

Trabajo Fin de Máster en Geología: Técnicas y Aplicaciones

Título del trabajo: Modelización geoquímica de cauces naturales afectados por retornos de riego. El caso del barranco de Lerma (Zaragoza, 2004-2020)

English tittle:

Geochemical modeling of natural channels affected by irrigation return flows: Study case at the Lerma watershed (Zaragoza, 2004-2020)

Autor

Jesús Causapé Valenzuela

Director

Luis Auqué Sanz

Titulación del autor

Licenciado en Ciencias Geológicas

Zaragoza, 22 de noviembre de 2022

Modelización geoquímica de cauces naturales afectados por retornos de riego: El caso del barranco de Lerma. (Zaragoza, 2004-2020)

RESUMEN

Zonas geológicamente "salinas" y con escasa pluviometría, ya en si propensas a salinizar su drenaje natural, pueden ver acelerado el proceso de salinización de los sistemas hídricos receptores por la puesta en marcha del regadío. El objetivo de este trabajo es analizar la evolución a largo plazo del comportamiento geoquímico del drenaje de una de estas áreas potencialmente salinas por su transformación en riego.

La zona de estudio corresponde al área regable de la cuenca de Lerma (Bardenas, Zaragoza) donde se han ejecutado balances hidrosalinos desde el año hidrológico 2004, previo a su transformación en riego, hasta el año 2020, con el regadío ya consolidado. Adicionalmente, se ha realizado un estudio geoquímico del sistema para la evaluación de los principales procesos controladores de su salinidad.

La puesta en regadío de la cuenca de Lerma ha duplicado la masa de sales exportada hasta alcanzar, para todo el periodo de estudio, una media de 3177 kg/ha regable·año, de las cuáles un 55 % se corresponden con el resultado de un proceso global de disolución de minerales salinos cuya tendencia es a disminuir conforme éstos son lavados del suelo.

El estudio pone de manifiesto la disolución de algunas fases minerales (halita, yeso, dolomita), y la precipitación de otras como la calcita. Adicionalmente, la composición final de los retornos de riego no se explica sin el intercambio catiónico Na-Ca por el cual parte del Ca^{2+} disuelto en las aguas pasa al suelo que, por su parte, aporta Na⁺ a la solución.

La consolidación del regadío está conllevando una progresiva disminución de la salinización inducida sobre los sistemas hídricos receptores de los retornos de riego, si bien, la formación de petrocálcicos por la precipitación de calcita podría llegar a provocar la posterior salinización de suelos en zonas donde el drenaje llegase a estar impedido.

Geochemical modeling of natural channels affected by irrigation return flows: Study case at the Lerma watershed (Zaragoza, 2004-2020)

ABSTRACT

Geologically "saline" zones with scarce pluviometry are already susceptible to natural saline drainage. The salinization of irrigation return flows can be more pronounced when irrigation practices are employed in these zones. The objective of this study is to analyze the long-term evolution of the geochemical behavior of drainage at a potentially saline area due to the implementation of irrigation.

The study zone is the irrigable area of the Lerma watershed (Bardenas, Zaragoza). Hydrosaline balances have been recorded since the hydrological year 2004 (before irrigation was introduced) until 2020 (after consolidation of irrigation). Data were also available from a geochemical study that assessed salinization-controlling processes.

The implementation of irrigation at the Lerma basin has doubled the mass of exported salts throughout the study period until reaching an average of 3177 kg/ha irrigable year, of which 55 % correspond to a global salt dissolution process that has been decreasing as the soil salts are leached.

This study evidences the dissolution of some mineral phases (halite, gypsum, dolomite) and the precipitation of others, such as calcite. Additionally, the final composition of the irrigation return flows also depends on the Na-Ca cationic exchange. Part of the Ca^{2+} within the water accumulates in the soil, which in turn provides Na⁺ to the solution.

A good result is that the consolidation of irrigation leads to a progressive decrease of salinization in the water systems that receive the irrigation return flows. However, the formation of petrocalcic horizons due to calcite precipitation could lead to the future salinization of soils in zones where drainage is somehow prevented or hindered.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ZONA DE ESTUDIO	3
3. METODOLOGÍA	5
3.1. Balances hidrosalinos	5
3.2. Procesado de datos químicos	8
3.3. Modelización geoquímica	
4. RESULTADOS	
4.1. Balances	
4.1.1. Balance de agua	
4.1.2. Balance de sales	
4.2. Procesos geoquímicos	
4.2.1. Relaciones iónicas	
4.2.2. Modelización geoquímica	
5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	
AGRADECIMIENTOS	
REFERENCIAS	

1. INTRODUCCIÓN

Las previsiones de la ONU (<u>https://www.un.org</u>) indican que la población mundial aumentará en 2000 millones de personas en los próximos 30 años, pasando de los 7700 millones actuales a los 9700 millones en 2050, pudiendo llegar a un pico de cerca de 11000 millones para el año 2100.

En este contexto, la agricultura de regadío es un recurso indispensable en la alimentación de la población ya que permite incrementar el rendimiento y diversidad de cultivos (MAPA, 2018). En España, a pesar de que supone menos del 2,6 % de PIB (INE, 2018), la agricultura de regadío es un vector de vertebración del territorio y un sector estratégico para la sostenibilidad del país.

Sin embargo, la agricultura, y en particular, el regadío supone un gran impacto en la calidad de las aguas receptoras de los retornos de riego. Zonas geológicamente "salinas" y con escasa pluviometría, ya en sí propensas a salinizar su drenaje natural, pueden ver acelerado este proceso natural por la puesta en marcha del regadío.

Entre los efectos que produce la salinidad en las aguas se encuentran las afecciones a los ecosistemas, dado que muchas especies tanto vegetales como animales no son tolerantes a ciertas concentraciones de sal (Nielsen *et al.*, 2003; Pinder *et al.*, 2005; Cañedo-Argüelles *et al.*, 2013; Lorenz, 2014; Herbert *et al.*, 2015), así como las limitaciones del uso del agua para el abastecimiento urbano, el riego o la industria (WHO, 2011; Mateo-Sagasta *et al.*, 2018).

En las últimas décadas se han realizado numerosos estudios con el fin de cuantificar el impacto medioambiental del regadío en cuanto a la salinización de los sistemas receptores de sus retornos de riego (véase, por ejemplo, la revisión bibliográfica realizada por Causapé *et al.*, 2006). Muchos de estos estudios se han llevado a cabo en la cuenca del Ebro debido a que presenta áreas de elevada salinidad que contribuyen en gran medida al contenido en sales de las aguas superficiales (Alberto y Navas, 1986; Navas, 1991).

