



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ecohidrología

**Identificación de fuentes de generación de escorrentía en los
Andes tropicales: estudio de múltiples modelos basados en
trazadores**

**Trabajo de titulación previo a la obtención
del título de Magister en Ecohidrología**

Autor:

Jorge David Ramón Flores

C.I. 0104888128

Director:

Ing. Edison Patricio Timbe Castro, PhD.

C.I. 0301289963

Cuenca - Ecuador

2018



Resumen

Los modelos de mezcla han sido aplicados a conjuntos de datos hidrogeoquímicos para investigar las fuentes de escorrentía en cuencas experimentales. Sin embargo, debido a los altos costos de monitoreo y análisis, la aplicación de estos métodos es limitada. En este estudio, dos métodos de diferente complejidad fueron aplicados para identificar las fuentes de contribución a la escorrentía (end-members) en la cabecera de una cuenca (21.7 km²) en los Andes ecuatorianos. Se usaron un conjunto de datos de 19 trazadores medidos semanalmente en muestras de agua de río y ocho end-members (lluvia, agua de laguna, agua de suelos y manantiales). Se aplicó un análisis de modelos de mezcla (MMA) y un análisis de miembros finales (EMMA) para identificar las contribuciones de los diferentes end-members y se compararon las fracciones de aporte determinadas con los dos métodos. Nuestros resultados indican que ambos métodos, MMA y EMMA, presentaron fracciones de aporte comparables de lluvia (21.9% y 21.4%), agua de suelos (52.7 % y 52.3%) y agua de manantiales (21.1% y 28.7%). Los resultados indican que el método MMA con 6 trazadores permite la identificación de similares end-members con sus fracciones de aporte que EMMA. Nuestros hallazgos señalan la importancia de una detallada caracterización hidrogeoquímica para definir estrategias de monitoreo eficientes (de bajo costo), que provean información hidrológica importante que podrá ser utilizada por gestores del agua. Además, la delineación de dichas estrategias puede ayudar a mejorar la recolección de información hidrogeoquímica en escalas temporales más finas por largos periodos de tiempo con el fin de identificar cambios en el comportamiento hidrológico de las cuencas.

Palabras clave: cuencas de cabecera, fuentes geográficas de agua, modelos de mezcla, Andes tropicales, humedales.



Abstract

Mixing models have been applied to hydrogeochemical datasets to investigate runoff sourcing in experimental catchments. However, long-term application of these methodologies remains limited given the high costs related to the collection and hydrogeochemical analyses of water samples. In this study we applied two mixing models of different complexity to identify the runoff contributing sources (end-members) of a headwater catchment (21.7 km²) in the Ecuadorian Andes. We used a robust dataset of 19 hydrogeochemical tracers measured in weekly water samples from streamflow and eight potential end-members (precipitation, lake water, soil water, and spring water) for one-year. We applied a mixing model analysis (MMA) and an end-member mixing analysis (EMMA) to the geochemical dataset to identify the contributions from different end-members to runoff and compared the water fractions determined by both methods. Results show that both methods, MMA and EMMA, yield comparable fractions of rainfall (21.9% and 21.4%), soil water (52.7% and 52.3%), and spring water (21.1% and 28.7%) to streamflow. Results also indicate that MMA using 6 conservative tracers allows for a clear identification of the three end-members and similar proportions of water contribution to runoff than EMMA. Our findings depict the value of conducting detailed hydrogeochemical characterizations to define efficient (low cost) sampling strategies that provide valuable hydrological information that can be used by water managers. Moreover, the delineation of such strategies can help to maintain the collection of hydrogeochemical data at finer temporal resolutions for longer time periods in order to identify long-term changes in catchment hydrological behavior.

Key words: headwater catchment, geographic water sources, mixing models, tropical Andes, peat land.



Contenido

Resumen..... 2

Abstract 3

1. Introducción 8

2. Materiales y Métodos 12

 2.1 Área de Estudio 12

 2.2 Recolección de Datos Hidrométricos 14

 2.3 Recolección de Muestras de Agua y Análisis de Laboratorio..... 15

 2.4 Selección de Trazadores 16

 2.5 Mixing Model 17

 2.6 End-Member Mixing Analysis..... 21

 2.7 Comparación de Métodos..... 22

3. Resultados 23

 3.1 Características Hidrométricas 23

 3.2 Características Hidrogeoquímicas 23

 3.3 Identificación de End-Members 24

 3.3.1 Mixing Model 24

 3.3.2 End-Member Mixing Analysis..... 26

 3.4 Comparación de Métodos..... 28

4. Discusión 29

 4.1 Características Hidrogeoquímicas 29

 4.2 Selección de End-Members..... 31

 4.3 Comparación de Métodos..... 35

5. Conclusiones..... 35

Referencias..... 37



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Jorge David Ramón Flores en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "**Identificación de fuentes de generación de escorrentía en los Andes tropicales: estudio de múltiples modelos basados en trazadores**", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 04 de Octubre de 2018

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'JDR', written over a horizontal line.

Jorge David Ramón Flores

C.I. 0104888128



Cláusula de Propiedad Intelectual

Jorge David Ramón Flores, autor del trabajo de titulación "**Identificación de fuentes de generación de escorrentía en los Andes tropicales: estudio de múltiples modelos basados en trazadores**", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

Cuenca, 04 de Octubre de 2018

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized initials and a surname.

Jorge David Ramón Flores

C.I: 010488812-8



Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue financiado por la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SNESCYT) y el Departamento de Investigación de la Universidad de Cuenca (DIUC) en el marco de proyecto “Desarrollo de indicadores hidrológicos funcionales para la evaluación del impacto del cambio global en ecosistemas Andinos”, y la Fundación Alemana de Investigación (DFG, BR2238/14-1). Este manuscrito es un resultado del programa de Maestría en Ecohidrología de la Universidad de Cuenca. Los autores agradecen a ETAPA-EP y al Ministerio del Ambiente del Ecuador por la provisión de permisos para conducir este estudio en el Parque Nacional Cajas (N_ 002-SGA-2014-PNC-BD-VR). Un agradecimiento especial a Darío Zhiña, Daniel Tenelanda, Juan Pesántez y los estudiantes de la Universidad de Cuenca que colaboraron con las actividades de monitoreo.



1. Introducción

Los ecosistemas de montaña juegan un papel trascendental en la regulación hidrológica (Hofstede, 1995; Roa-García, Brown, Schreier, & Lavkulich, 2011), principalmente los páramos constituyen una fuente importante de agua de buena calidad para las poblaciones aledañas (Buytaert, Wyseure, De Bièvre, & Deckers, 2005). El páramo es un ecosistema de alta montaña ubicado entre el límite del bosque montano tropical (3,500m s.n.m.) y la línea de nieve perpetua (5,000m s.n.m.) (Mena & Hofstede, 2006), cubriendo gran parte de las áreas alto Andinas de países como Venezuela, Colombia, Ecuador y Perú (Poulenard, Podwojewski, & Herbillon, 2003). Los servicios ecosistémicos brindados por los páramos aseguran el desarrollo social y económico sostenible de gran parte de la región Andina (Buytaert, Célleri, De Bièvre, et al., 2006; Célleri & Feyen, 2009). Por esto, la comprensión de varios aspectos de su funcionamiento hidrológico es un aspecto clave para los gestores del agua. Uno de los tópicos que en la última década ha tomado mayor relevancia dentro de la hidrología de cuencas, debido principalmente a la masificación del uso de trazadores, es el estudio de los procesos para la transformación de lluvia en escorrentía. En este aspecto, dos recientes estudios en microcuencas de páramo de los Andes sur-ecuatorianos han revelado que la generación de escorrentía está controlada por las características de los suelos dominantes y su distribución (Correa et al., 2016; Mosquera, Lazo, Célleri, Wilcox, & Crespo, 2015). En esta misma línea, investigaciones realizadas en cuencas del norte del Ecuador y Colombia (Buytaert et al., 2002; Buytaert, Wyseure, et al., 2005; Crespo, Celleri, Buytaert, & Feyen, 2010; Hofstede, 1995; Hofstede, Groenendijk, Coppus, Fehse, & Sevink, 2002; Ochoa-Tocachi, Buytaert, De Bièvre, et al., 2016; Roa-García et al., 2011), encontraron que los cambios de uso del suelo (ej. de páramo a uso agrícola, ganadero o para forestación) conllevan a la disminución de la capacidad de regulación hídrica del suelo. Consecuentemente, drásticas alteraciones de la cobertura vegetal o del suelo, han evidenciado cambios en la escorrentía, como por



ejemplo, respuestas más rápidas del hidrograma durante eventos de precipitación, la disminución de caudales base durante periodos secos (Buytaert, Célleri, De Bièvre, et al., 2006; Crespo et al., 2010; Ochoa-Tocachi, Buytaert, De Bièvre, et al., 2016), o la disminución de la producción potencial de agua de las cuencas (Flores-López, Galaiti, Escobar, & Purkey, 2016). Los estudios mencionados han aportado a la comprensión parcial de los mecanismos de generación de escorrentía.

A pesar de la importancia de estos ecosistemas, la escasa información de series temporales de precipitación y caudal (Buytaert, Célleri, & Timbe, 2009; Buytaert, Célleri, Willems, De Bièvre, & Wyseure, 2006), así como la alta variabilidad de las propiedades fisiográficas de las cuencas (Ochoa-Tocachi, Buytaert, & De Bièvre, 2016; Roa-García et al., 2011) dificultan la realización de un mayor número de estudios y de la regionalización de hallazgos en las montañas Andinas (Hofstede et al., 2002; Ochoa-Tocachi, Buytaert, & De Bièvre, 2016). Aun cuando estudios como los de Seibert & Beven (2009), Seibert & McDonnell (2015) y Correa et al. (2016), se han enfocado en optimizar el uso de datos hidrológicos en zonas con limitada información, el uso de herramientas tradicionales, como las basadas en trazadores, que permitan aportar a una mayor comprensión del funcionamiento hidrológico y las fuentes de contribución de agua en las cuencas es todavía necesario (McDonnell, 2003).

El uso de trazadores hidrológicos permiten, con una cantidad limitada de datos, realizar inferencias del comportamiento hidrológico básico de una cuenca, reduciendo esfuerzos de monitoreo (Crespo, Bucker, et al., 2011; Mosquera et al., 2016; Petelet-Giraud, Luck, Ben Othman, Joseph, & Négrel, 2016). El empleo de trazadores en cuencas hidrográficas es diverso, entre los más comunes constan: separación de hidrogramas (Bazemore, Eshleman, & Hollenbeck, 1994; Kirchner, 2003; Muñoz-Villers & McDonnell, 2012),



identificación de las rutas de movimiento de flujo (Blume, Zehe, & Bronstert, 2008; Ladouche et al., 2001; Uhlenbrook, Didszun, & Leibundgut, 2005), cálculo de los tiempos medios de tránsito (Grimaldi, Grimaldi, Millet, Bariac, & Boulègue, 2004; Lessels, Tetzlaff, Birkel, Dick, & Soulsby, 2016; Maher, 2011; Timbe et al., 2017), desarrollo de modelos hidrológicos conceptuales (Inamdar et al., 2013), o la identificación y cuantificación de fuentes geográficas de aporte a la escorrentía (Ali, Roy, Turmel, & Courchesne, 2010; Barthold et al., 2010; Correa et al., 2017; McGlynn & McDonnell, 2003).

