1
Mar'02	18/03/2002	165	8,1	795	466	252	20	74	16	58,9	2,2	69	90	193	11	18	<5	<5	<5	<1	-	5	<10	<1	<1
May'02	06/05/2002	92	8,07	934	611	269	23	91	9,8	91	2,7	74	141	205	6	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'02	24/06/2002	101	8,1	1379	622	270	24	91	10,3	105,1	3,1	79	160	203	<2	<2	5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'02	12/08/2002	129	7,8	1242	595	263	24	91	8,5	94,7	2,8	80	117	233	6	4	<5	<5	<5	<1	-	4	<10	<1	<1
Oct'02	07/10/2002	190	7,4	883	484	223	25	78	6,7	69,9	2,3	77	109	154	32	11	<5	<5	<5	<1	-	5	<10	<1	<1
Nov'02	25/11/2002	557	8,01	427	291	152	17	53	4,6	33,1	1,7	68	55	92	33	20	9	<5	<5	<1	-	7	<10	<1	<1
Abr'03	28/04/2003	99	8,1	839	599	257	22	90	7,6	85,8	2,7	75	109	200	15	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'03	09/06/2003	90	7,89	1190	610	264	22	89	9,9	92,9	3	79	150	184	12	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'03	11/08/2003	90	7,52	1286	617	269	22	94	8,1	103,7	2,9	82	162	194	23	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'03	22/09/2003	107	8,12	939	595	245	21	89	5,6	89,7	2,7	73	139	177	21	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1

Camp.	Fecha	Q	pH	CE	SDT	Dur	Si	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	Zn	Cu	Ni	Pb	As	Cr	U	Se	Mo	Cd	Hg
Nov'03	17/11/2003	215	7,98	570	363	175	16	59	6,7	49,9	2	56	89	99	<2	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'04	05/07/2004	83	8,08	929	633	252	21	79	13	92	2,9	74	137	193	11	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'04	16/08/2004	78	7,96	968	649	263	21,4	88	10,9	89,7	3,1	75	138	202	20	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'04	13/09/2004	109	8,04	999	646	263	21,6	88	9,7	92	2,7	80	142	187	12	<2	11	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Oct'04	11/10/2004	159	7,93	783	482	234	18	72	12,2	66,7	2,3	70	110	163	27	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Nov'04	15/11/2004	158	7,86	769	483	206	8	70	7,3	66,7	2,3	65	4	134	3	5	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Dic'04	13/12/2004	246	7,91	616	408	182	11,2	64	5,2	50	2	47	74	146	<2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ene'05	17/01/2005	126	7,93	880	575	241	16	60	24,3	6,9	2	60	121	187	18	7	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Feb'05	14/02/2005	99	7,97	1103	721	331	19	112	12,2	92	3,1	65	138	274	18	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Mar'05	14/03/2005	92	7,85	1069	687	290	21	92	13,4	103,5	3,1	70	177	187	13	19	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'05	11/04/2005	60	7,87	1135	729	280	21	94	9,7	114,9	3,1	70	188	192	14	13	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
May'05	02/05/2005	63	8,07	1180	766	274	22	92	9,7	121,8	3,5	75	191	192	6	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'05	13/06/2005	97	7,63	1013	678	246	22,6	70	15,8	101,2	2,7	75	160	168	3	2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'05	11/07/2005	117	7,53	1009	665	268	20,7	89	11	109,7	3,1	92	158	192	15	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'05	08/08/2005	126	7,73	989	640	279	23,8	88	14,1	102,3	3,1	94	140	208	5	5	6	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'05	12/09/2005	153	7,84	945	636	284	45,8	96	10,8	93,5	2,8	108	146	187	3	<2	6	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Oct'05	10/10/2005	186	8,05	833	715	242	21	85	7,3	81	2,8	86	127	159	<2	<2	6	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Nov'05	14/11/2005	605	7,73	487	334	162	19,6	58	4,4	29,8	2	66	51	101	24	30	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Dic'05	12/12/2005	543	7,97	458	297	143	15,4	50	4,1	32,5	1,7	58	53	92	16	20	11	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ene'06	09/01/2006	605	7,56	455	304	154	15	53	4,9	30,3	1,5	57	55	99	156	31	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Feb'06	20/02/2006	301	7,63	763	505	242	16,6	88	5,2	49,5	2,1	56	84	184	36	15	<5	11	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Mar'06	13/03/2006	160	7,83	879	548	248	17	82	10	80,8	2,3	58	131	174	14	7	7	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'06	17/04/2006	112	7,58	966	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
May'06	08/05/2006	104	7,44	974	625	258	20,9	91	7,4	94,8	2,8	73	156	181	5	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'06	12/06/2006	131	7,11	914	585	248	25	89	6,2	87,8	2,7	76	135	183	4	<2	8	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'06	10/07/2006	141	7,83	836	552	250	23,2	79	12,6	83,8	2,5	76	133	161	5	3	7	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'06	07/08/2006	144	7,78	888	583	245	22,8	88	6,1	95,2	2,7	83	141	163	18	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'06	11/09/2006	130	7,68	909	598	242	21,4	94	1,8	94,5	2,8	84	140	159	5	5	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1