La presencia de estas sales se debe a las condiciones geológicas de la cuenca del Ebro, que formó parte de un gran mar interior durante el Terciario, lo que unido a la baja pluviometría en la zona central de la cuenca y a la progresiva transformación de regadío (Alberto *et al.*, 1986) han provocado una tendencia al incremento de la salinidad (Lorenzo-González, 2022).

Una evaluación completa de los efectos del drenaje agrícola sobre la calidad del agua debe centrarse en las masas de contaminantes exportados además de en las concentraciones, ya que es la masa de sales exportada por los regadíos la que degradará la calidad de los sistemas hídricos receptores de los retornos de riego (Lecina *et al.*, 2010), hecho ya reconocido por el enfoque legislativo del total máximo de carga diaria (TMDL: *Total Maximun Daily Load*) utilizado en Estados Unidos (Elshorbagy *et al.*, 2005).

Los estudios basados en balances hidrosalinos de cuencas hidrológicas de regadío cuantifican la masa de sales exportada, y por diferencia entre las entradas y salidas del balance, el resultado que se obtiene es la cantidad de sales disueltas o precipitadas. Sin embargo, la mayoría de estos estudios no profundizan en el estudio geoquímico de los diferentes iones cuyo comportamiento puede funcionar en sentidos diferentes, ni en cómo el paso de los años desde la transformación de estos regadíos puede hacer evolucionar el comportamiento geoquímico general de los sistemas afectados.

En ese sentido, Causapé *et al.* (2004) iniciaron una línea de investigación basada en la modelización geoquímica de regadíos que permitió simular escenarios de modernización de los regadíos de Bardenas I y el efecto medioambiental asociado a una posible completa transformación en riego de Bardenas II. García-Garizabal *et al.* (2014) también utilizaron la modelización geoquímica para analizar la evolución en la salinidad de los retornos de riego asociados a cambios en la gestión del regadío de la Comunidad de Regantes nº V de Bardenas. Continuando en esta línea, Merchán *et al.* (2015a) hicieron una primera aproximación al análisis de los procesos geoquímicos que tienen lugar en el nuevo regadío de la cuenca de Lerma analizando la influencia de factores tanto naturales como antropogénicos.

Todos estos trabajos analizaron situaciones puntuales que, a lo largo de la historia de un regadío, pueden variar. En este contexto, el objetivo de este nuevo trabajo es ir un paso más allá y analizar el efecto de la transformación en riego de un área potencialmente salina no de manera estática, sino temporalmente dinámica, considerando la evolución a largo plazo de su comportamiento geoquímico.

2. ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio comprende la cuenca hidrológica del barranco de Lerma (Bardenas, Zaragoza) en la que un 48 % de su superficie (352 ha) se encuadró dentro del proyecto de transformación del regadío del Sector XII de Bardenas II (Figura 1). Desde el río Aragón (afluente del Ebro) se detrae, a través del pantano de Yesa y del Canal de Bardenas, el agua de baja mineralización (300 μ S/cm) para el riego procedente del Pirineo. El río Arba (también afluente del Ebro) es el que recibe los retornos de riego del barranco de Lerma que en condiciones de secano registraba una conductividad eléctrica a 25 °C (CE) de hasta 8000 μ S/cm.



Figura 1. Localización geográfica de la cuenca del barranco de Lerma.

En una zona donde la precipitación media anual (382 mm/año; Merchán, 2015) es menos de un tercio de la evapotranspiración potencial (1307 mm/año) se hace imprescindible el riego para el desarrollo de cultivos de verano (maíz, girasol, hortalizas, etc.) y para el aumento de la producción de cereal de invierno (trigo, cebada, etc.).

Las obras de transformación coincidieron con el comienzo del estudio de la zona en 2003, si bien, la puesta en riego se inició de forma progresiva desde 2006 (36 % en riego) hasta 2008 (90 % en riego), cuando prácticamente toda el área regable estuvo bajo riego.

El regadío presurizado implantado se localiza principalmente en los suelos desarrollados sobre glacis cuaternarios (34 % del área, Calcixerollic Xerochrepts; Soil Survey Staff, 2014) de poca pendiente (< 3 %) y baja salinidad (CE_{extracto saturado}< 4 dS/m). El 66 % restante son suelos desarrollados sobre el valle terciario, encajado por el barranco (Typic Xerofluvent; Soil Survey Staff, 2014) con pendientes escarpadas (> 10 %) y alta salinidad (4 dS/m < CE_{extracto saturado} < 8 dS/m). Estos materiales terciarios del Mioceno corresponden a facies centrales de cuenca lacustre y consisten en una alternancia de yesos, arcillas y limos, de tonos pardos y grises, con intercalaciones ocasionales de delgadas capas de calizas asociadas a los yesos.

Con el objetivo de averiguar qué componentes geoquímicos pueden llegar a las aguas, Merchán *et al.* (2015a) realizaron experimentos de lixiviado con suelos de la zona de estudio. El lixiviado de los suelos terciarios presentó la mayor cantidad de Na⁺ y Cl⁻ disuelta. Suelos sobre yesos presentaron además las mayores concentraciones de SO₄²⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺. El lixiviado en suelos desarrollados sobre el glacis cuaternario tuvo las menores concentraciones iónicas, de hecho, determinaciones por difracción de rayos X pusieron de manifiesto la presencia casi exclusiva de calcita, cuarzo y minerales de la arcilla mientras que en los suelos del terciario también se detectó dolomita, yeso y halita.

Hidrogeológicamente, los acuíferos cuaternarios drenan la mayor parte de las aguas de riego (sobre ellos se desarrolla casi todo el regadío) que, en contacto con los materiales más salinos e impermeables del terciario, llegan hasta el barranco de Lerma (Figura 2).



Figura 2. Modelo hidrológico conceptual (figura adaptada de Merchán et al., 2015a).

3. METODOLOGÍA

La metodología general se basa en la realización de balances hidrosalinos para el área regable de la cuenca del barranco de Lerma. Una vez comprobada la bondad de los balances hidrosalinos, las concentraciones medias anuales para los diferentes componentes serán datos de entrada a los modelos geoquímicos capaces de explicar, año a año, la composición química de las aguas del barranco de Lerma a partir de la composición del agua de lluvia-riego y los diferentes procesos por los que pasa hasta su drenaje en el barranco.

Previamente a todo ello, hubo de realizarse todo un procesado de los datos obtenidos a partir de muestreos y analíticas de agua, así como de miles de telemedidas de caudal y salinidad (indirectamente determinada por la CE) del barranco de Lerma. Así pues, el presente apartado cuenta con tres secciones enfocadas a la ejecución de balances hidrosalinos, el procesado de datos químicos y la propia modelización geoquímica.

