



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**EVALUACIÓN DE LA CARGA INTERNA DE FÓSFORO EN  
UN CUERPO DE AGUA Y PROPUESTA DE SU  
REGULACIÓN MEDIANTE INMOVILIZACIÓN EN  
SEDIMENTO**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**

PRESENTA:  
**M. en I. HENRI MÁRQUEZ PACHECO**

**TUTOR PRINCIPAL**  
DRA. ANNE M. HANSEN, FACULTAD DE INGENIERÍA

**COMITÉ TUTOR**  
DRA. BLANCA E. JIMÉNEZ CISNEROS, INSTITUTO DE INGENIERÍA  
DR. MARTÍN MERINO IBARRA, INST. DE CIENC. DEL MAR Y LIMNOLOGÍA  
DR. ALEJANDRO VARGAS CASILLAS, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D.F. AGOSTO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Secretario: Dr. Alejandro Vargas Casillas

Vocal 1: Dr. Martín Merino Ibarra

Vocal 2: Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre

Vocal 3: Dra. Anne M. Hansen

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA (IMTA)

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Anne M. Hansen

---

**FIRMA**



## **Agradecimientos**

A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM y a CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de doctorado en Ingeniería Ambiental.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (PMyDI) UNAM Campus Morelos, al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), al Instituto de Limnología Dr. Nowak y a Nigel Traill.

Al personal de la Gerencia Técnica del Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua (Conagua), en especial al Ing. Juan Manuel Martínez Jiménez y a la M. en I. Patricia Flores.

A mi director de tesis, Dra. Anne M. Hansen, por su paciencia, consejos y motivación, así como por la dirección de este trabajo.

A mis tutores, Dr. Martín Merino Ibarra, Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros, Dr. Alejandro Vargas Casillas cuyos comentarios y sugerencias sirvieron para enriquecer éste trabajo. Asimismo, a la Dra. Mariza Mazari Hiriart, Jorge L. de Victorica Almeida, Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre y Dra. Petia Mijaylova Nacheva por aceptar formar parte de los jurados de examen de candidatura y de grado.

A mis compañeros y amigos, Carlos E. Corzo, Luis C. Gonzales, Aturo Hernández, Pedro Navarro, Axel Falcón, Diana Navarro, Blanca Cartefño y Gonzalo Jayme por su apoyo y colaboración.

## **Dedicatoria**

Dedico esta tesis a las personas que dan luz a mi vida; por su paciencia, apoyo, motivación y comprensión, mi esposa: **Marcella Gastélum Salazar**, mis hijas: **Karime Nataly Márquez Gastélum y Glenda Arizbeth Márquez Gastélum**, mis padres: **Elidía Pacheco López y Ernesto Márquez Márquez** por el gran amor y apoyo que me han brindado en todos los proyectos que he emprendido en mi vida y a mi hermana **Erendida Márquez Pacheco y familia**.



---

**CONTENIDO**

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes y justificación .....	3
2.1. Mecanismos de liberación de P del sedimento .....	3
2.2. Evaluación de CIP en cuerpos de agua.....	5
2.3. Control de P en cuerpos de agua .....	7
2.4. Justificación.....	8
2.5. Hipótesis .....	9
2.6. Objetivo 9	
2.6.1. Objetivos específicos .....	9
2.6.2. Alcances .....	9
3. Área de estudio .....	11
3.1. Descripción del área de estudio .....	11
3.2. Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo.....	13
4. Metodología .....	15
4.1. Muestreo y análisis de agua y de sedimento .....	15
4.1.1. Análisis estadístico de correlación .....	17
4.1.2. Análisis de los resultados de CEP en la presa Valle de Bravo .....	19
4.2. Evaluación experimental de la liberación de P y extrapolación a las condiciones medidas en campo .....	19
4.2.1. Determinación del espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P....	22
4.2.2. Determinación de la CIP mediante extrapolación de los resultados a las condiciones medidas en campo .....	24
4.3. Balance de masa de P en la presa Valle de Bravo .....	24
4.3.1. Tasa de acumulación de sedimento.....	26
4.4. Análisis de la variación de P en el perfil de sedimento .....	27
4.5. Aplicación del modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración del saneamiento.....	28
5. Resultados y discusión.....	31
5.1. Parámetros medidos en campo.....	31
5.1.1. Caracterización del sedimento .....	37
5.1.2. Correlación de parámetros.....	38
5.1.3. Carga externa de P que recibe la presa Valle de Bravo .....	42