Una de las técnicas de trazadores son los modelos de mezcla hidrogeoquímicos, conocidos como Modelos de Mezcla o *Mixing Models* (MM), su principio es simple: la química del agua de un determinado reservorio hidrológico es asociado con la química de cada una de sus fuentes potenciales. Por ejemplo, para el caso del agua de un río, generalmente estos modelos asumen que ésta se forma de la mezcla integral de las diferentes fuentes de aporte, identificadas como dominantes (Hooper, Christophersen, & Peters, 1990), que pueden ser: agua de lluvia, agua de suelos, agua subterránea entre otras. La técnica permite cuantificar las fracciones de contribución de cada una de ellas. El modelo de mezcla simplificado de dos trazadores con tres end-members, propuesto por Hooper et al. (1990) y Christophersen, Neal, Hooper, Vogt, & Andersen (1990), generalmente ha sido utilizado para la identificación de las áreas geográficas de contribución a la escorrentía (Crespo, Bücken, et al., 2011; Hugenschmidt et al., 2014; Katsuyama, Ohte, & Kobashi, 2001; Ladouche et al., 2001). No obstante, dependiendo de la complejidad de la cuenca estudiada, el número de variables involucradas en la generación de escorrentía, podría generar espacios de interacción mayores al espacio bidimensional que un MM puede representar. En este sentido, a diferencia de MM, el método de Análisis de Miembros Finales, conocido como *End Member Mixing Analysis* (EMMA) (Christophersen & Hooper, 1992), se basa en un análisis estadístico multivariado



y posibilita el uso de un conjunto más amplio de trazadores para la identificación de los End Memebbers (EM) que aportan a un reservorio de agua y la estimación de las fracciones de contribución de cada EM. Además, la utilización de un conjunto más amplio de trazadores aumenta la efectividad del método (Barthold et al., 2011). Trabajar en un espacio multivariado, también posibilita la identificación de un mayor número de EM's, pudiendo alcanzar una conceptualización más refinada de los procesos de mezcla que ocurren en una cuenca (Correa et al., 2017). Sin embargo, debido a los altos costos de análisis de elementos químicos del agua, el uso de un mayor número de trazadores, requeridos para aplicar EMMA, es limitado en la región Andina. En este sentido, comparar los resultados de los dos métodos, MM e EMMA, es necesario ya que los resultados dependen de cada ecosistema.

Datos hidrogeoquímicos recolectados durante el periodo Marzo 2013 - Febrero 2017, en el Observatorio Ecohidrológico del Río Quinuas, fueron utilizados para este estudio que compara los resultados de dos técnicas de trazadores: MM y EMMA. Para cada una de estas técnicas se identificaron los principales EM's y se calculó su fracción de contribución al agua de río. Los resultados de ambos métodos fueron contrastados con el fin de determinar si brindan o no información comparable sobre el funcionamiento de la cuenca. Los objetivos específicos de este estudio son: i) determinar un conjunto de trazadores naturales que presenten un comportamiento conservativo; ii) identificar los principales EM's y cuantificar sus fracciones de contribución al agua de río; iii) comparar las fracciones de contribución de cada EM calculados con los MM y EMMA; y iv) determinar el MM que presente mayor similitud a EMMA.



2. Materiales y Métodos

2.1 Área de Estudio

El estudio se realizó en una micro-cuenca (21.7 km²) de páramo ubicada en la cabecera del observatorio ecohidrológico del río Quinuas (Figura 1), en el flanco oriental de la cordillera occidental de los Andes en el Sur de Ecuador. Su rango altitudinal varía entre los 3,630 y 4,430 m s.n.m. El clima de esta zona está influenciado por masas de aire continentales provenientes del Amazonas, y en menor grado por la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) (Carrillo-Rojas, Silva, Córdova, Céleri, & Bendix, 2016). La influencia de estos dos regímenes provoca que la lluvia anual sea ligeramente bimodal, con un pico de precipitación entre mayo y julio y otro menos pronunciado en noviembre (Mora, Campozano, Cisneros, Wyseure, & Willems, 2014). La precipitación media anual fluctúa entre 800 y 1,500 mm (Muñoz, Céleri, & Feyen, 2016). La niebla y llovizna son comunes en los páramos Andinos y la mayor parte de la lluvia cae con baja intensidad (Padrón, Wilcox, Crespo, & Céleri, 2015). La temperatura del aire decrece con la altitud con una tasa de 6.9°C km⁻¹, alcanzando una temperatura media de 6°C a los 4,000 m s.n.m. (Córdova et al., 2016).

La geología de la micro-cuenca pertenece en su mayoría (90%) a la Formación Turi del Pleistoceno Tardío (tobas, lavas, aglomerados e ignimbritas de composición riolítica) (Hall & Calle, 1982) y en un 10% a la Formación Célica del Cretáceo (andesitas) (Rodbell, Bagnato, Nebolini, Seltzer, & Abbott, 2002). La micro-cuenca está formada por valles en forma de U, con laderas con pendientes promedio de 45% (Carrillo-Rojas et al., 2016), como resultado de la acción glacial.

De acuerdo con el sistema de clasificación de la FAO (IUSS, 2014) los tipos de suelos predominantes en la micro-cuenca son Andosoles e Histosoles. De acuerdo a Quichimbo



et al. (2012), estudio realizado en un ecosistema de características similares, los Andosoles que se desarrollan bajo condiciones de alta humedad, característicamente presentan altos contenidos de materia orgánica (310 g kg^{-1}), con horizontes con propiedades ándicas (Ah) que pueden alcanzar profundidades promedio de 44 cm. Los Histosoles, que al igual que los Andosoles, tienen un alto contenido de materia orgánica (440 g kg^{-1}), presentan un horizonte hístico (H) de una profundidad promedio de 33 cm, estos suelos se desarrollan bajo condiciones de saturación hídrica, en zonas planas o fondos de los valles (Mosquera et al., 2015; Poulénard et al., 2003).

La vegetación predominante en la micro-cuenca es el pajonal (*Calamagrostis* sp. y *Festuca* sp.), que cubre el 70% del área y coexiste con parches de almohadillas, bosques y arbustos. Las almohadillas (ej., *Plantago* sp., *Valeriana* sp. y *Gentiana* sp.) cubren el 8% de la micro-cuenca, mientras que parches de bosque (*Polylepis* sp. y *Gynoxys* sp.) y arbustos (ej., *Weinmannia* sp. y *Buddleia* sp.) contabilizan el 5% (Schob, 2014) del área.

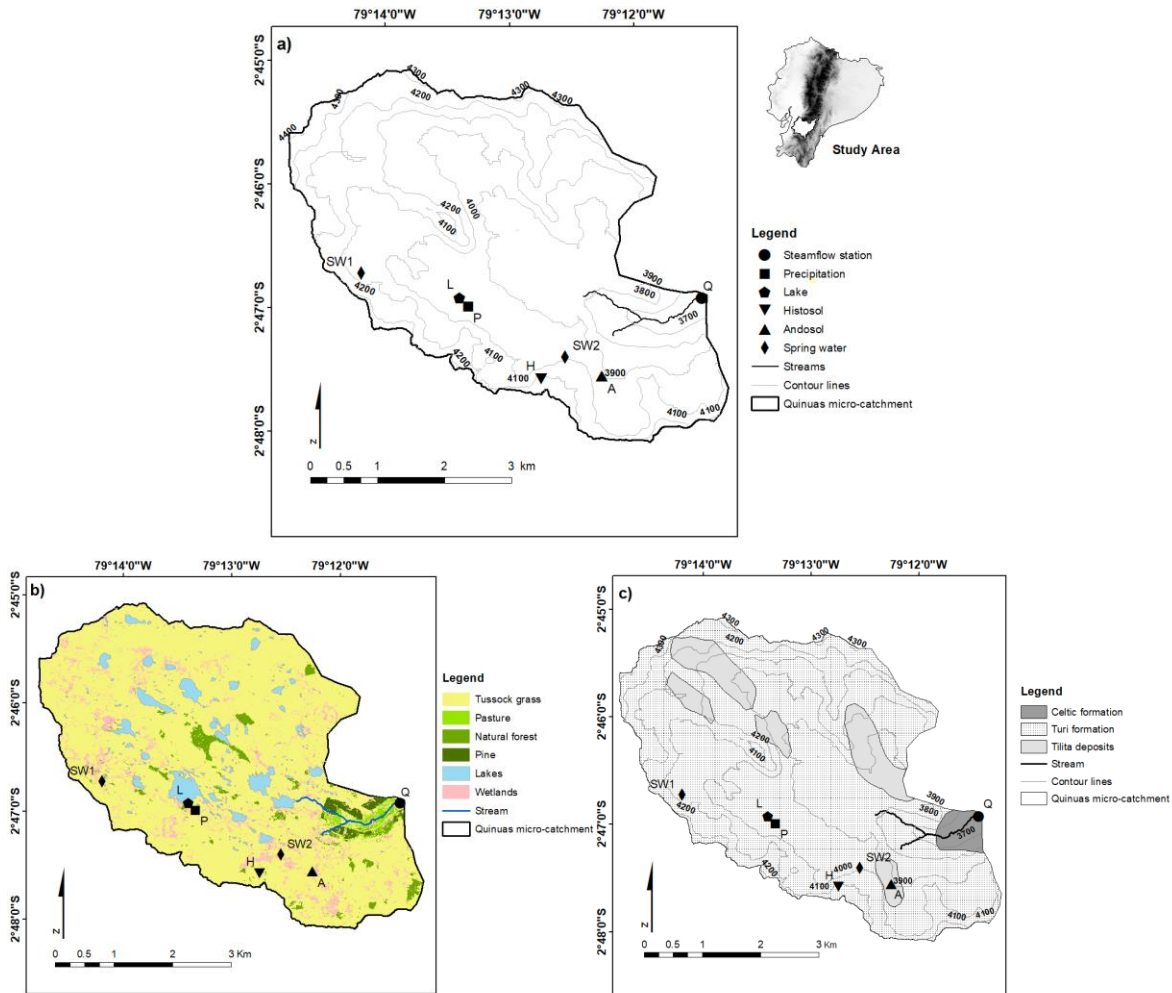


Figura 1. Observatorio Ecohidrológico de la Cuenca del Río Quinuas. La micro-cuenca de estudio (MC) se indica en color gris. Los símbolos indican los puntos de monitoreo: Q = agua de río, L = laguna, P = precipitación, M1 y M2 = manantiales y H = histosoles y A = andosoles.