3.1. Balances hidrosalinos

Se han realizado balances hidrosalinos del área regable de la cuenca de Lerma desde el año hidrológico 2004 (1 de octubre de 2003 al 30 de septiembre de 2004), previo a su transformación en riego, hasta el año hidrológico 2020 (1 de octubre de 2019 al 30 de septiembre de 2020), con el regadío ya consolidado.

Para la ejecución de los balances hidrosalinos se ha utilizado el software Evaluador Medioambiental de Regadíos (EMR, Causapé 2009; <u>https://jcausape.es/software-emr/</u>).

Este software calcula el balance de agua y de cada uno de los iones mayoritarios a partir de datos de los diferentes componentes hídricos (entradas, salidas y almacenamiento de agua del sistema) asignando la diferencia entre las entradas, salidas y almacenamiento (en suelos y acuíferos) al conjunto de procesos geoquímicos como disolución, precipitación y/o intercambio iónico.

Para los balances se ha seguido la metodología utilizada por Merchán *et al.* (2015b,c) en la misma zona de estudio. Como entradas se han considerado:

- (1) Riego: Medido por la Comunidad de Regantes en el hidrante de cada parcela.
- (2) Lluvia: Medida en pluviómetros de las estaciones agroclimáticas SIAR-Sistema de Información Agroclimática para el Regadío; <u>http://oficinaregante.aragon.es/</u>
- (3) Escorrentía procedente de la zona no regable: Estimada a partir del coeficiente de escorrentía calculado en condiciones de secano y extrapolado a la superficie no regable con los consiguientes datos de pluviometría.
- (4) Filtraciones del canal de riego: Medidas mediante aforos a pie de canal.
- (5) Fugas directas al barranco de Lerma por roturas en la red de tuberías: Determinadas por descomposición del hidrograma del barranco de Lerma en los periodos en los que son detectadas.

En cuanto a las salidas se han considerado:

- Evapotranspiración: Estimada con EMR a partir de balances diarios de agua en el suelo en cada parcela que requieren de información agroclimática (mapa de cultivos, capacidad de retención de agua en los suelos, evapotranspiración de referencia y coeficientes de cultivo).
- (2) Pérdidas por evaporación y arrastre del riego por aspersión: Estimadas por EMR a partir de su relación con la humedad relativa y la velocidad del viento obtenidas de la Red Agroclimática SIAR.
- (3) Drenaje a través del barranco de Lerma: Medido a través del seguimiento del caudal del barranco.
- Y finalmente el almacenamiento de agua considerando:
 - Acuíferos: Medido por diferencia en niveles freáticos registrados en red de piezómetros y porosidad eficaz del acuífero.
 - (2) Suelos: Estimada para cada parcela a partir del balance diario de agua en el suelo realizado con EMR.

Durante los 17 años del seguimiento llevado a cabo desde 2004 hasta 2020, el mayor esfuerzo se dedicó a la medición del caudal y de la salinidad (CE a 25 °C) a la salida del barranco de Lerma puesto que estos datos serán los que finalmente proporcionen la información sobre la carga transportada fuera del sistema.

Hasta septiembre de 2005 se efectuaron medidas de caudal y muestreos de agua manuales para la determinación de la CE 25 °C con una frecuencia mensual.

Con objeto de tener información más precisa sobre las variaciones del sistema, a partir de octubre de 2005, se instaló una estación de aforos equipada con un limnígrafo electrónico y un tomamuestras automático de agua que permitieron obtener información diaria tanto de concentración como de masas de sales exportadas.

A pesar de la mejora obtenida mediante muestreos diarios, se constató que seguían siendo insuficientes para captar los eventos puntuales de tormentas que podían suponer importantes aportaciones en la carga total de sales exportada y que no estaban suficientemente bien cuantificados al tomar muestras una única vez al día. Así pues, en julio de 2011 la estación de aforos fue equipada con sensores de medición en continuo y telemedida de caudal y CE 25°C con frecuencia diezminutal.

Para obtener las concentraciones de los iones mayoritarios (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K⁺) analizados en los diferentes componentes del balance de agua, se tomaron a lo largo del periodo de estudio 100 muestras del barranco, 10 de agua de lluvia, y 5 de agua de riego en las que también se determinaron el pH y la CE 25 °C.

Las determinaciones analíticas fueron realizadas por el Centro Tecnológico Agropecuario Cinco Villas. El HCO₃⁻ se cuantificó por medición de pH y neutralización con ácido a punto final. El SO₄²⁻ se cuantificó midiendo por espectrofotometría la turbidez producida por el bario. El Cl⁻ se determinó precipitando iones cloruro por adición de una solución valorada de nitrato de plata en presencia de un indicador (cromato de potasio). Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica.

3.2. Procesado de datos químicos

Como se ha indicado previamente, para realizar los balances se necesitan conocer las concentraciones iónicas en los distintos componentes hídricos de entradas y salidas al balance. En la Tabla 1 se indican los valores medios de las concentraciones disueltas analizadas en las aguas del barranco de Lerma, el agua de lluvia y el agua de riego.

Tabla 1. Número de muestras (n°), pH, CE 25° C y concentraciones medias de los iones mayoritarios en las aguas del barranco de Lerma, las aguas de lluvia y las aguas de riego.

	nº	pН	CE 25°	HCO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cl	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Na ⁺	K ⁺			
			µS/cm		mg/L								
Barranco	100	8,2	2318	340,1	337,7	357,6	89,3	69,2	336,4	6,8			
Lluvia	10	5,7	29	11,8	2,3	1,3	3,0	1,1	1,2	0,5			
Riego	5	8,1	334	161,7	19,3	18,3	48,4	8,0	11,4	1,1			

En cuanto a la composición química del resto de componentes del balance se asumieron las siguientes simplificaciones: (1) los valores de concentración del agua de riego se usan también como valores característicos de las filtraciones del canal y de las roturas en la red de tuberías ya que el origen del agua es el mismo, (2) las concentraciones del barranco de Lerma se aplican como representativas de los flujos entrantes procedentes del exterior del área regable ya que la geología es similar y (3) la evapotranspiración y pérdidas por evaporación y arrastre del riego por aspersión se han considerado libres de sales.

Las aguas de lluvia y de riego presentan concentraciones poco variables a lo largo de los años y, por tanto, se han asignado los mismos valores de concentración promedio para todos los años en ambos casos (Tabla 1). Sin embargo, el agua del barranco de Lerma tiene una salinidad muy variable a lo largo del tiempo, como se observa en las concentraciones de las 100 muestras de agua analizadas (Figura 3).