---

5.2. Experimento en laboratorio y extrapolación a las condiciones medidas en campo ...	44
5.2.1. Liberación de P desde el sedimento a la columna de agua en función de Eh	45
5.2.2. Espesor de sedimento donde se lleva cabo la liberación de P .....	48
5.2.3. Extrapolación de liberación de P a las condiciones de campo .....	49
5.3. CIP a partir de balance de masa de P .....	53
5.4. CIP obtenida con el análisis de la variación de las concentraciones de este nutriente en el perfil de sedimento .....	57
5.5. Validación de los resultados de CIP en la presa Valle de Bravo .....	59
5.6. Aplicación de modelo matemático para evaluar la cantidad de adsorbente y la duración del control de P en la presa Valle de Bravo.....	60
6. Conclusiones y recomendaciones .....	65
7. Referencias .....	67

### **Anexos**

Anexo 1. Resultados experimentales de liberación de hierro y fósforo en función de Eh..	77
Anexo 2. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo .....	81
Anexo 3. Carga interna de P determinada con balance de masa .....	91
Anexo 4. Modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración del saneamiento .....	95
Anexo 5. Fracciones de P en el perfil de sedimento .....	103
Anexo 6. Descripción del adsorbente de P y comparación con sulfato de aluminio .....	109
Anexo 7. Artículo en revista .....	115
Anexo 8. Artículo en revista .....	131
Anexo 9. Artículo de divulgación.....	145
Anexo 10. Resumen en congreso.....	151
Anexo 11. Resumen en congreso.....	157
Anexo 12. Resumen en congreso.....	161
Anexo 13. Resumen en extenso.....	167

---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.	Cuenca de la presa Valle de Bravo.....	12
Figura 2.	Sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo.....	16
Figura 3.	Diagrama de flujo del experimento de liberación de P en función de Eh en sedimento.....	20
Figura 4.	Esquema experimental de liberación de P en núcleos de sedimento.....	23
Figura 5.	Perfil de temperatura en función de la profundidad de la columna de agua. Sitio 7, profundidad ~35m.....	31
Figura 6.	Variación de temperatura del agua de fondo de la presa. Sitio 7, profundidad ~35m .....	32
Figura 7.	Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=13) de profundidad profunda (d>13m). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa.....	33
Figura 8.	Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad intermedia (d=3.5-13m). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa .....	33
Figura 9.	Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad somera (d<3.5m). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa.....	34
Figura 10.	Variación de la temperatura promedio en el agua de fondo y volumen del agua en la presa durante el periodo de estudio (Febrero 2010 a Octubre 2011). Se consideran todos los sitios de muestreo excepto los cercanos a los tributarios (n=18). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua en la presa.....	35
Figura 11.	Perfil de concentración de P-PO <sub>4</sub> en la columna de agua. Sitio 7, profundidad ~35m .....	36
Figura 12.	Concentración de Chla en la superficie del agua (0.5m). Periodo: abril a octubre del 2011.....	36
Figura 13.	Áreas de profundidad y ubicación de sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo. Número de sitios de muestreo, n igual a 7 para zonas someras (d<3.5m), 10 para zonas intermedias (d=3.5–13m) y 6 para zonas profundas (d>13m) ....	38
Figura 14.	Relación entre concentración promedio de P-PO <sub>4</sub> en agua de fondo y Eh promedio en sedimento de zonas intermedia y profunda.....	41