2.2 Recolección de Datos Hidrométricos

La precipitación sobre la cuenca y el caudal del río fueron medidos durante el periodo Marzo 2014 – Febrero 2017. La estación de nivel instalada en la salida de la micro-cuenca (Figura 1) fue equipada con un sensor ultrasónico de nivel (Campbell Sci. SR50A-L-Sonic Ranging Sensor), el cual tiene una precisión de ± 0.025 m y una resolución temporal de 5 min. Los datos de nivel de agua del mismo período fueron convertidos a caudal usando una curva de caudal versus nivel de agua ($y=0.044x^{2.7944}$, $R^2=0.997$), la cual fue calibrada en base a mediciones manuales de flujo utilizando el método de dilución de sal a



velocidad constante (Moore, 2004). Los valores de caudal del Q35 y Q90 fueron obtenidos de la curva de duración de caudal y utilizados como umbrales para la clasificación de condiciones de flujo (Mosquera et al., 2015). Condiciones para flujos bajos (FB) fueron consideradas para caudales por debajo de Q35; las de flujos moderados (FM) entre Q35 y Q90; y flujos altos (FA) por encima de Q90. Posteriormente las contribuciones de los EM's fueron analizados durante dichas condiciones. La precipitación fue medida usando un pluviómetro Texas (Texas TE525MM) (0.1 mm de resolución) con una precisión $\pm 1\%$ y una resolución temporal de 5 min, instalado en la parte alta de la micro-cuenca (3,955 m s.n.m.).

2.3 Recolección de Muestras de Agua y Análisis de Laboratorio

Una descripción detallada de los sitios y la frecuencia de monitoreo de agua de río y potenciales EM's se presenta en la Tabla 1. La red de monitoreo (Figura 1) consiste en muestras de agua de río (Q) recolectadas en la salida de la micro-cuenca (MC). Muestras de agua de precipitación (P) que se recolectaron usando un embudo circular conectado a una botella de polietileno colocada a 1.2 m sobre la superficie del suelo. Las muestras de agua de suelo de Andosoles e Histosoles se recolectaron mediante placas de succión (Mertens, Diels, Feyen, & Vanderborght, 2007) conectados a botellas de vidrio de 1L. Los platos fueron instalados en los horizontes orgánico y mineral a 10 cm y 75 cm de profundidad respectivamente: Andosol orgánico (Ao) y mineral (Am), Histosol orgánico (Ho) y mineral (Hm). Muestras de agua de manantiales fueron colectadas en dos sitios de la micro-cuenca (M1 y M2). Muestras de agua de laguna (L) fueron obtenidas a 10 m del efluente de la laguna Toreadora.

La frecuencia de monitoreo varió entre semanal y bisemanal (Ver Tabla 1). Las muestras de agua fueron filtradas mediante membranas de polipropileno de 0.45 μm (Puradisc



25PP Syringe Filters, Whatman Inc.) y almacenadas en botellas de polietileno de 100 ml, previamente lavadas con ácido, y finalmente acidificadas a $\text{pH} < 2$, mediante ácido nítrico ultra puro.

Las concentraciones de 17 solutos (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Sr) fueron medidas en el Laboratorio del Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales de la Universidad de Cuenca con un espectrómetro de masas de plasma acoplado por inducción (Perkin Elmer 350X).

Conductividad eléctrica (EC) y carbono orgánico disuelto (COD) fueron medidos *in situ*, usando un sensor portátil multi-parámetro WTW pH Cond340i (Weilheim, Germany) y un espectrofotómetro SCAN UV-Vis (scan Messtechnik GmbH, Vienna, Austria) respectivamente. Los valores de COD fueron comparados con resultados de muestras de referencia ($n = 256$) analizadas en laboratorio (Institute of Landscape and Resource Management, Guissen, Germany y Laboratorio del Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales de la Universidad de Cuenca) usando un analizador LiquiTOC (Elementar Analytics, Hanau, Germany) obteniendo un coeficiente de correlación de 0.74 ($p < 0.05$).

2.4 Selección de Trazadores

Según lo indicado por Hooper et al. (1990), una correcta aplicación de MM y EMMA se logra cuando los trazadores utilizados presentan un comportamiento conservativo, es decir, no participan en procesos de adsorción o biológicos. Para este estudio, la identificación de trazadores conservativos se basó en el siguiente protocolo: (i) identificación y remoción de valores atípicos de cada trazador (aquellos que están a 1.5 veces lejos del rango intercuartílico), y (ii) los trazadores que mostraron una estructura



colineal ($R^2 > 0.5$, valor- $p < 0.01$) fueron seleccionados como conservativos (Barthold et al., 2010).

Tabla 1. Caracterización del monitoreo hidrogeoquímico en el periodo 2014-2017

Sitio de Monitoreo	Frecuencia de Monitoreo	Número de Muestras	Profundidad de Monitoreo (cm)	Periodo de Monitoreo
P	S	66	----	03/2014– 08/2016
M1	S	55	----	07/2014– 07/2016
M2		53	----	
Ao	S	46	10	01/2015– 07/2016
Am		48	75	
Ho	S/B	50	10	12/2015– 10/2016
Hm		55	75	
L	S	31	----	02/2016– 09/2016
Q	S	98	----	03/2014– 02/2017

P = Precipitación, M1 = Manantial1, M2 = Manantial2, Ao = agua de suelo Andosol horizonte orgánico, Am = agua de suelo Andosol horizonte mineral, Ho = agua de suelo Histosol horizonte orgánico, Hm = agua de suelo Histosol horizonte mineral, L = Laguna y Q = Agua de Río. S = monitoreo semanal, B = monitoreo bisemanal.

2.5 Mixing Model

Un MM de dos trazadores con tres EM's, basado en el procedimiento sugerido por Hooper et al. (1990) fue aplicado para identificar los EM's y cuantificar su fracción de contribución al agua de río. Estos EM's fueron seleccionados a través de gráficos bidimensionales (trazador vs trazador), donde se graficaron los datos observados del agua de río y la mediana y desviación estándar de los potenciales EM's. Fueron identificados los conjuntos de EM's que contenían dentro de su espacio de mezcla el mayor número de observaciones del agua de río (Christophersen et al., 1990). Debido al alto número de posibles combinaciones (22), la Figura 2 presenta el caso que mostró los mejores resultados.



Tabla 2. Caracterización química de los trazadores, mediana y desviación estándar del agua del río (Q) y potenciales end-members. P = precipitación, A = andosoles; H = histosoles, o y m, horizontes orgánico y mineral, M = agua de manantiales, L = lagunas. Los solutos y COD están expresados en mg L⁻¹ y CE en $\mu\text{S cm}^{-1}$.

		Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	K
P	Median	0.05	0.002	1.11	0.00007	0.00055	0.00003	0.003	0.05	0.00014	0.39
	SD	0.05	0.001	1.16	0.00004	0.00025	0.00002	0.002	0.04	0.00011	0.37
M1	Median	0.04	0.131	14.78	0.00013	0.00068	0.00121	0.002	0.27	0.00704	0.88
	SD	0.05	0.022	2.72	0.00005	0.00027	0.00049	0.002	0.09	0.00117	0.25
M2	Median	0.03	0.005	20.37	0.00013	0.00051	0.00003	0.002	0.43	0.00034	0.47
	SD	0.04	0.003	4.35	0.00007	0.00037	0.00003	0.003	0.14	0.00017	0.29
Ao	Median	0.19	0.012	0.93	0.00031	0.00053	0.00005	0.002	0.13	0.00095	1.77
	SD	0.09	0.003	0.17	0.00013	0.00018	0.00002	0.001	0.12	0.00025	0.21
Am	Median	0.06	0.008	5.86	0.00019	0.00052	0.00006	0.003	0.17	0.00045	0.77
	SD	0.06	0.003	0.36	0.00027	0.00011	0.00004	0.001	0.03	0.00013	0.44
Ho	Median	0.06	0.014	10.26	0.00094	0.00076	0.00005	0.003	1.93	0.00109	0.99
	SD	0.04	0.014	4.34	0.00069	0.00038	0.00004	0.003	1.63	0.00059	2.13
Hm	Median	0.06	0.027	12.39	0.00090	0.00063	0.00005	0.002	1.63	0.00122	1.06
	SD	0.04	0.016	2.19	0.00031	0.00032	0.00003	0.001	1.22	0.00076	2.46
L	Median	0.02	0.112	8.81	0.00006	0.00053	0.00052	0.001	0.04	0.00608	0.79
	SD	0.01	0.011	0.30	0.00001	0.00011	0.00013	0.001	0.08	0.00061	0.20
Q	Median	0.04	0.041	9.04	0.00009	0.00087	0.00017	0.003	0.24	0.00228	0.63
	SD	0.04	0.006	1.92	0.00005	0.00041	0.00003	0.003	0.07	0.00042	0.13



Tabla 3. Continuación

		Mg	Mn	Na	Ni	P	Rb	Sr	COD	CE
P	Median	0.12	0.0050	0.35	0.0012	0.017	0.00015	0.001	1.25	4.20
	SD	0.11	0.0041	0.35	0.0018	0.042	0.00012	0.002	0.92	2.13
M1	Median	2.94	0.0032	2.53	0.0021	0.017	0.00115	0.082	2.00	145
	SD	0.67	0.0036	0.40	0.0025	0.029	0.00021	0.016	1.60	19.77
M2	Median	5.22	0.0017	4.73	0.0024	0.018	0.00034	0.115	1.86	227
	SD	2.03	0.0024	1.59	0.0021	0.025	0.00019	0.012	0.84	11.68
Ao	Median	0.21	0.0286	0.13	0.0015	0.016	0.00160	0.012	7.82	17.60
	SD	0.15	0.0124	0.06	0.0004	0.027	0.00052	0.003	2.20	9.43
Am	Median	2.53	0.0112	2.15	0.0017	0.021	0.00086	0.041	5.27	61.15
	SD	0.40	0.0314	0.30	0.0008	0.111	0.00021	0.006	3.36	15.52
Ho	Median	3.32	0.4129	2.11	0.0027	0.053	0.00170	0.073	8.66	100.60
	SD	1.72	0.2990	0.34	0.0080	0.043	0.00818	0.040	3.76	35.70
Hm	Median	4.47	0.4201	2.67	0.0029	0.047	0.00616	0.074	5.79	149.70
	SD	1.25	0.1663	0.39	0.0018	0.221	0.00884	0.015	1.01	41.52
L	Median	1.67	0.0122	2.13	0.0010	0.010	0.00088	0.087	5.62	88.80
	SD	0.32	0.0058	0.32	0.0004	0.003	0.00010	0.007	1.12	4.77
Q	Median	1.31	0.0113	2.27	0.0019	0.022	0.00083	0.063	5.43	90.30
	SD	0.28	0.0046	0.52	0.0029	0.018	0.00014	0.008	1.36	10.68



El cálculo de las fracciones de contribución de cada EM se realizó en base a al sistema de ecuaciones lineales de balance de masas propuestas por Christophersen et al. (1990) (ecuaciones (1)-(4)). Donde a_1 , a_2 y a_3 son las fracciones de los 3 EM; SWU_1 , SWU_2 y SWU_3 son las proyecciones de las observaciones del agua del río en el espacio de mezcla; y $EMnU_1$, $EMnU_2$ and $EMnU_3$ (n_1-3) son los coeficientes del enésimo EM proyectado en el espacio de mezcla. El cálculo de las fracciones de contribución se realizó para flujos bajos (FB), medios (FM) y altos (FA). Potencialmente, errores en la toma de muestras o en las mediciones de laboratorio, la variabilidad temporal de EM's, o la influencia de EM's que no fueron identificados, podrían causar que algunas observaciones del agua de río caigan fuera del dominio de los EM's seleccionados (Christophersen & Hooper, 1992). Como resultado, es común que existan ciertos valores negativos de aporte. Barthold et al. (2010) sugiere que observaciones fuera del dominio de los EM's deben ser excluidas del análisis, mientras que otros como Chaves et al. (2008), Correa et al. (2017) y Liu, Williams, & Caine (2004) proyectan dichas observaciones al espacio definido por los EM's. En este estudio se siguió la segunda tendencia, es así que las observaciones del agua de río que cayeron fuera del dominio de los EM's fueron proyectadas perpendicularmente a la línea de mezcla más cercana.