La salinidad del barranco es muy sensible a las variaciones que se pueden producir debido a tormentas, filtraciones, roturas de tuberías etc. que pueden no quedar reflejadas en un análisis químico puntual llevado a cabo en las muestras de agua. Así pues, ante la imposibilidad de tomar miles de muestras diezminutales y obtener sus análisis químicos, se decidió utilizar las medidas de conductividad eléctrica (CE 25 °C), y a partir de ellas calcular las concentraciones iónicas correspondientes.



Figura 3. Rectas de regresión entre la conductividad eléctrica a 25 °C (CE 25°C) y la concentración de Sólidos Disueltos Totales (SDT, suma de los iones mayores), HCO_3^- , $SO_4^{2^-}$, Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ en las 100 muestras de agua tomadas en el barranco de Lerma.

Para llevar a cabo esta transformación de los datos de conductividad a concentraciones de cada ion se han realizado análisis de regresión con las 100 muestras de agua del barranco (Figura 3).

Las regresiones han resultado estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95 % (p < 0,05) y explican porcentajes elevados (estadístico R^2) de la variabilidad en la concentración de la mayoría de los diferentes iones.

Los valores obtenidos de concentración de cada ion a partir de los datos disponibles de conductividad se han utilizado para obtener valores promedio anuales (por años hidrológicos) representativos del agua de drenaje (agua de salida final) del área regable de Lerma.

3.3. Modelización geoquímica

El estudio de los principales procesos controladores de la evolución hidrogeoquímica del sistema se ha realizado tanto a partir de la evaluación de las relaciones molares entre iones, como de la modelización geoquímica de los procesos deducidos a partir de este análisis.

Las relaciones molares se han evaluado a partir de los datos de los análisis químicos medidos en las 100 muestras recogidas en el barranco de Lerma y las relaciones estudiadas se han basado en la mineralogía de la zona de estudio.

Los cálculos de modelización geoquímica se han realizado con el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) y la base de datos WATEQ4F distribuida con el código. Estos cálculos se hicieron en 3 pasos (Figura 4).

Los dos primeros consistieron en sendas modelizaciones directas (p. ej. Zhu y Anderson, 2002) simulando la mezcla de las aguas de lluvia-riego (Paso 1) y su posterior concentración tras la evapotranspiración de las plantas en las proporciones calculadas para cada año hasta llegar a obtener una solución "intermedia" (Paso 2).



Figura 4. Modelo conceptual de procesos simulados con PHREEQC desde el aporte de lluvia más riego (Paso 1), posterior evapotranspiración de las plantas (Paso 2), y finalmente llegada del drenaje al barranco atravesando suelo y acuífero (Paso 3).

Posteriormente con una última modelización inversa (Zhu y Anderson, 2002; Paso 3) se realizaron cálculos geoquímicos de balance de masas entre dicha solución intermedia y el drenaje final del área regable. De esta forma se obtuvieron los procesos geoquímicos necesarios para justificar a partir de las aguas iniciales de riego y lluvia, los valores de concentración del drenaje final del barranco.

Los resultados obtenidos con PHREEQC han servido para determinar los procesos geoquímicos necesarios que justifican los contenidos disueltos en el agua final de drenaje a partir de posibles disoluciones/precipitaciones de las principales fases minerales presentes en el sistema (calcita, dolomita, yeso, y halita), el posible intercambio iónico en el complejo de cambio del suelo (CaX₂ y NaX) y transferencias con el CO₂ (gas) atmosférico.

4. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan separados en dos secciones: la sección de los balances de agua y sales, que dan la información sobre la carga de sales exportada en el drenaje final del barranco a lo largo de los 17 años analizados, y la sección de los procesos geoquímicos, en la que se proponen los posibles procesos controladores de ese comportamiento geoquímico y de su evolución en el tiempo.

4.1. Balances

4.1.1. Balance de agua

Los resultados de los balances se presentan en la Tabla 2 por años hidrológicos y con los datos anualmente acumulados (medias móviles) de manera que reflejen la evolución temporal amortiguando la variabilidad de un año en concreto. Los años se han agrupado en tres periodos: (1) anterior a la transformación en riego (años hidrológicos 2004-2005), (2) de transición al regadío (años hidrológicos 2006-2010) y (3) de regadío consolidado (años hidrológicos 2011-2020).

Los resultados indican que las principales entradas se deben a la lluvia (41 %), en particular en los años de secano, y al riego (52 %) una vez que el regadío ya estuvo consolidado (Tabla 2). Los aportes de agua al barranco desde el área no regable (5 %), por filtraciones del canal (1 %) y roturas en las tuberías (0,1%) han sido muy inferiores.

En cuanto a las salidas, las mayores se deben a la evapotranspiración (70 %) y a las propias salidas a través del drenaje del barranco de Lerma (22 %), ambas se han incrementado con la puesta en riego. Las pérdidas por evaporación y arrastre en el riego por aspersión han sido inferiores (8 %), pero nada despreciables, pues han supuesto un 15 % del agua aplicada en el riego.

Respecto al almacenamiento en el sistema, los resultados indican que éste ha sido cuantitativamente muy inferior a los principales componentes del balance de agua ya que suponen únicamente un 0,7% del agua implicada. Anualmente son relativamente importantes a la hora de cerrar los balances, pero conforme el periodo del balance es más amplio su importancia disminuye.