---

Figura 15. Relación entre concentración promedio de P-PO <sub>4</sub> en agua de fondo pH en sedimento de zonas intermedia y profunda .....	41
Figura 16. Relación entre concentración promedio de P-PO <sub>4</sub> en agua de superficie en todas los sitios de muestreo .....	42
Figura 17. Liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (s<3.5m, n=7), intermedia (i=3.5-13m, n=10) y profunda (p>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t <sub>equil</sub> =2d en cada valor de Eh.....	46
Figura 18. Liberación de Fe en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (d< 3.5m, n=7), intermedia (d=3.5-13m, n=10) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t <sub>equil</sub> =2d en cada valor de Eh.....	46
Figura 19. Liberación de Mn en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (s<3.5m, n=7), intermedia (i=3.5-13m, n=10) y profunda (p>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t <sub>equil</sub> =2d en cada valor de Eh.....	47
Figura 20. Generación de CO <sub>2</sub> por mineralización de MO. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (d< 3.5m, n=7) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7, t <sub>equil</sub> =2d en cada valor de Eh.....	47
Figura 21. Valores promedio de pH determinado en los experimentos de liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad somera (d<3.5m, n=7), intermedia (d=3.5-13m, n=10) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, t <sub>equil</sub> =2d en cada valor de Eh. ....	48
Figura 22. P liberado por unidad de área en función de la porosidad de sedimento. Los sedimentos corresponden a núcleos colectados en el sitio 4 (somera: d<3.5m), sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m). El espesor de sedimento incrementa 5 cm en cada punto experimental de derecha a izquierda. T=10.1±0.6 °C. Eh=-391±56 mV .....	49
Figura 23. Modelamiento de los datos experimentales de liberación de P en función de Eh, para obtener las ecuaciones que permiten determinar el flujo de P en función del Eh medido en campo.....	50
Figura 24. Ejemplo de la distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2011. El área de influencia para Eh por cada sitio de muestreo se estimó utilizando el <i>software</i> Surfer v.8 .....	52
Figura 25. Flujo de P (FP) estimado en función de las variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh). Determinadas durante el periodo (Abril 2010 - Octubre 2011). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua .....	53

---

Figura 26. Carga interna de P estimada por balance de masa (CIP-BM). Los datos se presentan en la Tabla 17 del anexo 3.....	54
Figura 27. Flujo de P (FP) estimado por variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh) y por balance de masa (FP-BM). (Periodo: abril de 2010 a octubre de 2011). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua .....	56
Figura 28. Diagrama Pourbaix del sistema Fe-H <sub>2</sub> O-S ; pFe = 6 y pS = 3.....	56
Figura 29. Variación de P total en el perfil de sedimento de la presa. Los sedimentos corresponden a núcleos colectados en el sitio 4 (somera: d<3.5m), sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m. Los números en el eje x indican espesor de la sección (en centímetros) .....	58
Figura 30. Variación del contenido de P por fracción en el perfil de sedimento. Promedio de núcleos de sedimento colectados en el sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m) .....	58
Figura 31. P liberado por fracción en el perfil de sedimento. Promedio de núcleos de sedimento colectados en el sitio 7 (profunda: d>13m) y sitio 21 (intermedia: d=3.5-13m).....	59
Figura 32. Promedio de carga interna de P determinada por balance de masa (CIP-BM=26.4 ± 4.9), Eh (CIP-Eh=24.2 ± 2.5) y por disminución de P en núcleos de sedimento (CIP-NS=23.5 ± 1.4).....	60
Figura 33. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 2 de junio, 2010 .....	83
Figura 34. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 20 de julio, 2010.....	83
Figura 35. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2010 .....	84
Figura 36. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 30 de septiembre, 2010) .....	84
Figura 37. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 10 de noviembre, 2010 .....	85
Figura 38. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 14 de diciembre, 2010.....	85
Figura 39. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de enero, 2011.....	86

---

Figura 40. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 2 de marzo, 2011 .....	86
Figura 41. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 6 de abril, 2011 .....	87
Figura 42. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 17 de mayo, 2011 .....	87
Figura 43. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 6 de julio, 2011 .....	88
Figura 44. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2011 .....	88
Figura 45. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 26 de octubre, 2011 .....	89