$$1 = a_1 + a_2 + a_3 \quad (1)$$

$$SW_{U_1} = a_1 EM_{1U_1} + a_2 EM_{2U_1} + a_3 EM_{3U_1} \quad (2)$$

$$SW_{U_2} = a_1 EM_{1U_2} + a_2 EM_{2U_2} + a_3 EM_{3U_2} \quad (3)$$

$$SW_{U_3} = a_1 EM_{1U_3} + a_2 EM_{2U_3} + a_3 EM_{3U_3} \quad (4)$$



2.6 End-Member Mixing Analysis

De acuerdo a las consideraciones expuestas por Christophersen & Hooper (1992), el método EMMA, además de requerir que los trazadores utilizados sean conservativos, también requiere que los procesos de mezcla sean lineales, que la composición química de los EM's sea diferenciable entre ellos y el agua de río, y que las observaciones del agua de río sea una mezcla integral de los EM's seleccionados. EMMA fue aplicado a las muestras de agua de la micro-cuenca, de acuerdo a aquellos lineamientos. La implementación de EMMA a nuestros datos puede resumirse en tres etapas: (i) identificación de trazadores conservativos (procedimiento presentado en la sección 2.4), (ii) aplicación de un Análisis de Componentes Principales (ACP), (iii) identificación del mejor set de EM's y cálculo de los fracciones de contribución de cada EM al agua de río.

Un ACP fue aplicado al conjunto de trazadores conservativos. Esta técnica permite reducir la dimensionalidad del conjunto de datos (Christophersen & Hooper, 1992), agrupando las observaciones en un menor número de componentes que expliquen la mayor parte de la variación de los valores originales (Sefton & Howarth, 1998). Para reducir la influencia de trazadores que presentan mayor variabilidad sobre el análisis, estos fueron estandarizados (substrayendo la media y dividiendo para su respectiva desviación estándar), previo a la aplicación del ACP. La dimensionalidad del sistema se determinó acorde al número de componentes principales (CPs) retenidos en el ACP. El número de CPs que deben ser retenidos se calculó con la *regla de 1* (Jöreskog, Klován, & Reyment, 1976), la cual indica que el último CP debe explicar $1/n$ de la varianza (siendo n el número de trazadores utilizados).

Las medianas y desviaciones estándar de cada uno de los potenciales EM's fueron ortogonalmente proyectadas en los sub-espacios de mezcla (espacio U) definidos por el



ACP de las muestras del agua de río. Se seleccionó el set de EM's, basado en su habilidad de englobar dentro de su espacio la mayor cantidad de observaciones del agua de río. Las fracciones de contribución de cada EM se calcularon mediante el sistema de ecuaciones lineales anteriormente descritas, para las diferentes condiciones de flujo (FB, FM, FA).

Las herramientas de diagnóstico propuestas por Hooper (2003) se utilizaron para evaluar el ajuste de las observaciones del agua de río al sub-espacio de mezcla. El análisis incluye un análisis de residuales y el cálculo del error medio cuadrático relativo (RRMSE). Para el análisis de residuales se calculó la diferencia entre las observaciones originales de caudal y las proyectadas en el nuevo espacio de mezcla, se graficaron los residuales versus los valores originales, y se analizó si estos presentan cierta tendencia o estructura. Según las consideraciones del método es de esperar que un espacio de mezcla bien definido presente un patrón de residuales aleatorio. La evaluación del ajuste de los datos del agua de río al sub-espacio de mezcla se realizó mediante el cálculo del RRMSE, este estadístico fue calculado entre los valores originales y los proyectados en los diferentes sub-espacios. Un bajo valor del RRMSE indica un buen ajuste de los datos.

2.7 Comparación de Métodos

Las fracciones de contribución calculadas con los métodos MM y EMMA fueron evaluadas en términos de similitud estadística. Las fracciones de contribución de cada EM, calculados para las FB, FM y FA, se compararon utilizando la prueba U de Mann Whitney. Finalmente, se identificó la combinación de trazadores para el MM que mayor similitud presentó con EMMA.



3. Resultados

3.1 Características Hidrométricas

Para el periodo 2014-2016, el caudal específico anual varió entre 479 mm y 503 mm y la precipitación anual presentó valores entre 835 mm y 1,000 mm. Precipitaciones de alta intensidad ($>0.5 \text{ mm h}^{-1}$) se registraron en los periodos de agosto-octubre y marzo-abril, con un valor máximo de 16 mm h^{-1} registrado en abril de 2016. La intensidad de precipitación horaria más común de la zona de estudio fue de 0.23 mm h^{-1} .

Los umbrales Q_{90} ($20.36 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$) y Q_{35} ($10.38 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$) indicaron que el 10% de los caudales registrados corresponden a FA, registrados durante los meses de marzo y abril, 55% correspondieron a FM, mientras que el 35% fueron FB, observados principalmente en los meses de agosto y octubre.

3.2 Características Hidrogeoquímicas

De los 19 trazadores (Tabla 2), los elementos: Ba, Ca, Ga, Sr, CE y COD, presentaron un comportamiento conservativo y fueron utilizados para la caracterización hidrogeoquímica de los potenciales EM's y del agua de río.

Los datos de precipitación (P), mostraron las menores concentraciones para Ba, Ga y COD, en comparación con las concentraciones de agua de suelos, de manantiales, de laguna y de río. Por otro lado, las concentraciones de Ca, Na y CE fueron similares entre Ao y P. Mientras que las concentraciones de Sr en P fueron ligeramente superiores a Ao.

En el agua de suelos, las concentraciones de los elementos Ba, Ga, Ca, Na, Sr y CE, en Histosoles (Ho y Hm), fueron superiores a las concentraciones presentes en Andosoles (Ao y Am). Por otro lado, el horizonte orgánico de los Andosoles (Ao) presentó una mayor



concentración de COD que el horizonte mineral de los Histosoles (Hm). Adicionalmente, los elementos: Ba, Ga, Ca, Sr y CE, evidenciaron un aumento de concentración en los horizontes minerales, tanto de Andosoles como de Histosoles, mientras que para COD la tendencia fue opuesta.

Las aguas de manantiales (M1 y M2), provenientes de estratos minerales, presentaron concentraciones de Ca, Sr y CE mayores a las de todos los EM analizados, y un bajo contenido de materia orgánica (COD), similar a P. Mientras que para Ba y Ga, M1 presento concentraciones superiores a las de todos los EM analizados.

Las composiciones hidrogeoquímicas del agua de río (Q) y de la laguna (L) presentaron comportamientos similares en todos los trazadores. Exceptuando a M1, las concentraciones de Ba y Ga fueron superiores a los suelos (Ao, Am, Ho y Hm), P y M2. Las concentraciones de Ca, Sr y CE en el río y laguna, fueron superiores a las de los suelos (Ao, Am, Ho y Hm) y las de la precipitación, pero menores que las de los manantiales (M1 y M2). En cuanto a COD, el agua del río y laguna, presentaron menores concentraciones que las de los suelos (Ao, Am, Ho y Hm), pero superiores a las de los manantiales (M1 y M2) y de la precipitación.

3.3 Identificación de End-Members

3.3.1 Mixing Model

Veinte y una combinaciones de trazadores fueron evaluadas por su capacidad para contener las observaciones de agua de río. De estas, 10 combinaciones permitieron la selección de los tres EM's y el cálculo de las fracciones de contribución de cada uno al agua de río. La Figura 2 muestra la combinación Ga-Sr, que permitió la separación de



fuentes superficiales y las provenientes de estratos minerales, además de analizar las diferencias entre muestras tomadas de manantiales (las combinaciones sobrantes se presentan en el material suplementario).

El conjunto de EM's estuvo conformado por: P, que representa el agua que llega al río como un aporte directo de la lluvia, o por escorrentía superficial; Ho, que representa el agua que se mueve por los horizontes superficiales del suelo; y por M1, que representa el flujo por los horizontes minerales y las grietas de las rocas.

El agua de suelos de Andosoles orgánico (Ao) y mineral (Am) se ubicaron en la línea de mezcla de P, Ho y Hm; Ao se situó cerca de la mediana de P, mientras que Am presentó medianas cercanas a Ho y Hm. La mediana de las muestras de M2 se alejó de los demás EM's y de las observaciones de caudal.

Los diagramas de mezcla de la Figura 2 muestran las observaciones del agua de río separadas de acuerdo a sus condiciones de flujo ($FB < Q_{35}$, $Q_{35} < FM < Q_{90}$ y $FA > Q_{90}$). Estos indican que durante FB la señal química del agua de río está controlada por el agua proveniente de los suelos y por el aporte de flujos provenientes de las capas minerales y de agua subterránea poco profunda. Con el aumento en el caudal, durante FM y FA, las observaciones del agua de río mostraron una disminución en Sr (Figura 2), como resultado de una mayor influencia de la lluvia y del agua proveniente de las capas superficiales del suelo.

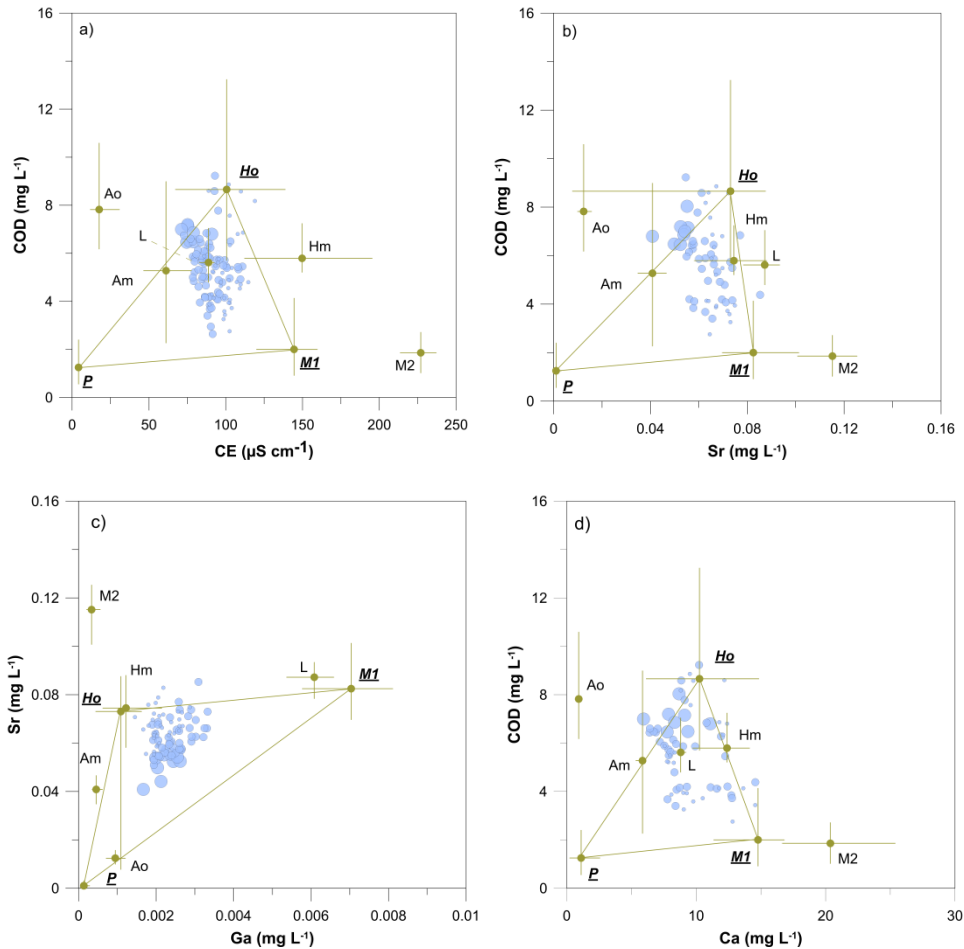


Figura 2. Diagramas de mezcla para las combinación de trazadores a) CE-COD; b) Sr-COD; c) Ga-Sr; y d) Ca-COD. P = precipitación; A = andosoles; H = histosoles; o y m, a dos profundidades; M = manantiales; 1-2, en dos puntos de monitoreo. El tamaño de las burbujas de las observaciones del cauce en las diferentes condiciones de flujo; siendo las más pequeñas de FB ($Q_{35}>FB$), seguidas de FM ($Q_{35}<FM<Q_{90}$) y FA ($FA>Q_{90}$).