Camp.	Fecha	Q	pH	CE	SDT	Dur	Si	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	Zn	Cu	Ni	Pb	As	Cr	U	Se	Mo	Cd	Hg
Oct'06	09/10/2006	179	7,95	757	531	223	19,8	80	5,4	76	2,4	79	128	139	21	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Nov'06	13/11/2006	496	8,07	438	324	150	14	52	5,1	36,8	1,6	67	54	96	32	26	7	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Dic'06	11/12/2006	513	7,82	402	283	135	13,1	48	3,9	33,8	1,6	53	46	98	8	12	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ene'07	08/01/2007	455	7,51	433	306	160	13	58	4	35,6	1,4	47	53	102	13	11	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Feb'07	12/02/2007	226	7,91	708	498	231	14,8	89	2	63,6	2	46	96	188	11	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Mar'07	12/03/2007	135	7,57	801	557	244	19,2	84	8,3	91	2,4	61	131	200	16	10	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'07	09/04/2007	114	8,03	825	584	258	18,7	85	11,2	100	3	66	137	211	<2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
May'07	07/05/2007	91	7,54	832	634	254	19,6	83	11,3	105,3	2,9	73	166	172	<2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'07	11/06/2007	76	7,54	1071	660	264	20,9	89	10,1	119	3,3	62	181	188	13	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'07	09/07/2007	84	7,75	1049	649	130	17,2	44	4,5	119,3	3,1	75	195	50	10	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'07	06/08/2007	76	7,65	1055	678	263	21,2	81	14,5	119,5	3,2	64	187	174	12	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'07	10/09/2007	94	7,85	1001	640	267	21	85	13,3	104	3	64	174	168	10	5	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Oct'07	15/10/2007	120	7,98	900	573	234	17,1	80	8,2	88,5	2,5	75	140	163	11	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Nov'07	12/11/2007	179	7,65	656	429	181	15,1	59	8,1	59,5	1,9	62	99	121	14	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Dic'07	10/12/2007	175	7,74	691	433	189	15	64	6,8	60,4	2	52	104	134	17	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ene'08	07/01/2008	137	7,64	851	564	263	17	83	14	70	2,3	58	114	202	29	9	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Feb'08	11/02/2008	96	7,3	945	594	265	15,1	92	8,3	83	2,7	68	133	200	8	5	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Mar'08	10/03/2008	79	7,36	997	654	266	19	89	10,6	94	2,6	65	144	187	13	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'08	14/04/2008	64	8,03	1055	669	265	20	92	8,4	107	3,1	73	170	193	<2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
May'08	12/05/2008	61	7,46	1062	643	267	21,2	92	9,2	112,5	3,3	76	180	190	<2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'08	09/06/2008	137	7,83	894	605	262	23	90	9,1	78	2,7	82	128	172	8	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'08	07/07/2008	91	8,02	997	646	266	24	102	2,9	95	3,1	81	156	174	30	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'08	04/08/2008	89	7,45	1003	625	277	23,9	99	7	93	3	83	145	178	12	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'08	08/09/2008	81	7,7	1033	657	277	18,9	94	10,4	110	3,4	82	167	184	<2	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Oct'08	30/09/2008	145	7,73	809	528	228	19	77	8,3	80	2,7	80	132	140	15	8	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Nov'08	10/11/2008	312	7,42	574	365	167	31,6	56	6,6	61,2	2,1	62	70	113	10	11	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Dic'08	08/12/2008	341	7,63	567	382	173	31	44	15,5	44,9	1,8	51	66	111	5	15	8	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ene'09	05/01/2009	191	7,41	757	476	220	13,6	82	3,4	61,2	2	58	85	168	7	9	<5	13	6	<1	-	<2	<10	<1	<1