---

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1	Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo .....	13
Tabla 2	Muestreos realizados en 2010 y 2011 .....	15
Tabla 3.	Asimetría y curtosis de los parámetros medidos en agua y sedimento .....	17
Tabla 4.	Los cinco pasos en el procedimiento de extracción Psenner <i>et al.</i> (1984) y las fracciones correspondientes de P (PT = fósforo total; PRS = fósforo reactivo soluble; PNR = fósforo no reactivo) .....	27
Tabla 5	Parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo .....	29
Tabla 6	Caracterización de sedimento. Los resultados se presentan como promedio $\pm$ desviación estándar por área de profundidad en la presa; n = número de sitios de muestreo .....	37
Tabla 7	Correlación de los parámetros medidos en agua y en sedimento, en los 23 sitios durante todo el periodo de muestreo. Análisis estadístico de correlación de Spearman. Valores en negrita indican qué parámetros tienen un nivel de significancia $p < 0.05\%$ .....	40
Tabla 8	Concentración promedio de P en muestras de agua del río Amanalco y de la presa Valle de Bravo .....	43
Tabla 9	Carga externa de P (CEP) calculada en base a los inventarios de fuentes para 1987 y 2010.....	44
Tabla 10.	Áreas con diferentes valores de Eh durante los eventos de muestreo ( $\text{km}^2$ ). Las áreas fueron calculadas con un intervalo de 10 mV y son presentadas aquí en intervalos de 50 mV.....	51
Tabla 11	Flujo de P (FP) por evento de muestreo .....	55
Tabla 12	Valores de parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo .....	61
Tabla 13.	Distribución de adsorbente en las capas de sedimento. Adsorbente aplicado: 100% para $P_{pd}$ y 115% para $P_{pd}$ que se acumula en los siguientes años, $x=5.5$ cm .....	62
Tabla 14.	Cantidades de adsorbente para regular P en agua y en sedimento de la presa Valle de Bravo .....	63

---

---

Tabla 15.	Liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad somera ( $d < 3.5\text{m}$ , $n=7$ ), intermedia ( $d=3.5-13\text{m}$ , $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ , $n=6$ ). $[\text{Sed}] = 125\text{ g/L}$ , $T = 24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4-7$ , $t_{\text{equil}} = 2\text{d}$ en cada valor de Eh.....	79
Tabla 16.	Liberación de Fe en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera ( $d < 3.5\text{m}$ , $n=7$ ), intermedia ( $d=3.5-13\text{m}$ , $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ , $n=6$ ). $[\text{Sed}] = 125\text{ g/L}$ , $T = 24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 4-7$ , $t_{\text{equil}} = 2\text{d}$ en cada valor de Eh.....	79
Tabla 17.	Carga interna de P estimada con balance de masa para cada periodo de muestreo. CE=base de datos de Villanueva-Beltrán (2011). Biomasa extraída=1 909 t/año de lirio acuático en base seca y 20 t/año de peces en peso seco. Contenido de P=lirio acuático 0.45% en peso seco (Olvera-Viascán 1988) y peces 1.5% en peso seco (Sterner y George 2000). $[\text{P}]$ en agua de lluvia=0.017 mg/L de P (Sawyer et al. 1994). $P_{\text{sed}} = 67.3 \pm 4\text{ t/año}$ .....	93
Tabla 18.	Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 4, profundidad (d) somera ( $d < 3.5\text{m}$ ) .....	105
Tabla 19.	Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 21, profundidad (d) intermedia ( $d=3.5-13\text{m}$ ) .....	106
Tabla 20.	Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 7, profundidad (d) profunda ( $d > 13\text{m}$ ) .....	107
Tabla 21.	Comparación de Phoslock® y de Sulfato de Aluminio .....	112

---

Al	Aluminio
BM	Balance de masas
BMP	Balance de masa de fósforo
Ca	Calcio
CCVB-A	Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco
CEP	Carga externa de fósforo
CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente
Chla	Clorofila a
CIP	Carga interna de fósforo
CIP-Eh	Carga interna de fósforo en función del potencial redox en sedimento
CIP-BM	Carga interna de fósforo por balance de masas
CIP-NS	Carga interna de fósforo mediante el análisis de la variación de fósforo en el perfil de sedimento
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
Eh	Potencial redox
EM	Estado mesotrófico
Fe	Hierro
Mn	Manganeso
MO	Materia orgánica
N	Nitrógeno
OD	Oxígeno disuelto
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
P	Fósforo