3.3.2 End-Member Mixing Analysis

Los resultados del ACP con las observaciones de agua de río se presentan en la Tabla 3. En la tabla se incluye la desviación estándar, la fracción de la varianza y la varianza acumulada explicada por cada CP. La *regla del 1*, sugerida por Jöreskog et al. (1976) fue utilizada como una herramienta para la determinación del número mínimo de EM's a ser considerados para el análisis. Por ejemplo, con un conjunto de siete trazadores, el último componente retenido debe explicar el 1/6to (16.7%) de la varianza. En este estudio, el segundo CP explicó el 31.5% de la varianza de las observaciones del agua de río (Tabla

3), lo cual indica que tres EM's (número de CPs más uno), son necesarios para explicar la química del agua de río.

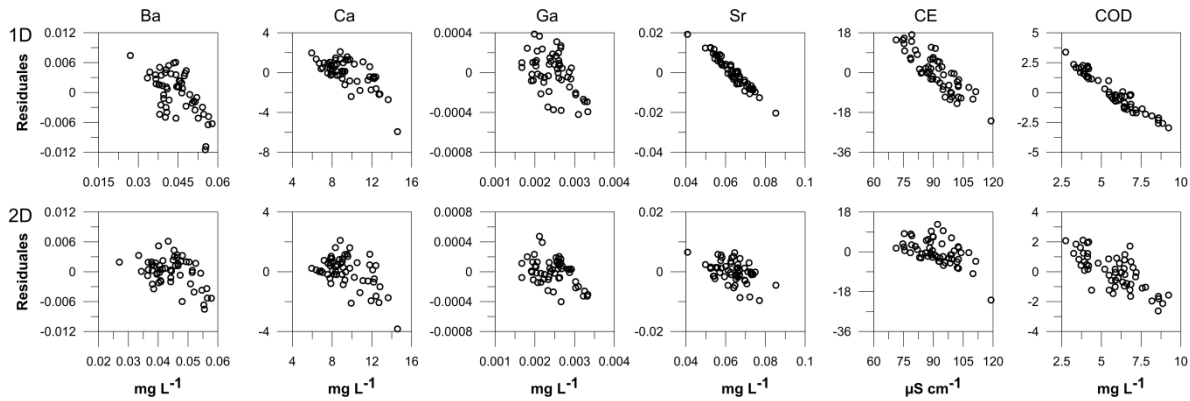


Figura 3. Residuales de las concentraciones proyectadas contra las concentraciones medidas

La Figura 3 muestra los resultados del análisis de residuales para de los trazadores utilizados, en los espacios de mezcla de una y dos dimensiones. Considerando una dimensión, los trazadores mostraron una tendencia lineal, con una relación inversa entre los valores de los errores residuales y la concentración de los trazadores. Por otro lado, al usar dos dimensiones, los residuales de estos mismos trazadores presentaron una estructura aleatoria y una disminución en los valores de RRMSE (Tabla 4), lo cual indica que dos dimensiones son necesarias para explicar la química del agua del río, esto confirmó lo sugerido por la *regla de 1*.

Tabla 4. Resultados del análisis de componentes principales (ACP)

Parámetro estadístico	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Desviación estándar	1.579	1.374	0.915	0.653	0.467	0.368
Fracción de varianza	0.416	0.315	0.140	0.071	0.036	0.023
Varianza acumulada	0.416	0.730	0.870	0.941	0.977	1

CP = Componente Principal. El valor en negrita indica la fracción de la varianza explicada por el último CP retenido de acuerdo a la regla del uno



Tabla 5. Error medio cuadrático relativo (RRMSE) para las proyecciones de las observaciones del agua del río en el sub-espacio de mezcla creado por sus vectores propios, en las tres primeras dimensiones.

Dimensionality	Ba	Ca	Ga	Sr	EC	COD
1	0.0079	0.0250	0.0095	0.0135	0.0143	0.0317
2	0.0078	0.0167	0.0086	0.0071	0.0069	0.0275
3	0.0074	0.0126	0.0085	0.0045	0.0047	0.0125

La Figura 4 muestra las medianas y desviaciones estándar de las concentraciones de los potenciales EM's, proyectadas en el sub-espacio de mezcla generado por las observaciones del agua de río. El diagrama de mezclas reveló que el conjunto más adecuado de EM's está representado por P, M1 y Ho, mientras que las proyecciones de las medianas de los EM's y de las observaciones del agua de río en el sub-espacio de mezcla presentaron un comportamiento similar a la de MM, descrito en la sección 3.2.1.

3.4 Comparación de Métodos

La Tabla 5. presenta las fracciones de aporte de cada EM calculado con MMA (10 combinaciones) y EMMA. Debido a la falta de datos durante condiciones de flujos altos (FA) y flujos bajos (FB), no fue posible realizar un análisis estadístico en las diferentes condiciones de flujo. Sin embargo, el test U de Mann-Whitney aplicado a las medianas de los porcentajes de contribución mostró que los resultados son similares ($p > 0.05$) para la mayoría de las combinaciones de MMA y EMMA.

Las contribuciones de P y Ho usando MMA variaron entre 11.67% y 22.22% y 49.12% y 59.91% respectivamente, mientras que con EMMA, las fracciones de contribución fueron de 21.37% y 52.32% para P y Ho respectivamente. Todas las combinaciones de MMA que consideraron COD como uno de sus trazadores presentaron fracciones de contribución más altas para Ho, alcanzando valores superiores al 60%. En el caso de M1, ambos métodos presentaron resultados similares en todas las combinaciones, excepto



para CA-COD, Ga-Sr y Ga-CE, las cuales presentaron fracciones del 16.35%, 23.31% y 23.5% respectivamente. A pesar de observar resultados similares entre MMA y EMMA, las fracciones de contribución presentadas por cada EM variaron dependiendo de la combinación de trazadores utilizada.

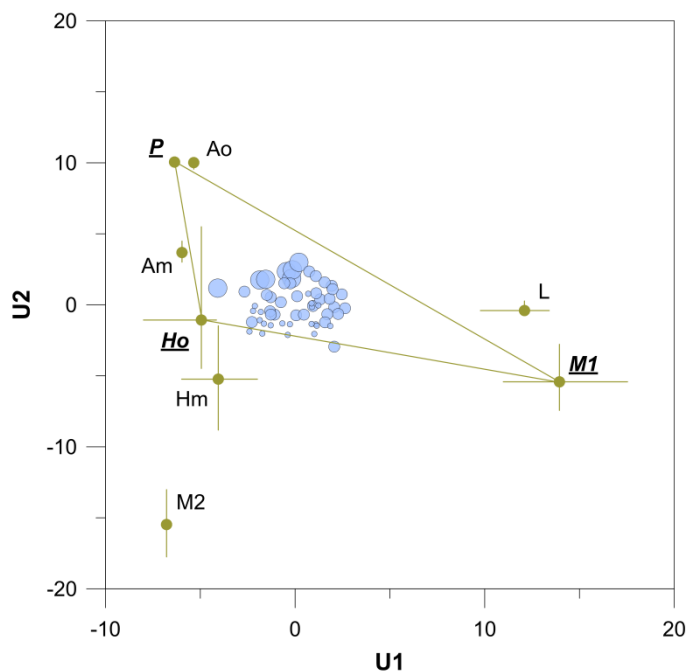


Figura 4. Sub-espacios de mezcla generados a partir de las muestras de caudal para los primeros dos componentes. U1 representa el 43.3% de la varianza; U2 representa el 29.6%. P = lluvia; A = Andosol; H = Histosoles; 1.1-1.2 a dos profundidades; M = Manantiales; 1-2 en dos puntos de monitoreo. El tamaño de las burbujas de las observaciones del cauce en las diferentes condiciones de flujo; siendo las más pequeñas de FB (Q35>FB), seguidas de FM (Q35<FM<Q90) y FA (FA>Q90).

4. Discusión

4.1 Características Hidrogeoquímicas

Los suelos de la zona de estudio están caracterizados por presentar un bajo contenido de cenizas, por lo que las propiedades químicas de los mismos dependen de la composición del material parental (Buytaert, Deckers, & Wyseure, 2005; Quichimbo et al., 2012). Ecosistemas similares mostraron que los procesos formadores del suelo, como la andosolización (Takahashi & Shoji, 2002), que sumados a las altas cantidades de materia orgánica, condiciones climáticas homogéneas y la vegetación, controlan la señal química



de los diferentes componentes de los ecosistemas de montaña (ej. agua de suelos, manantiales, ríos) (Ågren et al., 2014; Farley, Kelly, & Hofstede, 2004).

La evaluación de las características hidrogeoquímicas de los potenciales EM's y del agua de río, durante todas las condiciones de flujo, permitió establecer sus fuentes de origen. Similitudes en las concentraciones de Ca y Na, entre los puntos P y Ao, indican una rápida respuesta de las zonas de ladera a la entrada de agua, y el movimiento de ésta a través de los horizontes orgánicos de los Andosoles. Esto sugiere un movimiento lateral sub-superficial del agua en las laderas durante eventos de precipitación. Indicios similares fueron encontrados por Crespo, et al. (2011) y Mosquera et al. (2015), en otras cuencas de montaña tropicales. Las altas concentraciones de COD, encontradas en los horizontes orgánicos de los suelos (Ho y Ao) (Camino-Serrano et al., 2014; Pesántez et al., en revisión; Poulenard et al., 2003) revelaron la conectividad presente entre las zonas de ladera y las zonas riparias, especialmente durante FA. En estas condiciones de flujo los ríos son alimentados por agua enriquecida de COD proveniente de los horizontes orgánicos del suelo (Lloret et al., 2013; Tunaley, Tetzlaff, Lessels, & Soulsby, 2016).