Camp.	Fecha	Q	pH	CE	SDT	Dur	Si	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	Zn	Cu	Ni	Pb	As	Cr	U	Se	Mo	Cd	Hg
Feb'09	02/02/2009	122	7,43	920	577	252	17,7	91	6,2	87,2	1,8	68	127	183	5	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Mar'09	09/03/2009	88	7,2	1152	636	264	20,1	96	6,1	106	2,7	69	147	222	10	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'09	13/04/2009	72	8,09	1208	676	277	18,4	98	7,6	111,8	2,6	74	176	181	<2	2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
May'09	04/05/2009	63	8,13	1236	698	300	21,1	100	11,9	115	2,7	73	182	202	19	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jun'09	02/06/2009	77	7,11	1004	581	268	18,5	100	4,4	109,2	2,2	77	151	211	2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'09	06/07/2009	110	7,85	983	610	244	20,2	80	10,8	97	3,4	76	157	144	5	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'09	03/08/2009	68	7,89	1090	649	266	21,8	88	11,2	110	4,6	78	172	192	12	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Sep'09	31/08/2009	106	7,93	967	595	271	23,5	85	14,1	86	3,1	85	139	163	7	6	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Oct'09	29/09/2009	98	7,91	1040	615	254	23,6	87	8,9	80	4,2	84	137	161	8	3	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Nov'09	02/11/2009	310	7,54	872	359	166	17,4	58	5	49,2	2,3	79	71	101	18	18	11	<5	<5	5	-	<2	<10	<1	<1
Dic'09	14/12/2009	388	7,68	532	298	143	14,8	54	2,3	33	1,1	55	52	98	12	12	6	<5	<5	5	-	<2	<10	<1	<1
Ene'10	11/01/2010	243	7,15	899	400	176	16	63	4,2	59	1,7	57	77	130	<2	9	11	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Feb'10	08/02/2010	142	8,15	829	502	217	19,2	74	7,5	84,8	2,2	62	112	174	18	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Mar'10	08/03/2010	114	8,28	1012	656	283	17,9	85	17,4	108	2,8	71	161	205	2	6	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Abr'10	05/04/2010	92	7,99	1097	695	282	22	100	7,8	110	3,1	73	183	198	3	4	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
May'10	10/05/2010	84	8,29	1155	701	302	21,1	101	12	135	3,7	82	208	210	12	3	<5	<5	<5	2,7	-	<2	<10	<1	<1
Jun'10	07/06/2010	75	8,35	1200	781	289	22,8	110	3,2	138	3,3	99	213	198	<2	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Jul'10	05/07/2010	79	8,38	1210	717	284	22	101	8	143	3,5	89	206	222	11	<2	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ago'10	02/08/2010	70	8,1	1295	776	365	18,5	113	20	129,5	3,6	82	229	229	<2	3	<5	<5	<5	4	-	<2	<10	<1	<1
Sep'10	06/09/2010	74	8,37	1210	755	278	22,6	93	11,3	138	4,2	82	223	188	15	3	<5	<5	<5	4	-	<2	<10	<1	<1
Oct'10	04/10/2010	121	8,02	1044	664	264	19,8	90	9,6	111	2,3	78	167	190	14	17	6	<5	<5	4	-	<2	<10	<1	<1
Nov'10	15/11/2010	148	8,03	808	495	207	28,4	73	6	75	1,7	60	112	151	2	5	<5	<5	<5	5	-	<2	<10	<1	<1
Dic'10	06/12/2010	115	8,13	982	598	241	14	84	7,3	98,5	2,6	65	139	177	3	5	<5	<5	<5	<1	-	<2	<10	<1	<1
Ene'11	03/01/2011	98	8,01	1101	680	289	23,1	102	8,5	98	3	64	151	223	18	10	6	13	<5	<1	0,7	<2	<10	<1	<1
Feb'11	01/02/2011	72	8,1	1138	733	318	16	112	9,3	109,5	3,2	65	176	234	13	9	6	5	4	<1	0,5	<2	<2	<0,5	<1
Mar'11	01/03/2011	65	8	1274	805	354	17,6	125	10	126	3,6	67	203	262	20	7	7	10	5	<1	0,7	<2	<2	<0,5	<1
Abr'11	04/04/2011	48	8,17	1302	796	324	20,6	109	12,6	135	4	76	222	221	3	3	3	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
May'11	03/05/2011	56	8,29	1208	752	308	23	104	11,6	127,5	3,8	76	210	205	3	5	3	<1	3	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1

Camp.	Fecha	Q	pH	CE	SDT	Dur	Si	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	Zn	Cu	Ni	Pb	As	Cr	U	Se	Mo	Cd	Hg
Jun'11	07/06/2011	55	8,13	1292	698	309	19,8	104	11,8	132,5	4,2	76	222	208	10	6	4	<1	3	<1	0,5	<2	<2	<0,5	<1
Jul'11	05/07/2011	58	8,16	1361	818	302	25,4	106	8,6	124	4,3	80	215	199	2	4	3	<1	2	<1	<0,5	<2	2	<0,5	<1
Ago'11	01/08/2011	54	8,26	1283	772	300	23,3	104	9,4	139	4,2	87	221	197	2	3	3	<1	2	<1	<0,5	<2	2	<0,5	<1
Sep'11	06/09/2011	52	7,9	1247	792	295	27,7	100	11,2	133	3,8	79	220	195	<2	3	3	<1	2	<1	<0,5	<2	2	<0,5	<1
Oct'11	04/10/2011	112	7,92	1030	650	262	21,2	93	7,3	101	3,2	74	157	196	14	12	7	6	3	<1	1	<2	<2	<0,5	<1
Nov'11	25/10/2011	167	7,91	744	471	209	15,5	74	6	65,8	2,4	66	111	130	13	13	7	6	3	<1	1	<2	<2	<0,5	<1
Dic'11	12/12/2011	175	7,84	674	424	191	16,7	68	5,1	59	1,7	56	98	134	5	7	2	3	2	1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Ene'12	03/01/2012	128	7,97	915	575	262	18,5	92	8	80	2,5	55	124	202	24	13	8	12	7	1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Feb'12	30/01/2012	73	7,81	1094	684	273	20,6	97	7,3	105	2,8	62	170	198	3	3	3	2	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Mar'12	05/03/2012	59	7,9	1251	746	315	21,5	107	11,6	107	3,3	73	202	199	3	4	3	2	<2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Abr'12	09/04/2012	51	7,9	1296	789	316	21,9	108	11,2	140	3,9	74	228	218	3	3	3	1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
May'12	14/05/2012	50	8,14	1179	776	316	24	105	13	129	4,2	79	216	216	2	3	3	1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Jun'12	04/06/2012	95	8,09	954	628	268	20,9	92	8,9	88	3,6	70	152	177	5	8	4	2	3	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Jul'12	02/07/2012	87	8	1140	700	295	24,4	96	13,2	120	3,9	77	188	211	7	6	4	3	2	<1	0,6	<2	<2	<0,5	<1
Ago'12	06/08/2012	59	8,15	1197	764	293	21,6	99	11	135,3	4	76	212	201	<2	3	3	1	2	<1	<0,5	<2	2	<0,5	<1
Sep'12	03/09/2012	65	8,08	1047	743	314	24,5	94	19,4	140	3,7	81	204	236	<2	3	3	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Oct'12	01/10/2012	91	8,13	975	628	271	20,9	89	11,8	108	2,9	69	154	227	5	7	4	1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Nov'12	05/11/2012	135	7,7	778	500	225	18,5	76	8,2	77	2,8	70	116	142	14	16	8	6	4	<1	0,5	<2	<2	<0,5	<1
Dic'12	03/12/2012	120	7,84	869	538	239	17,5	83	7,6	94,2	2	63	130	197	4	5	4	1,6	<2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Ene'13	07/01/2013	116	7,74	864	547	244	14,3	85	7,7	85,5	2,4	56	127	204	5	5	4	1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Feb'13	04/02/2013	82	7,87	1114	688	327	16,7	115	9,4	107	3,2	65	169	239	9	6	6	3	3	<1	0,6	<2	<2	<0,5	<1
Mar'13	04/03/2013	56	7,87	1196	782	321	17,5	112	10	133,5	3,2	78	201	250	6	7	6	2	3	<1	0,6	<2	<2	<0,5	<1
Abr'13	08/04/2013	49	7,92	1273	881	324	19	105	14,8	144	3,4	79	217	241	5	6	5	1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
May'13	06/05/2013	55	7,85	1323	864	343	23,8	117	12,1	138	3	77	223	238	12	7	9	3	2	<1	0,8	<2	<2	<0,5	<1
Jun'13	03/06/2013	52	7,58	1280	774	318	24,5	106	12,8	135	4,3	85	222	223	11	10	9	3	3	1	0,8	<2	<2	<0,5	<1
Jul'13	01/07/2013	47	7,41	1247	775	307	27	97	16	128	3,8	82	219	205	5	4	7	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Ago'13	05/08/2013	46	7,68	1291	802	320	23,4	113	8,8	132	3,9	88	221	203	5	5	8	<1	3	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Sep'13	02/09/2013	60	7,91	1184	709	286	23,5	95	12	115	3,6	84	195	188	9	7	<2	<3	3	<2	<3	<3	<2	<1	<1