**Abstract**

Water bodies' sediment acts both as a sink and a source of phosphorus (P) to the water column. P accumulation in the sediment and P release into the water is known as internal load (IL), and is the result of different physical, chemical and biological factors. The P is associated with organic matter (OM) and the minerals in the sediment and its release to water can be explained by processes of desorption of this nutrient from sediment, due to redox reactions, OM mineralization and diffusion to the water column. Under oxidized conditions (or oxidizing conditions), iron (Fe) and manganese (Mn) are present in forms of oxides (FeOOH and MnO<sub>2</sub>) for which the P has a high affinity. Under reduced conditions, these Fe and Mn oxides are reduced and will solubilize (reductive dissolution), releasing the P to the aqueous phase. Several studies have evaluated the release of P under oxidized and reduced conditions in sediment cores and have highlighted the increased release of P under reduced conditions; this related to the interaction between the adsorbed P and the reduction of Fe and Mn. With the objective of determining the internal P load (IPL) in the reservoir Valle de Bravo, in this thesis was determined the release of P as a function of changes in redox potential (Eh) to understand the implications of variations in Eh in the sediment with respect to the IPL. Thus was obtained a IPL-Eh of this nutrient of  $24.2 \pm 2.5$  t/year with an average flow of  $3.9 \pm 0.4$  mg/m<sup>2</sup>·d. This value was validated through field research and information of the external P load of P (EPL), which is the load of the watershed. Therefore, during 18 months (from April 2010 to October 2011) a monitoring program of nine parameters in water at different depths and Eh and pH on sediment was performed in 23 stations; the sampling frequency was approximately every six weeks. The results indicate an inverse correlation between Eh measured in the sediment and the P and P-PO<sub>4</sub> concentrations measured in the water bottom. With the information obtained, the mass balance of P (MBP) for the reservoir was performed, and the IPL-MB was determined by difference between inputs (EPL and atmospheric precipitation) and outputs (sedimentation, removal of water and biomass) of P. This difference resulted in a IPL-MB of  $26.4 \pm 4.9$  t/year with an average flow of  $4.3 \pm 0.8$  mg/m<sup>2</sup>·d. Also, sediment cores (SC) were obtained from different areas of the reservoir, and using isotopic techniques,

---

sedimentation rate and historical P concentration in the sediment profile was determined. This analysis resulted in a IPL-SC of  $23.5 \pm 1.4$  t/year with an average flow of  $3.8 \pm 0.1$  mg/m<sup>2</sup>-d. The results of IPL are comparable, since the average values are within the standard deviation of IPL-MB. Here was analyzed in more detail the IPL-Eh and IPL-MB, this time sampling period. It was observed that IPL mainly occurs during the period from May to August when there is stratification of the water, with a higher IPL-MB. This occurs because, under reduced conditions pH measured in field is slightly more alkaline to that measured in the experiment of release, so it is released more P by the exchange between the P-PO<sub>4</sub>, which is linked to Fe oxides and Al with the ion OH. It was also noted that when water mixing and the consequent oxidation start, IPL-MB tends to decrease, reaching negative and less than the IPL-Eh. This is because the pH measured in field is around eight and an Eh of approximately 300 mV, so that these conditions form Fe(OH)<sub>3</sub>, which precipitates the dissolved P. To regulate the IPL at the reservoir was developed a mathematical model that considers the EPL, the rate of accumulation of P in sediment, the concentration of P in the water and the P that is released from the sediment. We analyzed two scenarios, one with the current EPL and other, considering the reduction of EPL to maintain the concentration of P in state mesotrophic. The results of the application of this model to the reservoir, suggests that under the current conditions of EPL, is required to make periodic applications of adsorbent in water and sediment for regulating P concentration. However, if the EPL is reduced by 36%, it can reach and maintain the concentration of P in the interval that classifies the water in state mesotrophic, then still need to control only the IPL. The developed model enables to plan remedial actions of water bodies through application of adsorbents of P.