Las diferencias en las concentraciones de Ba, Ga, Na, Sr y CE, entre los Histosoles y Andosoles durante todas las condiciones de flujo, indican que las zonas bajas son recargadas por agua que se mueve a través del lecho rocoso. Altas concentraciones para Ba y Ga en el agua del río (Q) y de la laguna (L), sugieren que la parte alta de la cuenca recibe un considerable aporte de aguas subterráneas poco profundas. Correa et al. (2017) y Shaw, Conklin, Nimz, & Liu (2014) han reportado el rol esencial que cumplen las aguas subterráneas poco profundas para la generación de escorrentía en la cabecera de cuencas de montaña. Sin embargo, De Bièvre & Acosta (2012) y Buytaert, De Bièvre,



Wyseure, & Deckers (2004) indican que el aporte de aguas subterráneas en zonas de montaña alto andinas es despreciable, contrastando con lo reportado en nuestro estudio.

Tabla 6. Fracciones de contribución de cada end-member, para las diferentes combinaciones de trazadores calculados con el Modelo de Mezcla y EMMA. Flujos altos (FA>Q90); Flujos moderados (Q35<FM<Q90); Flujos bajos (Q35>FB).

	P	SW1	Ho
Ba-Sr	17.15 (9.17–25.80)	25.05 (22.82–28.86)	56.21 (49.03–63.77)
Ba-EC	21.91 (13.38–30.69)	25.82 (22.54–30.01)	50.57 (42.00–63.88)
Ba-DOC	11.67 (3.52–31.43)	25.96 (22.98–31.57)	58.74 (36.50–72.74)
Ca-Ga	26.19 (8.60–40.58)	22.85 (18.64–31.93)	49.12 (34.30–73.84)
Ca-DOC	22.22 (5.88–32.29)	16.35 (2.23–37.08)	60.19 (33.69–72.75)
Ga-Sr	16.77 (9.00–25.58)	23.31 (18.49–28.00)	58.33 (49.17–68.48)
Ga-EC	20.84 (11.90–29.73)	23.50 (17.62–29.55)	54.70 (41.87–70.12)
Ga-DOC	13.27 (4.37–31.96)	25.95 (19.96–31.84)	59.48 (36.49–73.12)
Sr-DOC	15.21 (11.05–22.36)	25.74 (3.00–45.84)	59.91 (34.67–72.97)
EC-DOC	21.88 (16.56–26.42)	26.08 (14.62–38.92)	52.68 (38.69–65.40)
EMMA	21.37 (10.51–30.89)	28.69 (20.24–34.54)	52.32 (37.97–67.04)

Los valores resaltados corresponden a las combinaciones de trazadores que presentaron diferencias ($p < 0.05$) en la prueba U de Mann Whitney.

4.2 Selección de End-Members

El uso de MM y EMMA permitieron la identificación de las principales fuentes de suministro de agua para la cuenca (ej. EM). Los resultados demuestran que los métodos utilizados son herramientas aplicables en cuencas no monitoreadas (Lessels et al., 2016).



Autores como Blume, Zehe, & Bronstert (2008) y Fröhlich, Breuer, Vaché, & Frede (2008) señalan que los estudios con MM, utilizando diferentes combinaciones de trazadores, pueden presentar conjuntos de EM variables. Atribuyendo este comportamiento a la falta de conectividad entre las fuentes de aporte, lo que puede limitar el poder predictivo de un solo espacio de mezcla durante diferentes condiciones hidrológicas (Ali et al., 2010). En contraste, Barthold et al. (2011) y Correa et al. (2017) indican que el método EMMA, que trabaja en una mayor dimensionalidad, permite la identificación un mayor número de EM's y una conceptualización más completa de los procesos de generación de escorrentía. Sin embargo, independientemente del método o la combinación utilizada, se encontraron patrones consistentes en la composición del conjunto de EM's que aportan al agua del río. Resultados similares fueron encontrados por Rice & Hornberger (1998), quienes usando combinaciones de un conjunto de siete trazadores, identificaron patrones similares en la separación de hidrogramas en una cuenca de montaña.

El uso de modelos hidrogeoquímicos nos permitió estudiar los procesos de lluvia-escorrentía de un sistema de páramo. Nuestros resultados son particularmente interesantes debido a que muestran que independientemente del número de trazadores empleados en cada método, y de la complejidad asociada a estos, los MM y EMMA permitieron la identificación del mismo conjunto de EM's. Tres EM's, compuestos por la precipitación (P), agua de los suelos (Ho) y manantiales (M1), fueron necesarios para englobar las muestras de agua del río y para representar el sistema hidrológico de la cuenca estudiada.

La precipitación (P) como un EM que representa el agua nueva que entra al sistema, constituye una fuente importante de generación de escorrentía mediante aporte directo (Penna et al., 2015), movimiento sub-superficial por los primeros 10cm del suelo (Ao)



como sugieren las Figuras 2 y 4, y flujo superficial por exceso de saturación. Este tipo de respuesta del sistema a eventos de precipitación ha sido observado en la misma zona de estudio donde se encontró que los primeros 5 cm del suelo muestran una variación en su contenido de humedad, en respuesta a eventos entre 3 mm y 10 mm de lluvia (Crespo, Feyen, et al., 2011). Esto, conjuntamente con la humedad antecedente y el estado de saturación de los suelos, propicia la generación de flujos por exceso de saturación (Buytaert, Wyseure, et al., 2005; Crespo, Feyen, et al., 2011; Ochoa-Tocachi, Buytaert, De Bièvre, et al., 2016). Casos similares han sido reportados por Correa et al. (2017), Goller et al. (2005), Hrachowitz et al. (2011) y Roa-García et al. (2011) en donde observaron flujos laterales por exceso de infiltración en respuesta a eventos de alta intensidad.

El análisis de los diagramas de mezclas resalta la importancia del agua proveniente de los suelos y de la conectividad hidrológica entre laderas y zonas riparias para la generación de escorrentía. Varios estudios revelan que los procesos de lluvia-escorrentía están dominados por flujos sub-superficiales, favorecidos por las altas tasas de infiltración en los suelos volcánicos, la pendiente y suelos poco profundos (Crespo, Feyen, et al., 2011; Muñoz-Villers & McDonnell, 2012). La ubicación de Am, cerca de Ho en los diagramas de mezcla (Figuras 2 y 4), sugiere que la lluvia se infiltra por los horizontes más porosos del suelo, percola a través del perfil del suelo, se mueve lateralmente por la red de drenaje y recarga a las zonas planas al fondo de las laderas (Correa et al., 2017; Mosquera et al., 2016). El agua proveniente de las laderas empuja el agua almacenada en las zonas planas hacia los canales de drenaje (Katsuyama, Ohte, & Kabeya, 2005; Lessels et al., 2016), lo que explica la constante contribución de los Histosoles (Ho) durante las diversas condiciones de flujo. Procesos similares se observaron en ecosistemas de montaña de Escocia (Soulsby et al., 2007) y Chile (Blume et al., 2008), en donde condiciones de



humedad antecedente fueron asociadas a una mayor contribución de los suelos de laderas.

La importancia de las zonas riparias en la regulación de las tasas de escorrentía y la capacidad de almacenamiento de agua ha sido ampliamente reconocido en estudios de ecosistemas de montaña (Katsuyama et al., 2005; McGlynn & McDonnell, 2003; Roa-García et al., 2011). Mosquera et al. (2015) encontró que los caudales generados en una cuenca de páramo está relacionado con el área de humedales (Histosoles) que se encuentran en la cuenca. Las fracciones de contribución de estas zonas pueden alcanzar valores superiores al 40% durante condiciones de flujos altos (Correa et al., 2017). Nuestro estudio no fue la excepción, mostrando fracciones de contribución de aporte >60% (Tabla 5) provenientes de los horizontes superficiales de los Histosoles (Ho).

El punto M1 constituyó un EM extremo esencial para definir el espacio de mezcla que encierran las observaciones del agua del río. Durante FB las fracciones de contribución del agua subterránea alcanzaron valores cercanos al 30%. Pese a que la geología de la zona de estudio, compuesta de rocas virtualmente impermeables, minimiza la infiltración profunda (Buytaert, Deckers, et al., 2005) el uso de trazadores reveló la importancia del agua subterránea poco profunda para la generación de escorrentía principalmente durante condiciones de flujos bajos. Además de constituir fuentes de recarga para zonas riparias de las cuencas controlando la salida de agua y los procesos de mezcla de agua. Katsuyama et al. (2005) mostró la influencia del agua subterránea poco profunda en la recarga de las zonas riparias mediante flujos por el lecho rocoso.



4.3 Comparación de Métodos

La evaluación de los métodos, utilizando como base de comparación el método EMMA, nos permitió establecer diferencias en las fracciones de contribución de cada EM al agua del río. Diferencias en las combinaciones de los MM que consideraron COD como uno de los trazadores fueron evidenciadas durante FA. El alto contenido de materia orgánica de los horizontes orgánicos del suelo (Quichimbo et al., 2012) con mayores concentraciones en sus primeros 5 cm (Neff & Asner, 2001) y el lavado de DOC por flujos superficiales (Birkel & Soulsby, 2016) generan mayores concentraciones de DOC en el agua de río (Lloret et al., 2013; Tunaley et al., 2016). El elevado contenido de COD durante FA puede resultar en una sobre-estimación de las fracciones de contribución al caudal de Ho y la sub-estimación de los fracciones de contribución de P. Las diferencias presentadas en las demás combinaciones de trazadores pueden estar asociadas a procesos de dilución, resultando en sub-estimaciones de las fracciones de contribución de M1 y sobre-estimaciones de P y Ho.

Sin embargo, estos resultados no reflejan el comportamiento hidrológico del sistema. En general, ambos métodos señalaron como la principal fuente de recarga hídrica de la cuenca a los suelos (Ho), seguido de los manantiales (M1) y la lluvia (P).

5. Conclusiones

Los Modelos de Mezcla (MM) y el Análisis de Miembros Finales (EMMA), constituyen métodos que pueden ser aplicados en cuencas no monitoreadas para estudiar los procesos dominantes en la generación de escorrentía y la conceptualización hidrológica de la cuenca. Estos permitieron la identificación de los principales EM's que constituyen una fuente de suministro de agua para la cuenca.



Nuestros resultados muestran que la precipitación (P) juega un papel primordial en la generación de escorrentía y en la recarga de agua de los suelos, especialmente en los periodos húmedos. Por otro lado, durante periodos secos, la contribución del agua de manantial (M1) fue mayor. Los Andosoles localizados en las laderas constituyeron una fuente de recarga de los Histosoles, localizados en el fondo de las laderas y en las zonas riparias. Los Histosoles, gracias a su capacidad de almacenamiento de agua, constituyeron una fuente dominante de contribución de agua a lo largo del año.

Las fracciones de contribución de cada EM variaron en función de las combinaciones y método aplicados, pudiendo incluso sobre-estimar o sub-estimar las contribuciones de determinados EM durante diferentes condiciones de flujo y estados de humedad de la cuenca. A pesar de ciertas diferencias presentadas entre los MM y EMMA, este estudio mostró que pares de trazadores tienen el potencial de entregar similar información que conjuntos más amplios de trazadores, en donde la aplicación de ambos métodos como una fase preliminar de estudio de una cuenca nos abre la puerta al estudio de zonas en donde tanto la información hidrológica como química es escasa.