Camp.	Fecha	Q	pH	CE	SDT	Dur	Si	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	Zn	Cu	Ni	Pb	As	Cr	U	Se	Mo	Cd	Hg
Oct'13	30/09/2013	63	7,31	1174	729	298	22,7	96	14	112,5	3,6	85	191	193	2	3	3	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Nov'13	05/11/2013	185	7,92	687	428	191	18,1	68	4,9	56	2,4	63	87	136	31	23	11	6	5	4	1	<2	<2	0,5	<1
Dic'13	18/11/2013	189	7,86	644	401	189	16,2	64	6,8	51,5	2	60	87	119	49	24	16	9	6	3	0,9	<2	<2	<0,5	<1
Ene'14	06/01/2014	81	7,95	1054	648	297	18,1	103	9,6	89	3,2	65	164	191	24	5	6	6	3	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Feb'14	03/02/2014	56	7,91	1185	728	308	20,7	105	10,9	120	4,9	70	190	218	5	7	6	2	3	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Mar'14	03/03/2014	53	7,85	1289	786	318	22	113	8,5	132	4,4	72	214	232	17	4	4	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Abr'14	13/04/2014	35	7,73	1312	787	314	22,3	102	14,3	126	3,9	80	216	206	23	4	4	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
May'14	05/05/2014	57	8,05	1255	766	298	21,7	101	10,9	126	4	73	225	192	12	14	6	3	4	<1	0,7	<2	<2	<0,5	<1
Jun'14	02/06/2014	47	8,25	1334	778	334	23,2	104	17,6	134	3,8	80	239	193	<2	3	4	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Jul'14	07/07/2014	44	8,53	1254	800	313	20,3	101	14,4	135	4,1	78	229	206	<2	3	3	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Ago'14	04/08/2014	86	8,18	982	627	269	19,4	82	15,6	102	3,3	73	165	190	14	20	8	5	5	0,8	0,9	0,9	1,5	0,3	<0,2
Sep'14	08/09/2014	55	8,14	1139	731	299	23,6	97	13,8	120	3,6	79	203	203	3	4	4	<1	2	<1	<0,5	<2	<2	<0,5	<1
Oct'14	07/10/2014	93	7,95	939	580	280	21,7	91	12,6	88,5	3	76	166	167	8	9	5	2,4	2,7	0,6	0,5	<0,4	1	<0,2	<0,2
Nov'14	03/11/2014	154	8,12	725	475	220	16,6	62	15,6	68	2,4	63	106	152	27	9	6	2,5	2,7	0,9	0,4	0,6	1,3	<0,2	<0,2
Dic'14	01/12/2014	163	8,18	676	406	214	15,5	69	10	58,5	1,9	58	95	140	5,3	5,5	6	1,6	1,8	0,9	0,4	0,4	1	<0,2	<0,2
Ene'15	05/01/2015	119	7,89	864	523	239	16	82	8	73,5	2,4	59	138	139	2,2	3,9	4,2	1	1,7	<0,4	0,3	<0,4	1,5	<0,2	<0,2
Feb'15	02/02/2015	85	8,08	1038	701	315	17,8	106	11,9	82	2,9	65	150	219	11	5,9	2,9	3,7	3,2	0,4	0,3	<0,4	1,3	<0,2	<0,2
Mar'15	02/03/2015	65	8,35	1189	755	315	19	106	12,2	125	4,2	69	209	223	5,5	5	3,9	2,2	3	0,5	0,4	0,6	1,4	<0,2	<0,2
Abr'15	06/04/2015	52	8,52	1268	836	375	20	134	10	118,5	4,1	74	230	225	1,9	2,4	3	<0,6	3,2	0,5	0,3	0,4	1,6	<0,2	<0,2
May'15	04/05/2015	47	8,4	1315	907	316	21	121	3,5	132	4,1	77	241	181	1,4	2,5	3,6	<0,6	2,9	0,4	0,4	0,9	2,1	<0,2	<0,2
Jun'15	01/06/2015	45	8,16	1323	812	332	21,7	116	10,5	128	3,9	79	236	203	1,6	1,6	2,5	<0,6	2,9	0,4	0,4	0,5	1,8	<0,2	<0,2
Jul'15	06/07/2015	47	8,24	1300	818	333	23,3	110	13,9	131	4	78	226	228	1	1,8	3,3	<0,6	2,6	0,5	0,3	<0,4	1,5	<0,2	<0,2
Ago'15	27/07/2015	54	8,27	1297	828	336	44,2	114	12,4	132	4,7	78	225	221	1,8	2,3	3,7	<0,6	2,9	0,8	0,4	<0,4	1,6	<0,2	<0,2
Sep'15	06/09/2015	84	8,24	1101	637	298	22	97	13,5	101,5	3,7	76	170	211	4,4	4,9	3,1	1,5	2,3	<0,4	0,3	0,6	1,3	<0,2	<0,2
Oct'15	04/10/2015	94	7,84	1015	633	274	20,2	89	12,3	91,5	3,1	77	159	177	20	8,4	2,8	1,8	2,3	<0,4	0,5	0,6	2	<0,2	<0,2
Nov'15	01/11/2015	154	7,93	830	498	219	16,8	76	6,8	70	2,6	66	118	149	15	16	6,1	5,2	3,6	1,8	0,5	0,6	0,9	<0,2	<0,2
Dic'15	29/11/2015	223	7,93	706	449	201	15,8	67	7,9	62	2,1	59	101	126	7,2	7,2	4,1	1,9	2	0,8	0,3	<0,4	0,9	<0,2	<0,2