ENTRADAS				SALIDAS					ALMACENAMIENTO				Docholonoo*										
A	Año	Llu	via	Rie	ego	No F	Rega.	Filtra	ación	Roti	ıras	PE	ĊA	E	Т	Barr	anco	Acuí	fero	Su	elo	Desba	lance*
Hidr	ológico					mr	n/año	,						mm	/año -				mm	/año		%	
						-	-																
ou	2004	632	632	0	0	71	71	9	9	0	0	0	0	335	335	136	136			30	30	35	35
Sec	2005	227	430	0	0	26	49	9	9	0	0	0	0	260	297	52	94			-52	-11	1	25
	2006	444	434	181	60	51	50	9	9	0	0	27	9	467	354	144	110			56	11	-1	13
ión	2007	406	427	467	162	45	48	9	9	0	0	72	25	691	438	124	114			-40	-1	9	12
ansic	2008	367	415	554	240	41	47	9	9	0	0	80	36	701	491	137	119			8	1	5	10
Tr:	2009	380	409	576	296	44	46	9	9	2	0	87	44	751	534	342	156	-3	-1	-17	-2	-14	4
	2010	307	395	582	337	37	45	9	9	13	2	90	51	669	554	294	176	-14	-3	16	0	-11	1
	2011	336	387	580	368	38	44	9	9	0	2	88	56	762	580	231	183	-38	-7	-13	-2	-7	0
	2012	240	371	591	392	26	42	9	9	0	2	94	60	661	589	135	177	-6	-7	7	-1	-3	0
•	2013	480	382	544	407	57	44	9	9	0	1	71	61	760	606	291	189	37	-3	7	0	-7	-1
lidad	2014	355	379	715	435	40	43	9	9	0	1	98	64	833	626	226	192	-52	-7	7	1	1	-1
losuc	2015	433	384	539	444	49	44	9	9	0	1	76	65	791	640	264	198	-16	-8	-5	0	-7	-2
Ío C	2016	356	382	691	463	40	44	9	9	0	1	101	68	824	654	207	199	-13	-8	-9	0	-1	-2
egad	2017	468	388	587	472	52	44	9	9	0	1	76	69	761	662	230	201	-4	-8	38	2	1	-1
R	2018	452	392	553	477	51	45	9	9	0	1	69	69	739	667	307	208	-6	-8	-34	0	-1	-1
	2019	352	390	573	483	47	45	9	9	0	1	136	73	701	669	260	211	-12	-8	13	1	-11	-2
	2020	342	387	657	494	39	44	9	9	0	1	93	74	810	677	252	214	18	-7	-8	0	-11	-3

Tabla 2. Balance de agua por años hidrológicos y anualmente acumulado (en negrita) en el área regable de la Cuenca de Lerma (2004-2020).

 $*Desbalance = [(Entradas-Salidas-Almacenamiento)/(Entradas+Salidas+Almacenamiento)] \cdot 200$

Los balances de agua en el área regable de la cuenca de Lerma cierran razonablemente bien con un desbalance para el total del periodo de estudio de tan sólo el -3 % (última columna de la Tabla 2).

El hecho de que el desbalance de la mayoría de los años sea pequeño implica que han sido contemplados los principales componentes del balance de agua y que se han medido o estimado con una precisión adecuada. Esto ha permitido asignar concentraciones de elementos disueltos en cada componente del balance de agua para obtener los balances de sales en general y de sus iones mayoritarios en particular.

4.1.2. Balance de sales

Una vez realizado el balance hídrico y teniendo en cuenta las concentraciones disueltas en cada uno de los componentes de dicho balance, se puede realizar el balance de sales. El total exportado, teniendo en cuenta todos los años de estudio, supone un valor medio de 3177 kg/ha regable.año.

De esta cantidad, el 42 % procede del agua de riego y el 3 % del agua de lluvia lo que deja sin explicar el 55 % de los iones exportados. Al margen de los posibles errores del balance hidrosalino, este porcentaje inexplicado puede asociarse al resultado de los diferentes procesos geoquímicos, con valores negativos si globalmente domina la disolución de sales y positivos si lo que domina es la precipitación.

La necesidad de un aporte adicional del 55 % de los iones exportados indica la necesidad de una "disolución" global de fases minerales capaces de aportar del orden de 1816 kg de iones/ha regable·año, aunque esta tasa no se ha mantenido constante durante todo el periodo de seguimiento ni obedece únicamente a procesos de disolución.

Los resultados del balance de sales agrupados por periodos (Tabla 3) ponen de manifiesto que durante el periodo de transición al regadío (2006/2010: -2518 kg/ha regable de sales disueltas), con la introducción de importantes volúmenes de agua de riego, se incrementó la tasa de sales exportadas y, por tanto, la tasa de disolución global, con respecto al periodo de secano que comprendió un año muy húmedo (2004: 632 mm y -2373 kg/ha regable de sales disueltas) y un año muy seco (2005: 227 mm y -1076 kg/ha regable de sales disueltas).

Tabla 3: Resultados de los balances de sales (Entradas – Salidas – Almacenamiento) durante los periodos de secano (2004-2005), transición (2006-2010) y regadío consolidado (2011/2020) en el área regable de la cuenca de Lerma.

	Σ	HCO ₃ -	SO 4 ²⁻	Cl-	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Na ⁺	\mathbf{K}^+				
		kg/ha regable·año										
Secano 2004/2005	-1724	-160	-488	-513	-73	-78	-411	-2				
Transición 2006/2010	-2518	101	-827	-881	33	-133	-803	-7				
Regadío Consolidado 2011/2020	-1484	378	-608	-655	127	-91	-631	-5				

La consolidación del regadío, sin embargo, ha llevado a un descenso en la tasa de iones exportados que se interpreta como una disminución en la tasa de disolución de sales (2011/2020: -1484 kg/ha regable de sales disueltas) como consecuencia del progresivo lavado y agotamiento de las mismas.

La pauta general de disolución global seguida por la mayoría de iones (SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺) contrasta con el comportamiento de HCO₃⁻ y el Ca²⁺ que, en condiciones de secano, se estaban disolviendo mientras que con la puesta en marcha del regadío pasaron a precipitar.

4.2. Procesos geoquímicos

4.2.1. Relaciones iónicas

En la Figura 5 se muestran algunas de las relaciones iónicas estudiadas en las aguas del barranco de Lerma en base a la mineralogía de la zona de estudio. Los valores de Na⁺ y Cl⁻ están claramente relacionados, aunque se sitúan por encima de la relación 1:1 de disolución de la halita (NaCl; Figura 5A) lo que indica la necesidad de una fuente extra de Na⁺ en las aguas.

También hay una clara relación del Ca^{2+} con el SO_4^{2-} (Figura 5B) aunque entre ambos existe un defecto de calcio con respecto a lo esperable en la relación de disolución de yeso (CaSO₄·2H₂O).

La relación de Ca^{2+} con HCO_3^- (Figura 5C) muestra una distribución más dispersa indicativa de la superposición de varios procesos como la interacción de las aguas tanto con calcita como con yeso.



Figura 5. Relaciones iónicas en las aguas del barranco de Lerma. Líneas continuas relación molar para halita (A), yeso (B), calcita (C), y para el conjunto de calcita, dolomita y yeso (D). Líneas de puntos representan rectas de regresión entre variables.

Si se tiene en cuenta el Mg^{2+} y se evalúan a la vez los contenidos de $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ (Figura 5D) la relación es mucho más lineal y próxima a 1:1 aunque tampoco justifica el total de Ca^{2+} y Mg^{2+} disuelto. Es decir, se necesita algún otro proceso además de la interacción con yeso, calcita y dolomita.

El exceso de Na⁺ y el defecto de Ca²⁺ observados en las aguas parecen sugerir la presencia de un proceso de intercambio catiónico Na-Ca que aportase Na⁺ al agua y retirase el Ca²⁺ hacia una fase sólida. Este proceso ha sido aludido ya en anteriores estudios geoquímicos realizados en la zona (Causapé *et al.*, 2004; García-Garizabal *et al.*, 2014 y Merchán *et al.*, 2015a).