**Key words:** Sediment, Redox potential, Phosphorus release, Phosphorous adsorbent

## Resumen

El sedimento de cuerpos de agua actúa tanto como sumidero y como fuente de fósforo (P) a la columna de agua. La acumulación de P en el sedimento y su liberación al agua, conocido como carga interna (CI), es consecuencia de diversos factores físicos, químicos y biológicos. El P se encuentra asociado a la materia orgánica (MO) y a los minerales en el sedimento y su liberación al agua puede explicarse mediante procesos de desorción de este nutriente a partir del sedimento, debido a las reacciones redox, a la mineralización de MO y la difusión a la columna de agua. Bajo condiciones oxidadas (o condiciones oxidantes), el hierro (Fe) y el manganeso (Mn) se encuentran en formas de óxidos (FeOOH y MnO<sub>2</sub>) por los que el P posee una alta afinidad. Bajo condiciones reducidas, estos óxidos de Fe y Mn se reducen y se solubilizan (disolución reductiva), liberando el P a la fase acuosa. Varios estudios han evaluado la liberación de P bajo condiciones oxidadas y reducidas en núcleos de sedimento y han resaltado la mayor liberación de P bajo condiciones reducidas, relacionado esto con la interacción entre el P adsorbido y la reducción de Fe y Mn. Con el objetivo de determinar la CI de P (CIP) en la presa Valle de Bravo, en esta tesis se determinó la liberación de P en función de variaciones en potencial redox (Eh) para entender las implicaciones de las variaciones de Eh en el sedimento con respecto a la CIP. Así, se obtuvo una CIP-Eh de este nutriente de  $24.2 \pm 2.5$  t/año con un flujo promedio de  $3.9 \pm 0.4$  mg/m<sup>2</sup>-d en el periodo de estratificación de la columna de agua. Este valor fue validado mediante investigación de campo e información de la carga externa de P (CEP), que es la carga proveniente de la cuenca hidrológica. Para ello, durante 18 meses (de abril 2010 a octubre 2011) se realizó un programa de monitoreo de nueve parámetros en el agua a diferente profundidad y de Eh y pH en sedimento, en 23 sitios; la frecuencia de muestreo fue aproximadamente cada seis semanas. Los resultados indican una correlación inversa entre los Eh medidos en el sedimento y las concentraciones de P y de P-PO<sub>4</sub> medidas en el agua de fondo. Con la información obtenida, se realizó el balance de masas de P (BMP) para el cuerpo de agua, y se determinó la CIP-BM por diferencia entre las entradas (CEP y precipitación atmosférica) y las salidas (sedimentación, extracción de agua y biomasa) de P. Esta diferencia resultó en una

---

CIP-BM de  $26.4 \pm 4.9$  t/año con un flujo promedio de  $4.3 \pm 0.8$  mg/m<sup>2</sup>. Asimismo, se obtuvieron núcleos de sedimento (NS) de diferentes zonas del cuerpo de agua y, mediante técnicas isotópicas, se determinó la velocidad de sedimentación y la concentración histórica de P, en el perfil de sedimento. Este análisis resultó en una CIP-NS de  $23.5 \pm 1.4$  t/año con un flujo promedio de  $3.8 \pm 0.1$  mg/m<sup>2</sup>-d. Los resultados de CIP son comparables, ya que los valores promedio están dentro de la desviación estándar de CIP-BM. A continuación se analizó con mayor detalle la CIP-Eh y CIP-BM, esta vez por periodo de muestreo. Se observó que la CIP principalmente ocurre durante el periodo de mayo a agosto cuando existe estratificación, siendo mayor la CIP-BM. Esto se debe a que, bajo condiciones reducidas el pH medido en campo es ligeramente más alcalino que el medido en el experimento de liberación, por lo que se libera más P por el intercambio entre el P-PO<sub>4</sub>, que se encuentra ligado a óxidos de Fe y de Al con iones de OH<sup>-</sup>. También se observó que cuando inicia la mezcla del agua, y la consecuente oxidación, la CIP-BM tiende a disminuir, llegando a ser negativa y menor que la CIP-Eh. Esto se debe a que el pH medido en campo es alrededor de ocho y un Eh de aproximadamente 300 mV, por lo que a estas condiciones se forma Fe(OH)<sub>3</sub>, el cual precipita el P disuelto. Para regular la CIP en la presa se desarrolló un modelo matemático que considera la CEP, la tasa de acumulación de P en sedimento, la concentración de P en el agua y el P que se libera del sedimento. Se analizaron dos diferentes escenarios, uno con la CEP actual y otro, considerando la reducción de CEP necesaria para mantener la concentración de P en estado mesotrófico. Los resultados de aplicación de este modelo al cuerpo de agua, sugiere que bajo las condiciones actuales de CEP, se requiere realizar aplicaciones periódicas de adsorbente en agua y sedimento para regular la concentración de P. Sin embargo, si la CEP se reduce en 36%, se puede alcanzar y mantener la concentración de P en el intervalo que clasifica al agua en estado mesotrófico, siendo entonces necesario controlar solo la CIP. El modelo desarrollado permite planificar acciones de remediación de cuerpos de agua mediante aplicación de adsorbentes de P.