Apéndice

Regresión con el caudal

En muchos casos, la relación entre la concentración de un constituyente dado del agua (Y) y el caudal (Q) se puede representar adecuadamente mediante un modelo log-lineal:

$$\log_{10}(y_i) = a + b \log_{10}(q_i)$$

Donde y_i es la concentración dela variable *Y* en la fecha *i*, y q_i el caudal. Los parámetros *a* y *b* se estimaron mediante el método de mínimos cuadrados.

La prueba de significancia de la pendiente *b* tiene la misma interpretación que la prueba de correlación tau de Kendall (evalúa si hay una relación entre el caudal y la variable analizada, y su signo). El aporte del estudio de regresión es que provee una fórmula para describir funcionalmente la relación y, en particular, da una estimación de la tasa de cambio de la media (geométrica) de *Y* al aumentar el log-caudal (la pendiente *b*).

Tabla 13. Regresiones con caudal.

Regresiones con el caudal

	b	valor *p*	r^2	$S_{residuos}$	S_{log10}	CV%
Cl	-0,61	$p < 0,0001$	0,93	0,05	0,17	33
Na	-0,57	$p < 0,0001$	0,89	0,05	0,16	31
CE	-0,42	$p < 0,0001$	0,87	0,04	0,12	24
SDT	-0,40	$p < 0,0001$	0,89	0,04	0,11	23
Dur	-0,32	$p < 0,0001$	0,84	0,04	0,09	19
Ca	-0,31	$p < 0,0001$	0,77	0,05	0,09	20
K	-0,40	$p < 0,0001$	0,75	0,06	0,12	27
SO4	-0,33	$p < 0,0001$	0,70	0,06	0,10	21
Mg	-0,42	$p < 0,0001$	0,32	0,16	0,20	40
HCO3	-0,14	$p < 0,0001$	0,31	0,06	0,07	15
Si	-0,16	$p < 0,0001$	0,20	0,08	0,09	23