Así pues, a partir de estas relaciones iónicas parece ser que los principales procesos geoquímicos en el sistema incluyen la disolución/precipitación de halita, yeso, calcita y dolomita y el intercambio catiónico Na-Ca.

Las características geológicas del área apoyan la posibilidad de la presencia de estas fases minerales e incluso la posible precipitación de carbonato cálcico es coherente con la presencia de petrocálcicos en los suelos localmente conocidos como mallacán.

Los procesos deducidos a partir de estas relaciones molares, junto con el intercambio con el CO₂ atmosférico, serán los contemplados en la modelización geoquímica inversa que se presenta a continuación.

4.2.2. Modelización geoquímica

La modelización geoquímica de los procesos representados en el modelo conceptual del sistema (Figura 4) se nutre en parte de resultados obtenidos con los balances hidrosalinos.

Dichos resultados previos (Tabla 4) indican que el porcentaje de agua introducida con el riego pasó de la ausencia del mismo al principio del periodo de estudio (2004), a ser un 52 % para el conjunto de los años de estudio.

Asimismo, la agricultura de regadío también ha provocado un aumento del porcentaje de agua evapotranspirada con respecto al total de recursos hídricos introducidos con el riego y con la lluvia. Este aumento ha ido del 53 % durante el primer año al 84 % considerando el total del periodo de estudio.

Todas las concentraciones iónicas del agua de drenaje de Lerma han disminuido con la implementación del riego. En un principio, la dilución de las aguas de drenaje pudo deberse a la mezcla con importantes volúmenes de agua de riego de menor salinidad, mientras que la disminución en el periodo final pudo estar más condicionada por el consumo progresivo de las sales de los suelos debido al constante lavado.

Los desbalances químicos de las concentraciones medias anualmente acumuladas fueron muy satisfactorios (por debajo del 3 %) lo que valida la metodología utilizada y apoya su utilización como datos de partida en el código PHREEQC.

	R	ET	HCO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cŀ	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	D*
	%	%		mg/L			<i>m</i>	g/L		%
2003-2004	0	53	543	1229	1281	216	206	1032	9	0,7
2003-2005	0	69	585	1385	1443	238	231	1158	10	0,2
2003-2006	11	73	483	932	973	174	161	805	9	1,8
2003-2007	24	78	454	801	836	155	141	703	8	2,2
2003-2008	33	79	449	786	821	153	139	690	8	1,9
2003-2009	38	81	427	709	741	142	126	627	8	1,9
2003-2010	42	81	411	632	661	131	115	568	8	2,3
2003-2011	45	83	401	588	615	124	108	533	8	2,4
2003-2012	47	84	400	581	608	123	107	528	8	2,4
2003-2013	48	83	398	578	605	123	106	526	8	2,3
2003-2014	49	83	395	563	589	121	104	513	8	2,2
2003-2015	50	84	392	551	577	119	102	504	8	2,2
2003-2016	51	84	391	545	571	118	101	500	8	2,1
2003-2017	51	84	388	535	560	117	100	491	7	2,1
2003-2018	51	83	384	517	541	114	97	477	7	2,2
2003-2019	51	84	379	494	518	111	93	460	7	2,3
2003-2020	52	84	375	474	497	108	90	444	7	2,4

Tabla 4. Porcentaje de Riego (R) frente a Lluvia y el porcentaje evapotranspirado (ET).Concentración química media anualmente acumulada del drenaje de Lerma.

*Desbalance (%) = $200 \cdot [(Cationes-Aniones) / (Cationes+Aniones)]$. Concentraciones en meq/L.

La modelización directa realizada en los dos pasos primeros pasos pone de manifiesto que tanto la mezcla de agua de lluvia con agua de riego (Paso 1), como la posterior evapotranspiración de la lluvia y riego ya mezcladas (Paso 2) producen un incremento en la concentración de solutos de las soluciones resultantes (Tabla 5).

La mezcla del agua de lluvia con la de riego también provoca un incremento del pH hasta valores prácticamente neutros, sin embargo, la simulación de la evaporación con una pérdida de agua proporcional al obtenido con los balances hídricos (teniendo en cuenta que un litro de agua contiene 55,6 moles de H₂O), provoca un pequeño descenso del pH hasta valores ligeramente ácidos.

Acorde con las diferencias en porcentajes de mezcla y evapotranspiración, los mayores cambios se produjeron en los primeros años de la puesta en riego (periodo de transición 2006-2010) mientras que una vez consolidado el regadío (periodo 2011-2020), el sentido del incremento de iones por la mezcla aguas y evapoconcentración, se ha mantenido, pero con una clara tendencia hacia la estabilización.

Tabla 5: Resultados de la modelización directa durante los periodos de secano (2004-2005), transición (2006-2010) y regadío consolidado (2011/2020) en el área regable de la cuenca de Lerma. Paso 1: Mezcla lluvia (LL) y riego (R), Paso 2: Pérdida de agua por evapotranspiración.

Daga 1	LL vs R	pН	HCO ₃ -	SO 4 ²⁻	Cl	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Na ⁺	\mathbf{K}^+
Paso 1	% - % mg/L				-				
Secano 2004/2005	100-0	5,7	11,8	2,3	1,3	3,0	1,1	1,2	0,5
Transición 2006/2010	49-51	6,9	90,0	10,9	9,9	26,1	4,6	6,4	0,7
Consolidado 2011/2020	43-57	7,0	99,1	11,9	11,0	28,6	5,0	7,0	0,8
D A	H ₂ O	pН	HCO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cl-	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Na ⁺	\mathbf{K}^+
Paso 2	moles/L						-		
Secano 2004/2005	-38,5	5,7	38,5	7,5	4,2	9,5	3,6	4,1	1,6
Transición 2006/2010	-46,7	6,8	552,2	69,0	62,4	164,7	29,2	40,5	4,9
Consolidado 2011/2020	-47,5	6,9	667,5	83,2	76,1	200,7	34,9	48,9	5.6

Los resultados del estado de saturación de las soluciones obtenidos con PHREEQC muestran que inicialmente las aguas de lluvia están subsaturadas en calcita, dolomita, yeso y halita, mientras que las aguas de riego están subsaturadas en yeso y halita, pero ligeramente sobresaturadas en calcita y dolomita (Figura 6). La mezcla de ambos tipos de agua y la posterior evapoconcentración mantiene los índices de saturación de esas fases minerales mayoritariamente en valores negativos.