**Palabras claves:** Sedimento, Potencial redox, Liberación de fósforo, Adsorbente de fósforo

---

## 1. Introducción

El enriquecimiento de nutrientes, principalmente de nitrógeno (N) y fósforo (P), es uno de los problemas de contaminación más importantes en cuerpos de agua. Ocasiona el incremento de la productividad primaria, el florecimiento de algas, la disminución de oxígeno disuelto (OD) y cambios biológicos no deseados (CEPIS 1996). El aporte de estos nutrientes al cuerpo de agua provienen de fuentes externas determinándose como carga externa (CE) y de carga interna (CI). La CE incluye fuentes puntuales como las descargas de aguas residuales y fuentes difusas como los escurrimientos urbanos, agrícolas, pecuarios y de otros usos de suelo. La CI se produce cuando los nutrientes asociados a minerales o materia orgánica (MO) en el sedimento son liberados, quedando estos disponibles para el crecimiento de algas y bacterias (Søndergaard 2007). A diferencia del P, el N presenta entradas y salidas hacia la atmósfera. Estos procesos involucran la transferencia de N molecular de la atmósfera a través de fijación por microorganismos y su regreso a la atmósfera por desnitrificación (Welch 1980). Por ello, en la mayoría de los casos el P es el nutriente limitante para el crecimiento del fitoplancton (Salas y Martino 2001) y es el nutriente que se puede regular en los cuerpos de agua (Cooke *et al.* 2005).

El P en el sedimento se encuentra ligado a compuestos orgánicos e inorgánicos, y se libera a la columna de agua por procesos de desorción y disolución de P adsorbido a material inorgánico a través de reacciones químicas de óxido-reducción (condiciones anóxicas) y degradación de MO (condiciones oxidadas) (Gächter y Müller 2003; Holmes 2004; Chowdhury y Bakri 2006).

La degradación de MO en el sedimento depende de la presencia de receptores de electrones, principalmente de OD en el agua intersticial, pero cuando este oxígeno se agota, la MO se oxida secuencialmente por nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), óxido de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) o sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Heggie *et al.* 2008), generando así cambios de potencial redox (Eh) en el sedimento. Estos cambios influyen sobre la unión química de P como ha sido descrito por Holmes (2004), Miao *et al.* (2006a) y Perrone *et al.* (2008). Bajo condiciones oxidadas, el hierro (Fe) y el manganeso (Mn) se encuentran en forma de óxidos ( $\text{FeOOH}$  y  $\text{MnO}_2$ ), muy poco solubles, por los que

---

el P posee alta afinidad. Por el contrario, bajo condiciones reducidas, estos óxidos de Fe y Mn se reducen y solubilizan (disolución reductiva), encontrándose como iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , lo que provoca que el P sea liberado a la fase acuosa al disolverse la fase sólida con las que está asociado.

La influencia de las interacciones de Fe-P en la capacidad de retención y/o liberación de P en sedimento representa un problema de gestión, donde la CI de P (CIP) puede originar problemas de eutroficación y dificultar la recuperación de cuerpos de agua eutróficos (Xu *et al.* 2012). De acuerdo con Rasmussen y Ceballos (2009), aún después de la reducción de la CE de P (CEP) en cuerpos de agua, pueden continuar los florecimientos de algas, siendo la CIP el principal mecanismo que aporta P. Por lo tanto, la evaluación y regulación de la CIP de los sedimentos en cuerpos de agua eutróficos es de suma importancia para su restauración (Wang *et al.* 2013a).

## 2. Antecedentes y justificación

En este capítulo se describen los antecedentes sobre los mecanismos de liberación de P del sedimento, así como, los métodos de evaluación de CIP y su control en cuerpos de agua.