Referencias

- Ågren, A., Buffam, I., Cooper, D., Tiwari, T., Evans, C., & Laudon, H. (2014). Can the heterogeneity in stream dissolved organic carbon be explained by contributing landscape elements? *Biogeosciences*, *11*(4), 1199–1213. <http://doi.org/10.5194/bg-11-1199-2014>
- Ali, G., Roy, A., Turmel, M.-C., & Courchesne, F. (2010). Source-to-stream connectivity assessment through end-member mixing analysis. *Journal of Hydrology*, *392*(3–4), 119–135. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.07.049>
- Barthold, F., Tyralla, C., Schneider, K., Vaché, K., Frede, H.-G., & Breuer, L. (2011). How many tracers do we need for end member mixing analysis (EMMA)? A sensitivity analysis. *Water Resources Research*, *47*(8), 1–14. <http://doi.org/10.1029/2011WR010604>
- Barthold, F., Wu, J., Vaché, K., Schneider, K., Frede, H.-G., & Breuer, L. (2010). Identification of geographic runoff sources in a data sparse region: hydrological processes and the limitations of tracer-based approaches. *Hydrological Processes*, *24*(16), 2313–2327. <http://doi.org/10.1002/hyp.7678>
- Bazemore, D., Eshleman, K., & Hollenbeck, K. (1994). The role of soil water in stormflow generation in a forested headwater catchment: synthesis of natural tracer and hydrometric evidence. *Journal of Hydrology*, *162*(1–2), 47–75. [http://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90004-3](http://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90004-3)
- Birkel, C., & Soulsby, C. (2016). Linking tracers, water age and conceptual models to identify dominant runoff processes in a sparsely monitored humid tropical catchment. *Hydrological Processes*, *30*(24), 4477–4493. <http://doi.org/10.1002/hyp.10941>
- Blume, T., Zehe, E., & Bronstert, A. (2008). Investigation of runoff generation in a pristine, poorly gauged catchment in the Chilean Andes II: Qualitative and quantitative use of tracers at three spatial scales. *Hydrological Processes*, *22*(18), 3676–3688.



<http://doi.org/10.1002/hyp.6970>

- Buytaert, W., Célleri, R., De Bièvre, B., Cisneros, F., Wyseure, G., Deckers, J., & Hofstede, R. (2006). Human impact on the hydrology of the Andean páramos. *Earth-Science Reviews*, 79(1–2), 53–72. <http://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.06.002>
- Buytaert, W., Célleri, R., & Timbe, L. (2009). Predicting climate change impacts on water resources in the tropical Andes: Effects of GCM uncertainty. *Geophysical Research Letters*, 36(7), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2008GL037048>
- Buytaert, W., Célleri, R., Willems, P., De Bièvre, B., & Wyseure, G. (2006). Spatial and temporal rainfall variability in mountainous areas: A case study from the south Ecuadorian Andes. *Journal of Hydrology*, 329(3–4), 413–421. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.02.031>
- Buytaert, W., De Bièvre, B., Wyseure, G., & Deckers, J. (2004). The use of the linear reservoir concept to quantify the impact of changes in land use on the hydrology of catchments in the Andes. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(1), 108–114. <http://doi.org/10.5194/hess-8-108-2004>
- Buytaert, W., Deckers, J., Dercon, G., Bièvre, B., Poesen, J., & Govers, G. (2002). Impact of land use changes on the hydrological properties of volcanic ash soils in South Ecuador. *Soil Use and Management*, 18(2), 94–100. <http://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2002.tb00226.x>
- Buytaert, W., Deckers, J., & Wyseure, G. (2005). Description and classification of nonallophanic Andosols in south Ecuadorian alpine grasslands (páramo). *Geomorphology*, 73(3–4), 207–221. <http://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.06.012>
- Buytaert, W., Wyseure, G., De Bièvre, B., & Deckers, J. (2005). The effect of land-use changes on the hydrological behaviour of Histic Andosols in south Ecuador. *Hydrological Processes*, 19(20), 3985–3997. <http://doi.org/10.1002/hyp.5867>
- Camino-Serrano, M., Gielen, B., Luysaert, S., Ciais, P., Vicca, S., Guenet, B., ...



- Janssens, I. (2014). Linking variability in soil solution dissolved organic carbon to climate, soil type, and vegetation type. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(5), 497–509. <http://doi.org/10.1002/2013GB004726>
- Carrillo-Rojas, G., Silva, B., Córdova, M., Célleri, R., & Bendix, J. (2016). Dynamic Mapping of Evapotranspiration Using an Energy Balance-Based Model over an Andean Páramo Catchment of Southern Ecuador. *Remote Sensing*, 8(2), 160. <http://doi.org/10.3390/rs8020160>
- Célleri, R., & Feyen, J. (2009). The Hydrology of Tropical Andean Ecosystems: Importance, Knowledge Status, and Perspectives. *Mountain Research and Development*, 29(4), 350–355. <http://doi.org/10.1659/mrd.00007>
- Chaves, J., Neill, C., Germer, S., Neto, S., Krusche, A., & Elsenbeer, H. (2008). Land management impacts on runoff sources in small Amazon watersheds. *Hydrological Processes*, 22(12), 1766–1775. <http://doi.org/10.1002/hyp.6803>
- Christophersen, N., & Hooper, R. (1992). Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, 28(1), 99–107. <http://doi.org/10.1029/91WR02518>
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R., Vogt, R., & Andersen, S. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members — A step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology*, 116(1–4), 307–320. [http://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90130-P](http://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90130-P)
- Córdova, M., Célleri, R., Shellito, C., Orellana-Alvear, J., Abril, A., & Carrillo-Rojas, G. (2016). Near-Surface Air Temperature Lapse Rate Over Complex Terrain in the Southern Ecuadorian Andes: Implications for Temperature Mapping. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 48(4), 678–684. <http://doi.org/10.1657/AAAR0015-077>
- Correa, A., Windhorst, D., Crespo, P., Célleri, R., Feyen, J., & Breuer, L. (2016). Continuous versus event-based sampling: how many samples are required for



deriving general hydrological understanding on Ecuador's páramo region?

Hydrological Processes, 30(22), 4059–4073. <http://doi.org/10.1002/hyp.10975>

Correa, A., Windhorst, D., Tetzlaff, D., Crespo, P., Célleri, R., Feyen, J., & Breuer, L.

(2017). Temporal dynamics in dominant runoff sources and flow paths in the Andean Páramo. *Water Resources Research*, 53(7), 5998–6017.

<http://doi.org/10.1002/2016WR020187>

Crespo, P., Bücken, A., Feyen, J., Vaché, K., Frede, H.-G., & Breuer, L. (2011).

Preliminary evaluation of the runoff processes in a remote montane cloud forest basin using Mixing Model Analysis and Mean Transit Time. *Hydrological Processes*, 26(25), 3896–3910. <http://doi.org/10.1002/hyp.8382>

Crespo, P., Celleri, R., Buytaert, W., & Feyen, J. (2010). Land use change impacts on the hydrology of wet Andean páramo ecosystems. *IAHS-AISH Publication*, 6.

<http://doi.org/10.13140/2.1.5137.6320>

Crespo, P., Feyen, J., Buytaert, W., Bücken, A., Breuer, L., Frede, H.-G., & Ramírez, M.

(2011). Identifying controls of the rainfall–runoff response of small catchments in the tropical Andes (Ecuador). *Journal of Hydrology*, 407(1–4), 164–174.

<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.07.021>

De Bièvre, B., & Acosta, L. (2012). Ecosistemas altoandinos, cuenca y regulación hídrica:

High Andean ecosystems, river basins and water regulation, Dialogue.

Farley, K., Kelly, E., & Hofstede, R. (2004). Soil Organic Carbon and Water Retention after

Conversion of Grasslands to Pine Plantations in the Ecuadorian Andes. *Ecosystems*, 7(7), 729–739. <http://doi.org/10.1007/s10021-004-0047-5>

Flores-López, F., Galaitzi, S., Escobar, M., & Purkey, D. (2016). Modeling of Andean

Páramo Ecosystems' Hydrological Response to Environmental Change. *Water*, 8(3), 94. <http://doi.org/10.3390/w8030094>

Fröhlich, H., Breuer, L., Vaché, K., & Frede, H.-G. (2008). Inferring the effect of catchment



- complexity on mesoscale hydrologic response. *Water Resources Research*, 44(9), 1–15. <http://doi.org/10.1029/2007WR006207>
- Goller, R., Wilcke, W., Leng, M., Tobschall, H., Wagner, K., Valarezo, C., & Zech, W. (2005). Tracing water paths through small catchments under a tropical montane rain forest in south Ecuador by an oxygen isotope approach. *Journal of Hydrology*, 308(1–4), 67–80. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.10.022>
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., Millet, A., Bariac, T., & Boulègue, J. (2004). Behaviour of chemical solutes during a storm in a rainforested headwater catchment. *Hydrological Processes*, 18(1), 93–106. <http://doi.org/10.1002/hyp.1314>
- Hall, M., & Calle, J. (1982). Geochronological control for the main tectonic-magmatic events of Ecuador. *Earth-Science Reviews*, 18(3–4), 215–239. [http://doi.org/10.1016/0012-8252\(82\)90038-1](http://doi.org/10.1016/0012-8252(82)90038-1)
- Hofstede, R. (1995). Effects of livestock farming and recommendations for management and conservation of páramo grasslands (Colombia). *Land Degradation and Development*, 6(3), 133–147. <http://doi.org/10.1002/ldr.3400060302>
- Hofstede, R., Groenendijk, J., Coppus, R., Fehse, J., & Sevink, J. (2002). Impact of Pine Plantations on Soils and Vegetation in the Ecuadorian High Andes. *Mountain Research and Development*, 22(2), 159–167. [http://doi.org/10.1659/02710.1659/0276-4741\(2002\)022\[0159:IOPPOS\]2.0.CO;2](http://doi.org/10.1659/02710.1659/0276-4741(2002)022[0159:IOPPOS]2.0.CO;2)
- Hooper, R. (2003). Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry. *Water Resources Research*, 39(3), 1–13. <http://doi.org/10.1029/2002WR001528>
- Hooper, R., Christophersen, N., & Peters, N. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members — An application to the Panola Mountain catchment, Georgia, U.S.A. *Journal of Hydrology*, 116(1–4), 321–343. [http://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90131-G](http://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90131-G)
- Hrachowitz, M., Bohte, R., Mul, M., Bogaard, T., Savenije, H., & Uhlenbrook, S. (2011). On



the value of combined event runoff and tracer analysis to improve understanding of catchment functioning in a data-scarce semi-arid area. *Hydrology and Earth System Sciences*, 15(6), 2007–2024. <http://doi.org/10.5194/hess-15-2007-2011>

Hugenschmidt, C., Ingwersen, J., Sangchan, W., Sukvanachaiikul, Y., Duffner, A., Uhlenbrook, S., & Streck, T. (2014). A three-component hydrograph separation based on geochemical tracers in a tropical mountainous headwater catchment in northern Thailand. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(2), 525–537. <http://doi.org/10.5194/hess-18-525-2014>

Inamdar, S., Dhillon, G., Singh, S., Dutta, S., Levia, D., Scott, D., ... McHale, P. (2013). Temporal variation in end-member chemistry and its influence on runoff mixing patterns in a forested, Piedmont catchment. *Water Resources Research*, 49(4), 1828–1844. <http://doi.org/10.1002/wrcr.20158>

IUSS Working Group WRB. (2014). *World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106.* <http://doi.org/10.1017/S0014479706394902>

Jöreskog, K., Klován, J., & Reyment, R. (1976). *Geological factor analysis*. Elsevier Scientific Pub. Co.