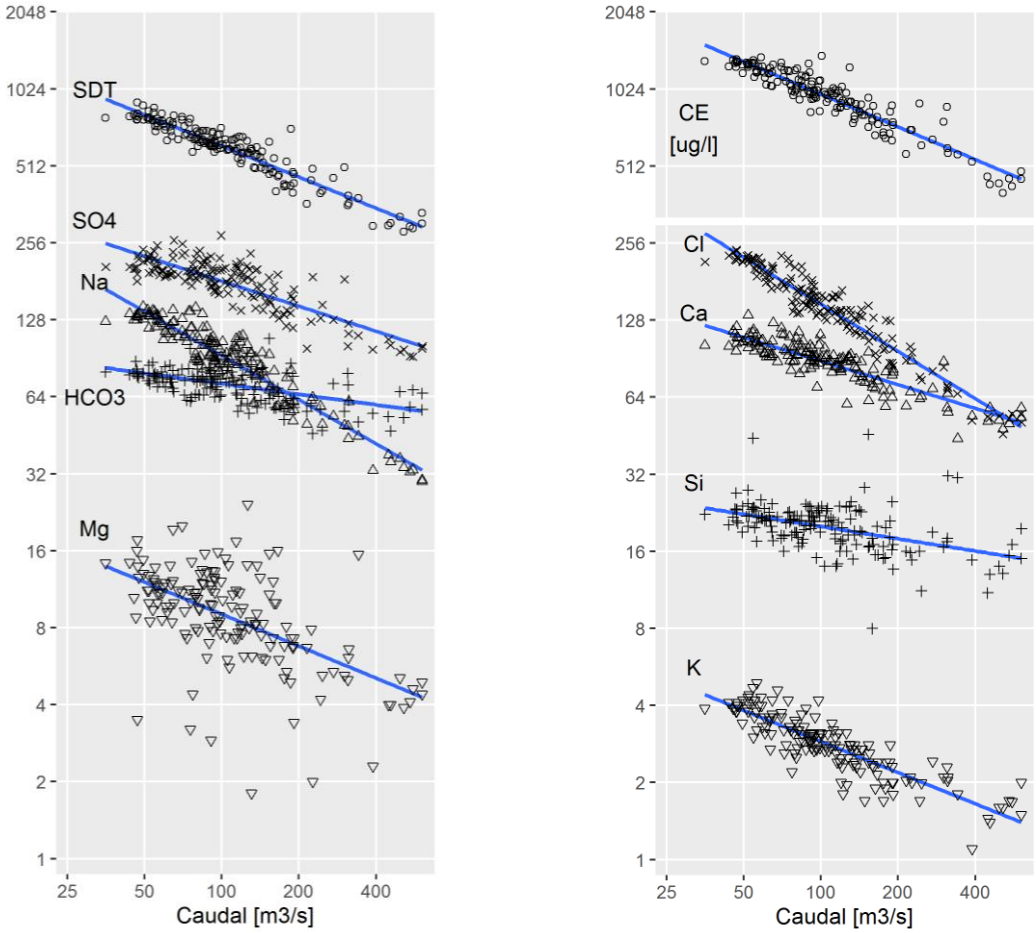
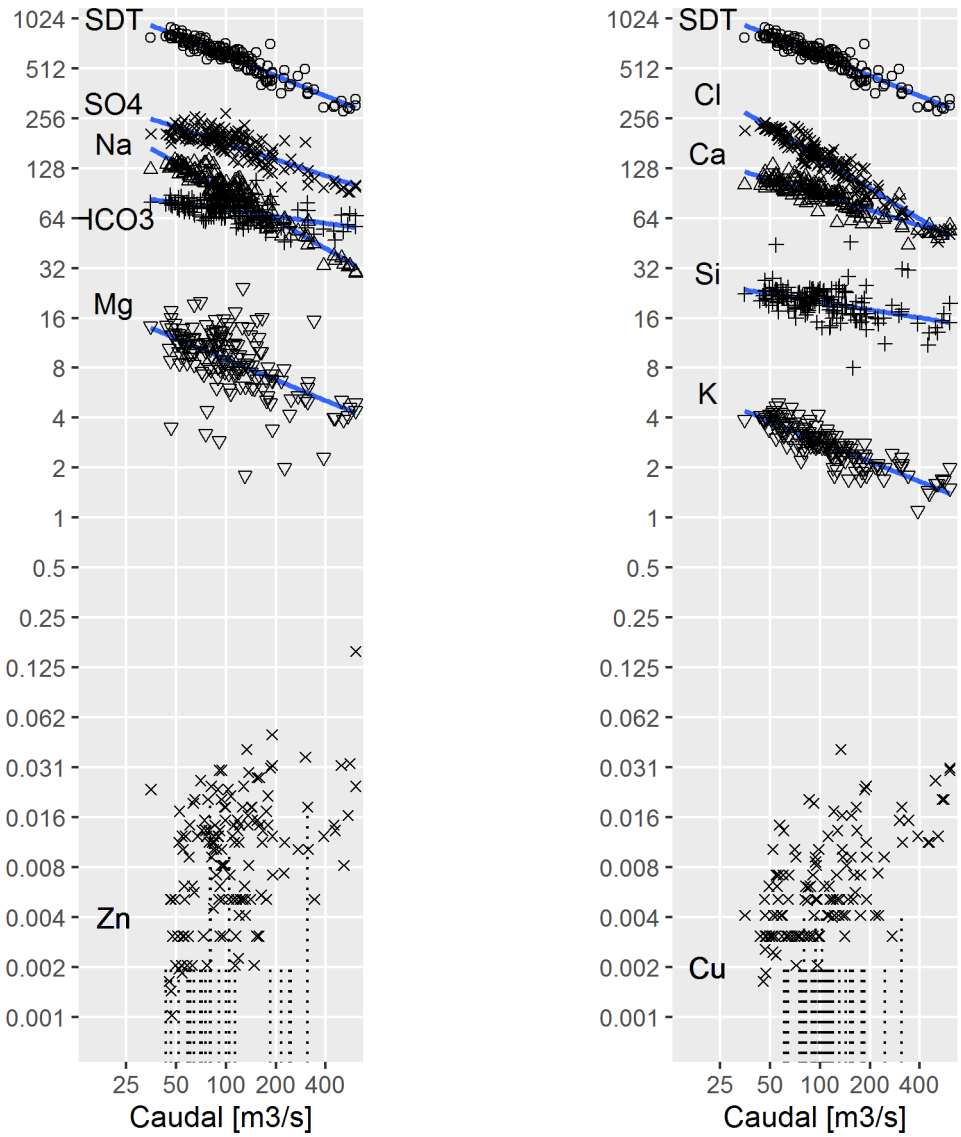
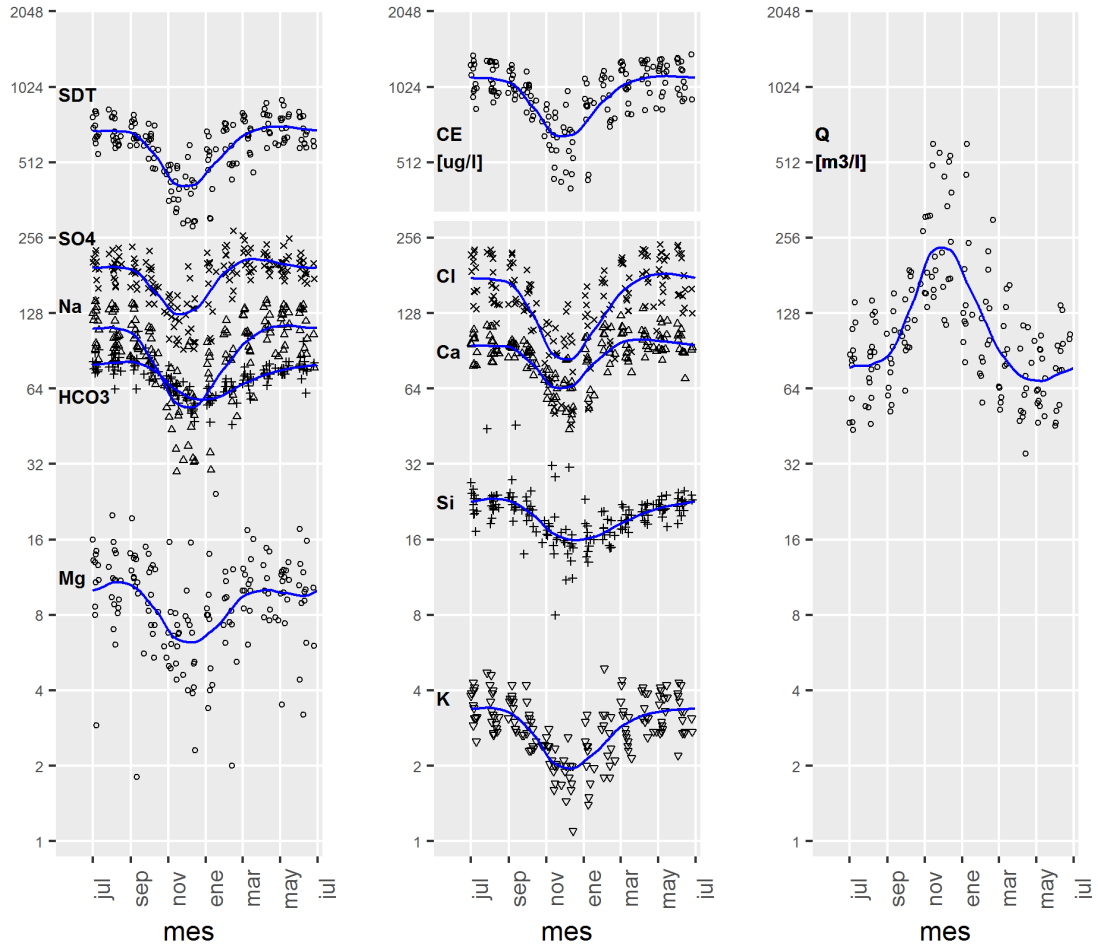