Es destacable que la puesta en riego produjo un escalonado en la evolución de los índices de saturación con un mayor ascenso/descenso del periodo de secano (2004-2005) al de transición (2006-2010) que de éste al periodo de regadío ya consolidado (2011-2020). Este ascenso entre el secano y el inicio de la puesta en riego fue tan importante que una vez considerada la evapoconcentración, la calcita ya pasó a estar sobresaturada retrasándose la sobresaturación en dolomita al periodo de regadío consolidado.

Una vez llegado al drenaje, halita y yeso se encuentran subsaturados para los tres periodos mientras que la calcita y la dolomita están sobresaturadas. La tendencia temporal es a descender el grado de sobresaturación en estos dos minerales y a incrementarse el grado de subsaturación con respecto a yeso y halita indicativo de una progresiva menor disponibilidad de estos minerales para ser disueltos.



Figura 6. Índice de saturación de las aguas de lluvia (LL), riego (R), mezcla de ambos (LL+R), mezcla menos el agua evapotranspirada (LL+R-ET) y drenaje, con respecto a calcita, dolomita, yeso y halita para los periodos de secano (2004-2005), transición (2006-2010) y regadío consolidado (2011-2020).

En cuanto al CO₂ (gas) el logaritmo de su presión parcial está más cercano al equilibrio con la atmósfera (-3,5) en el agua de riego que en el agua de lluvia. Una vez mezcladas y evapoconcentradas las aguas se mantienen distantes del equilibro con la atmosfera, pero conforme se ha consolidado el regadío el drenaje final se aproxima al equilibrio con el CO₂ atmosférico (Figura 7), lo que implicaría un menor contenido de CO₂ disuelto en la solución.

Los modelos inversos obtenidos con PHREEQC en cada periodo considerado muestran la acumulación de algunas fases minerales en el sistema (precipitación de calcita e incremento de Ca^{2+} en el suelo por intercambio catiónico) y la desaparición de otras (disolución de dolomita, yeso y halita unida al descenso de Na⁺ en el suelo por intercambio catiónico). Es interesante destacar que el CO₂ (gas) comienza enriqueciendo la solución acuosa, pero con la puesta en riego va saliendo de ella.



Figura 7. Presión parcial de CO_2 en las aguas de lluvia (LL), riego (R), la mezcla de ambos (LL+R), la mezcla menos agua evapotranspirada (LL+R-ET) y el drenaje final para los periodos de secano (2004-2005), transición (2006-2010) y regadío consolidado (2011-2020).

El resto de fases comienzan creciendo o decreciendo (según el caso) por efecto del lluvioso año 2004 pero todas cambian su evolución de ascenso/descenso bruscamente coincidiendo con el inicio de la puesta en riego para progresivamente suavizar su tendencia, siempre manteniendo su carácter de acumulación o pérdida en el sistema (Figura 8).



Figura 8. Transferencias de masa (valores positivos disolución y negativos precipitación) necesarias para justificar la composición de las aguas del barranco de Lerma como resultado de la mezcla de agua de lluvia/riego y evapoconcentración correspondiente.

La proyección a futuro parece indicar que las transferencias de todas las fases minerales tienden a estabilizarse, con cada vez menos cantidades de halita, yeso y dolomita disueltas, y menos cantidad de calcita precipitada. Lo mismo ocurre con el intercambio catiónico Ca-Na y el CO₂ (gas) con las nuevas condiciones del regadío.

5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La puesta en regadío de la cuenca del barranco de Lerma ha duplicado la masa de sales exportada hasta alcanzar para todo el periodo de estudio (2004-2020) una media de 3177 kg/ha regable.año.

Según los datos aportados por Causapé *et al.* (2006), esta cantidad es muy inferior a las 16 t/ha regable·año cuantificadas en regadíos por inundación sobre suelos con yeso, o las 14 t/ha regable·año de otros regadíos, incluso por aspersión, sobre suelos muy salinos del valle del Ebro. La masa de las sales exportadas por la cuenca de Lerma es, sin embargo, del mismo orden que la de otros regadíos sobre suelos no salinos regados por inundación (Causapé *et al.*, 2006).

El hecho de que la cantidad exportada de sales no sea demasiado alta con respecto a la salinidad edáfica natural de la zona, se traduce en que, según el Índice de Contaminación por Sales (ICS) definido por Causapé (2009), el regadío de Lerma se considera como poco contaminante en cuanto a carga exportada de sales (ICS < 2 [t/ha·año]/[dS/m]).

Del total de la masa de sales exportada en Lerma, un 55 % (1816 kg/ha regable·año) se corresponde con el resultado de un proceso global de disolución de sales cuya tendencia es a disminuir conforme las sales del suelo se van lavando y van desapareciendo. Este es un proceso natural que se acelera por la puesta en riego con aguas de mineralización débil procedentes del deshielo pirenaico.

Los procesos geoquímicos causantes de la distribución de sales en las aguas no se reducen a una simple disolución global de sales, sino que suelen incluir combinaciones de procesos que no necesariamente apuntan en el mismo sentido. El estudio de estos procesos se ha omitido tradicionalmente en los estudios de cuantificación de las sales exportadas en los drenajes finales de regadíos y, por ello, los resultados obtenidos en este estudio aportan una información muy interesante y útil. El presente estudio pone de manifiesto la disolución de algunas fases minerales (halita, yeso, dolomita) pero también la precipitación de otras como la calcita. Adicionalmente, la composición final de los retornos de riego no se explica sin el intercambio catiónico Na-Ca por el cual parte del Ca²⁺ disuelto en las aguas pasa al suelo, que a su vez aporta Na⁺ a la solución.

Estos procesos naturales, que se aceleraron con la puesta en riego, se van amortiguando con el paso del tiempo en búsqueda de un nuevo equilibrio conforme las sales del suelo se van progresivamente lavando.

Es evidente que la disolución de sales y su exportación en el drenaje final contribuyen a la salinización de los sistemas receptores de los retornos de riego. Incluso en una situación hipotética en la que el regadío solo exportase la cantidad de sales introducidas con el riego la salinidad del sistema hídrico receptor aumentaría por la detracción de caudales (misma cantidad de sales en un caudal menor).

Otro efecto agroambiental negativo menos evidente que el anterior está causado por la precipitación de calcita y la posible génesis de petrocálcicos. Estos precipitados dificultan el drenaje provocando encharcamientos y una posterior salinización del suelo debido a que no se produce el lavado de las sales previamente introducidas con el agua de riego. Así pues, reducir el impacto agroambiental del regadío requiere, aparte de minimizar la masa de sales exportadas, evitar la salinización de suelos con drenaje impedido.