Katsuyama, M., Ohte, N., & Kabeya, N. (2005). Effects of bedrock permeability on hillslope and riparian groundwater dynamics in a weathered granite catchment. *Water Resources Research*, 41(1), 1–11. <http://doi.org/10.1029/2004WR003275>

Katsuyama, M., Ohte, N., & Kobashi, S. (2001). A three-component end-member analysis of streamwater hydrochemistry in a small Japanese forested headwater catchment. *Hydrological Processes*, 15(2), 249–260. <http://doi.org/10.1002/hyp.155>

Kirchner, J. (2003). A double paradox in catchment hydrology and geochemistry. *Hydrological Processes*, 17(4), 871–874. <http://doi.org/10.1002/hyp.5108>



- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baqué, D., Loubet, M., ... Bariac, T. (2001). Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *Journal of Hydrology*, 242(3–4), 255–274. [http://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00391-7](http://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00391-7)
- Lessels, J., Tetzlaff, D., Birkel, C., Dick, J., & Soulsby, C. (2016). Water sources and mixing in riparian wetlands revealed by tracers and geospatial analysis. *Water Resources Research*, 52(1), 456–470. <http://doi.org/10.1002/2015WR017519>
- Liu, F., Williams, M., & Caine, N. (2004). Source waters and flow paths in an alpine catchment, Colorado Front Range, United States. *Water Resources Research*, 40(9), 1–16. <http://doi.org/10.1029/2004WR003076>
- Lloret, E., Dessert, C., Pastor, L., Lajeunesse, E., Crispi, O., Gaillardet, J., & Benedetti, M. (2013). Dynamic of particulate and dissolved organic carbon in small volcanic mountainous tropical watersheds. *Chemical Geology*, 351, 229–244. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.023>
- Maher, K. (2011). The role of fluid residence time and topographic scales in determining chemical fluxes from landscapes. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1–2), 48–58. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.040>
- McDonnell, J. (2003). Where does water go when it rains? Moving beyond the variable source area concept of rainfall-runoff response. *Hydrological Processes*, 17(9), 1869–1875. <http://doi.org/10.1002/hyp.5132>
- McGlynn, B., & McDonnell, J. (2003). Quantifying the relative contributions of riparian and hillslope zones to catchment runoff. *Water Resources Research*, 39(11). <http://doi.org/10.1029/2003WR002091>
- Mena, P., & Hofstede, R. (2006). Los páramos ecuatorianos. *Botánica Económica de Los Andes Centrales*, 91–109. Retrieved from [http://www.beisa.dk/Publications/BEISA Book pdf/Capitulo 06.pdf](http://www.beisa.dk/Publications/BEISA_Book_pdf/Capitulo_06.pdf)



- Mertens, J., Diels, J., Feyen, J., & Vanderborght, J. (2007). Numerical Analysis of Passive Capillary Wick Samplers prior to Field Installation. *Soil Science Society of America Journal*, 71(1), 35. <http://doi.org/10.2136/sssaj2006.0106>
- Moore, R. (2004). Introduction to Salt Streamflow Measurement Part 2 : Constant-rate Injection. *Streamline Watershed Management Bulletin*, 8(1), 11–15.
- Mora, D., Campozano, L., Cisneros, F., Wyseure, G., & Willems, P. (2014). Climate changes of hydrometeorological and hydrological extremes in the Paute basin, Ecuadorean Andes. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(2), 631–648. <http://doi.org/10.5194/hess-18-631-2014>
- Mosquera, G., Célleri, R., Lazo, P., Vaché, K., Perakis, S., & Crespo, P. (2016). Combined use of isotopic and hydrometric data to conceptualize ecohydrological processes in a high-elevation tropical ecosystem. *Hydrological Processes*, 30(17), 2930–2947. <http://doi.org/10.1002/hyp.10927>
- Mosquera, G., Lazo, P., Célleri, R., Wilcox, B., & Crespo, P. (2015). Runoff from tropical alpine grasslands increases with areal extent of wetlands. *CATENA*, 125, 120–128. <http://doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.010>
- Muñoz-Villers, L., & McDonnell, J. (2012). Runoff generation in a steep, tropical montane cloud forest catchment on permeable volcanic substrate. *Water Resources Research*, 48(9), 1–17. <http://doi.org/10.1029/2011WR011316>
- Muñoz, P., Célleri, R., & Feyen, J. (2016). Effect of the Resolution of Tipping-Bucket Rain Gauge and Calculation Method on Rainfall Intensities in an Andean Mountain Gradient. *Water*, 8(11), 534. <http://doi.org/10.3390/w8110534>
- Neff, J., & Asner, G. (2001). Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: Synthesis and a model. *Ecosystems*, 4(1), 29–48. <http://doi.org/10.1007/s100210000058>
- Ochoa-Tocachi, B., Buytaert, W., & De Bièvre, B. (2016). Regionalization of land-use impacts on streamflow using a network of paired catchments. *Water Resources*



Research, 52(9), 6710–6729. <http://doi.org/10.1002/2016WR018596>

Ochoa-Tocachi, B., Buytaert, W., De Bièvre, B., Célleri, R., Crespo, P., Villacís, M., ...

Arias, S. (2016). Impacts of land use on the hydrological response of tropical Andean catchments. *Hydrological Processes*, 30(22), 4074–4089.

<http://doi.org/10.1002/hyp.10980>

Padrón, R., Wilcox, B., Crespo, P., & Célleri, R. (2015). Rainfall in the Andean Páramo:

New Insights from High-Resolution Monitoring in Southern Ecuador. *Journal of Hydrometeorology*, 16(3), 985–996. <http://doi.org/10.1175/JHM-D-14-0135.1>

Penna, D., Van Meerveld, H., Oliviero, O., Zuecco, G., Assendelft, R., Dalla Fontana, G., &

Borga, M. (2015). Seasonal changes in runoff generation in a small forested mountain catchment. *Hydrological Processes*, 29(8), 2027–2042.

<http://doi.org/10.1002/hyp.10347>

Pesántez, J., Mosquera, G., Crespo, P., Breuer, L., & Windhorst, D. (2018). Effect of land cover and hydro-meteorological controls on soil water DOC concentrations in a high-elevation tropical environment. *Hydrological Processes*, 32(17), 2624–2635.

<http://doi.org/10.1002/hyp.13224>

Petelet-Giraud, E., Luck, J.-M., Ben Othman, D., Joseph, C., & Négrel, P. (2016).

Chemical and isotopic fingerprinting of small ungauged watershed: How far the hydrological functioning can be understood? *Comptes Rendus Geoscience*, 348(5), 379–386. <http://doi.org/10.1016/j.crte.2016.03.001>

Poulenard, J., Podwojewski, P., & Herbillon, A. (2003). Characteristics of non-allophanic

Andisols with hydric properties from the Ecuadorian páramos. *Geoderma*, 117(3–4), 267–281. [http://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00128-9](http://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00128-9)

Quichimbo, P., Tenorio, G., Borja, P., Cardenas, I., Crespo, P., & Célleri, R. (2012).

Efectos sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos por el cambio de la cobertura vegetal y uso del suelo: Páramo de Quimsacocha al sur del Ecuador.



Suelos Ecuatoriales, 42(2), 138–153.

- Rice, K., & Hornberger, G. (1998). Comparison of hydrochemical tracers to estimate source contributions to peak flow in a small, forested, headwater catchment. *Water Resources Research*, 34(7), 1755–1766. <http://doi.org/10.1029/98WR00917>
- Roa-García, M., Brown, S., Schreier, H., & Lavkulich, L. (2011). The role of land use and soils in regulating water flow in small headwater catchments of the Andes. *Water Resources Research*, 47(5). <http://doi.org/10.1029/2010WR009582>
- Rodbell, D., Bagnato, S., Nebolini, J., Seltzer, G., & Abbott, M. (2002). A Late Glacial–Holocene Tephrochronology for Glacial Lakes in Southern Ecuador. *Quaternary Research*, 57(03), 343–354. <http://doi.org/10.1006/qres.2002.2324>
- Schob, S. (2014). *Concentration-Discharge Hysteresis Effects of BOD, COD, Nitrate and Turbidity during Storm Flow Events in the Páramo of Southern Ecuador*.
- Sefton, C., & Howarth, S. (1998). Relationships between dynamic response characteristics and physical descriptors of catchments in England and Wales. *Journal of Hydrology*, 211(1–4), 1–16. [http://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00163-2](http://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00163-2)
- Seibert, J., & Beven, K. (2009). Gauging the ungauged basin: How many discharge measurements are needed? *Hydrology and Earth System Sciences*, 13(6), 883–892. <http://doi.org/10.5194/hess-13-883-2009>
- Seibert, J., & McDonnell, J. (2015). Gauging the Ungauged Basin: Relative Value of Soft and Hard Data. *Journal of Hydrologic Engineering*, 20(1), A4014004. [http://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000861](http://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000861)
- Shaw, G., Conklin, M., Nimz, G., & Liu, F. (2014). Groundwater and surface water flow to the Merced River, Yosemite Valley, California: 36 Cl and Cl – evidence. *Water Resources Research*, 50(3), 1943–1959. <http://doi.org/10.1002/2013WR014222>
- Soulsby, C., Tetzlaff, D., van den Bedem, N., Malcolm, I., Bacon, P., & Youngson, A. (2007). Inferring groundwater influences on surface water in montane catchments



- from hydrochemical surveys of springs and streamwaters. *Journal of Hydrology*, 333(2–4), 199–213. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.08.016>
- Takahashi, T., & Shoji, S. (2002). Distribution and classification of volcanic ash soils. *Global. Environ. Res.*, 6(2), 83–97. Retrieved from <http://ns.airies.or.jp/publication/ger/pdf/06-2-10.pdf>
- Timbe, E., Feyen, J., Timbe, L., Crespo, P., Céleri, R., Windhorst, D., ... Breuer, L. (2017). Multicriteria assessment of water dynamics reveals subcatchment variability in a seemingly homogeneous tropical cloud forest catchment. *Hydrological Processes*, 31(7), 1456–1468. <http://doi.org/10.1002/hyp.11146>
- Tunaley, C., Tetzlaff, D., Lessels, J., & Soulsby, C. (2016). Linking high-frequency DOC dynamics to the age of connected water sources. *Water Resources Research*, 52(7), 5232–5247. <http://doi.org/10.1002/2015WR018419>
- Uhlenbrook, S., Didszun, J., & Leibundgut, C. (2005). Runoff Generation Processes on Hillslopes and Their Susceptibility to Global Change. In *Global Change and Mountain Regions* (Vol. 23, pp. 297–307). http://doi.org/10.1007/1-4020-3508-X_30