Gráfico logarítimico de concentraciones de solutos vs. caudal, con líneas de regresión. La gráfica se divide en dos paneles para reducir la superposión de puntos.



Mediante métodos basados en la verosimilitud (*likelihood*) se pueden estimar los parámetros de regresión log-lineal entre caudal y cinc (Zn) o cobre (Cu), utilizando también la información contenida en los datos censurados.

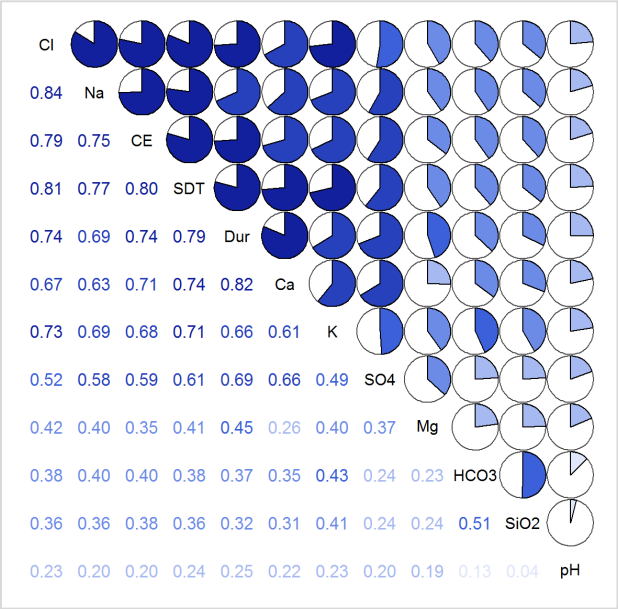
Curvas LOESS para caracterizar la variación estacional.



Variación estacional. Líneas azules:curvas LOESS (curvas ajustadas utilizando un recurso que contempla la periodicidad de los datos estacionales. El recurso consiste en "triplicar" los datos y "pegar" las copia con desfasajes de un año, una antes y la otra a continuación del conjunto original de datos, antes de realizar el ajuste LOESS).