Respecto a los estudios sobre el impacto ambiental de los regadíos se recomienda que se hagan seguimientos a largo plazo y en continuo para analizar su evolución y posibles efectos en tiempo real por cambios de gestión. Así mismo, se recomienda que los estudios sobre salinidad no se queden únicamente en cuantificar las masas de sales exportadas, sino que se profundicen en el estudio del conjunto de procesos geoquímicos que tienen lugar para un mejor diagnóstico agroambiental, tal y como se ha realizado en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido posible gracias a la financiación del proyecto AgroSOS (PID2019-108057RB-I00) del Ministerio de Ciencia e Innovación - Fondos Feder UE. Un especial agradecimiento a M^a José Gimeno y Luis Auqué.

REFERENCIAS

- Alberto, F. y Navas, A. (1986): La participación de los yesos en la salinización de las aguas superficiales de la cuenca del Ebro. I Cartografía de síntesis de las formaciones con yesos. Anales de Aula Dei 18(1-2): 7-18. Cañedo-Argüelles 2013.
- Alberto, F., Machín, J., y Aragüés, R. (1986): La problemática general de la salinidad en la Cuenca del Ebro. Sistema integrado del Ebro, estudio interdisciplinar: Convenio de cooperación técnico Hispano-Norteamericano: 221-236.
- Cañedo-Argüelles, M., Kefford, B.J., Piscart, C., Prat, N., Schäfer, R.B., and Schulz, C.J. (2013): Salinisation of rivers: an urgent ecological issue. Environmental pollution, 173:157-167.
- Causapé, J., Auqué, L., Gimeno, M.J., Mandado, J., Quílez, D., and Aragüés, R. (2004): Irrigation effects on the salinity of the Arba and Riguel rivers (Spain): present diagnosis and expected evolution using geochemical models. Environmental Geology. 45 (5): 703-715. DOI: 10.1007/s00254-003-0927-6.
- Causapé, J., Quílez, D., and Aragüés. R. (2006): Irrigation efficiency and quality of irrigation return flows in the Ebro River Basin: An overview. Environmental Monitoring and Assessment. 117:451-461. DOI: 10.1007/s10661-006-0763-8
- Causapé, J. (2009): A computer-based program for the assessment of water-induced contamination in irrigated lands. Environmental Monitoring and Assessment. 158 (1-4): 307-314. DOI: 10.1007/s10661-008-0584-z
- Elshorbagy, A., Teegavarapu, R. S. V., and Ormsbee, L. (2005): Total maximum daily load (TMDL) approach to surface water quality management: concepts, issues, and applications. Canadian Journal of Civil Engineering 32(2): 442–448.
- García-Garizábal, I., Gimeno, M.J., Auqué, L., and Causapé, J: (2014): Salinity contamination response to changes in irrigation management. Application of geochemical codes. Spanish Journal of Agricultural Research 12(2):376-387. DOI: http://dx.doi.org/10.5424/sjar/2014122-4694.

- Herbert, E.R., Boon, P., Burgin, A.J., Neubauer, S.C., Franklin, R.B., Ardón, M., Hoppensperger, K.N., Lamers, L.P.M., and Gell, P. (2015): A global perspective on wetland salinization: ecological consequences of a growing threat to freshwater wetlands. Ecosphere, 6(10):1-43.
- INE-Instituto Nacional de Estadística. (2018): España en Cifras 2018. Instituto Nacional de Estadísticas (INE), disponible en: https://www.ine.es/prodyser/espa_cifras
- Lecina, S., Isidoro, D., Playán, E., and Aragüés, R. (2010): Irrigation Modernization in Spain: Effects on Water Quantity and Quality—A Conceptual Approach. Water Resources Development 26(2): 265–282.
- Lorenz, J.J. (2014): A review of the effects of altered hydrology and salinity on vertebrate fauna and their habitats in northeastern Florida Bay. Wetlands, 34:189–200.
- Lorenzo-González M.A. (2022): Regadío y calidad fisicoquímica de las aguas superficiales en la cuenca del Ebro. Tesis Doctoral en Ciencias Agrarias y del Medio Natural Universidad de Zaragoza. 400 p.
- MAPA. (2018): Superficies y producciones anuales de cultivos Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Disponible en: https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/ temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos
- Mateo-Sagasta, J., Marjani Zadeh, S., and Turral, H. (2018): More people, more food, worse water? A global review of water pollution from agriculture. Ed. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome and the International Water Management Institute on behalf of the Water Land and Ecosystems research program of the CGIAR, Colombo, 207 p.
- Merchán D. (2015): Hydrological Assessment of a newly implemented irrigated area in Spain: Salinization and nitrate pollution from irrigation return flow. Tesis Doctoral del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza. 183 p.
- Merchán, D., Auqué, L.F., Acero, P., Gimeno, M.J., and Causapé, J. (2015a): Geochemical processes controlling water salinization in an irrigated basin in

Spain: Identification of natural and anthropogenic influence. Science of the Total Environment. 502: 330-343. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.041

- Merchán, D., Causapé, J., Abrahão, R., and García-Garizábal, I. (2015b): Assessment over a decade of a newly implemented irrigated area (Lerma Basin, Spain). I: Water Balances and Irrigation Performance. Agricultural Water Management. 158:277-287. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2015.04.016
- Merchán, D., Causapé, J., Abrahão, R., and García-Garizábal, I. (2015c): Assessment over a decade of a newly implemented irrigated area (Lerma Basin, Spain). II: Salts and Nitrate exported. Agricultural Water Management. 158:288-296. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2015.04.019.
- Navas, A. (1991): The pattern of gypsum transport in the Ebro river network. Catena 18: 45-49.
- Nielsen, D.L., Brock, M.A., Rees, F.N., and Baldwin, D.S. (2003): Effects of increasing salinity on freshwater ecosystems in Australia. Australian Journal of Botany, 51(6):655-665.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. In: Techniques and methods (U.S. Geological Survey, Ed.), Book 6, Chap. A43. U.S.
- Pinder, A.M., Halse, S.A., McRae, J.M., and Shiel, R.J. (2005): Occurrence of aquatic invertebrates of the wheatbelt region of Western Australia in relation to salinity. Hydrobiologia, 543:1–24.
- Soil Survey Staff. (2014): Keys to Soil Taxonomy (12th edition). USA Department of Agriculture. 359 p.
- WHO-World Health Organization. (2011): World Guidelines for drinking-water quality, Fourth edition, World Health Organization, 541 p.
- Zhu, C., and Anderson, G., (2002): Environmental Applications of Geochemical Modeling. Cambridge University Press. 284 p.