Correlaciones entre las variables fisicoquímicas

Correlaciones de Kendall de las variables fisicoquímicas. Panel inferior: valores de tau. Panel superior: área sombreada proporcional a tau. (feb. 2000 - dic. 2015). CE: Conductividad, SDT: Sólidos Disueltos Totales, Dur: Dureza. [“ ~/12. Graficos FcoQcos.R ”]

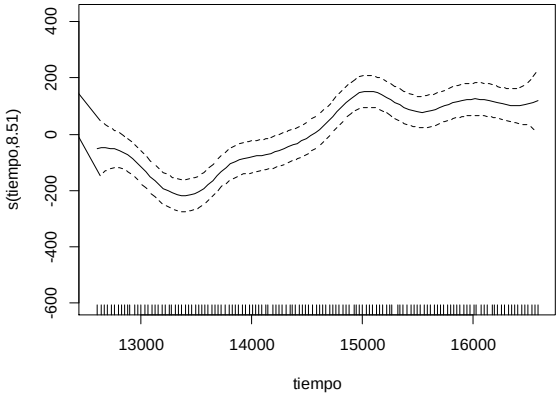


Uso de Modelos Aditivos Generalizados (GAMs) para el estudio de tendencias

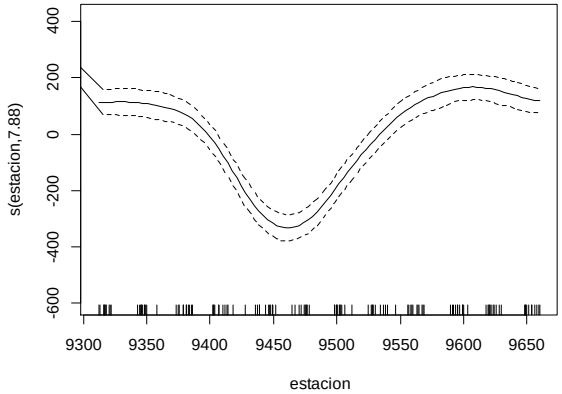
Dos Modelos Aditivos Generalizados (GAM) para la serie de datos mensuales de conductividad (11 años, julio 2004-junio 2015, Buta Ranquil). El valor "0" en el eje de las ordenadas corrresponde a la media general de Conductividad (988 µS/cm).

MODELO GAM 1: Conductividad = Efecto temporal (tendencia a largo plazo) + Efecto Estacional + Efectos aleatorios (Gauss. autocorr. expon.)

Efecto temporal (de julio '04 a junio ´15)

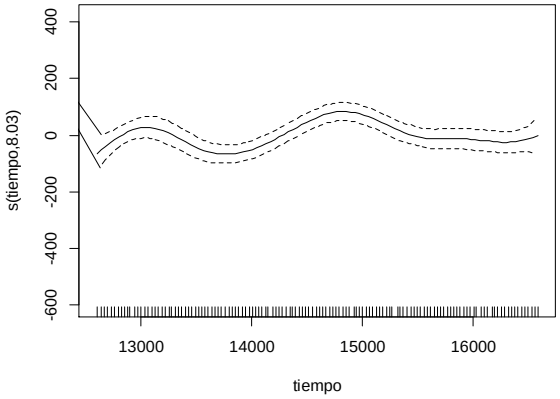


Efecto Estacional (de 1 de julio a 30 de junio)

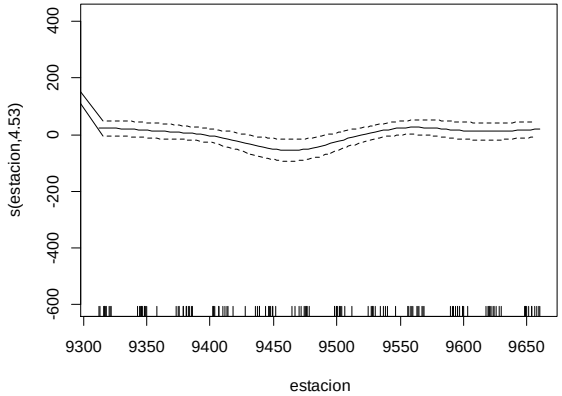
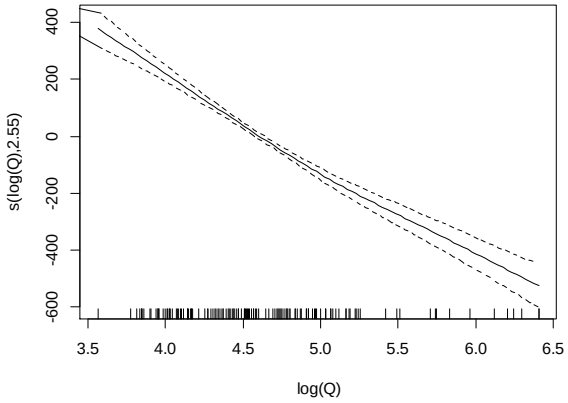


MODELO GAM 2: Conductividad = Efecto temporal (tendencia a largo plazo) + Efecto Estacional + Efecto de Caudal + Efectos aleatorios (Gauss. autocorr. expon.)

Efecto temporal (de julio '04 a junio ´15)



Efecto estacional (de 1 de julio a 30 de junio)



Efecto de Caudal