### 2.1. Mecanismos de liberación de P del sedimento

La liberación de P del sedimento se da por diferentes mecanismos, que pueden ser influenciados por factores, biológicos (procesos de mineralización), químicos (condiciones redox, pH, P asociado a minerales y disponibilidad de nitratos) y físicos (difusión, resuspensión de sedimento y mezcla) (Søndergaard 2007).

Las bacterias son de importancia en la liberación del P. La liberación desde células vivas, como resultado de cambios en las condiciones ambientales puede ser una fuente de liberación de P. Se ha demostrado que bacterias capaces de acumular P en la forma de polifosfato (poli-P) bajo condiciones oxidadas pueden liberar este nutriente bajo estrés, al cambiar las condiciones del medio a condiciones reducidas (Hupfer *et al.* 2007). Asimismo, ciertas bacterias y hongos producen enzimas tipo cinasa de gran importancia en el ciclo del P inorgánico porque participan en el proceso del P. La actividad bacteriana acelera la oxidación de MO y la reducción de aceptores de electrones, tales como OD,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Heggie *et al.* 2008) generando una disminución de Eh.

La descomposición de algas en la interfase agua-sedimento causa una disminución rápida de OD y un aumento significativo en la concentración de  $\text{NH}_4$  y  $\text{PO}_4$ , afectando el ciclo del P (Zhu *et al.* 2013a). Se ha encontrado que en la degradación de MO la tasa metabólica de las bacterias aumenta con el incremento de temperatura en el sedimento, generándose un efecto directo sobre la liberación de P (Solim y Wanganeo 2009). De acuerdo con Hupfer y Lewandowski (2008) la liberación del P unido a Fe y a MO está controlada por la temperatura, ya que la tasa de mineralización de MO aumenta con incrementos de temperatura, y este aumento de

mineralización disminuye a su vez la cantidad de OD reduciendo con ello los hidróxidos de Fe donde se encuentra unido el P en el sedimento.

Por otra parte, el pH es un parámetro que es afectado por la degradación de MO en sedimento y por la actividad fotosintética en el agua. Este parámetro puede intervenir en la forma como el P se une a los componentes del sedimento y con ello en el potencial de liberación de P (Solim y Wanganeo 2009). Bajo condiciones neutras y ácidas los microorganismos son capaces de utilizar  $Fe^{3+}$  como aceptor de electrones e inducir la liberación de P (Huang *et al.* 2008), mientras que, en condiciones alcalinas aumenta la liberación de P por el intercambio entre el  $PO_4$ , que se encuentra ligado a óxidos de Fe y de Al con iones de  $OH^-$ .

Los resultados de un estudio sobre los mecanismos que controlan la retención y/o liberación de P en el sedimento de un lago ácido (pH = 2.0 – 3.0) indican que el factor que controla la liberación de P en sedimento del lago es la disponibilidad de la MO, Fe y Al, que se encuentran en concentraciones muy altas debido al bajo pH (pH < 3.0) en el sedimento (Temporetti *et al.* 2013). Los sedimentos con alto contenido de Fe, Al y material de arcilla tienen una mayor capacidad de adsorción de P, por lo que representan una fuente potencial de P en condiciones reducidas (Łukawska-Matuszewska *et al.* 2013).

De acuerdo con Qing-Man *et al.* (2007) la influencia de Eh sobre las concentraciones de P en agua intersticial de sedimento de un lago contaminado por descargas de agua residual, muestra que el aumento de Eh de -400 a 200 mV disminuye la concentración de P- $PO_4$  y P total en el agua intersticial. Este aumento de Eh causa que el P en sedimento se adsorba en minerales de Al, Fe y/o Ca por lo que, se deduce que el Eh en sedimento no solo afecta el P unido a óxidos de Fe, sino también al P unido a estos minerales (Qing-Man *et al.* 2007). Cuando se presenta una oxidación de MO en sedimento disminuye el pH como resultado de una liberación de protones y del  $CO_2$  producido, favoreciendo la disolución de los minerales de Al y de apatita.

## 2.2. Evaluación de CIP en cuerpos de agua

A partir de los años 70 se empezaron a desarrollar modelos de BM para predecir la concentración de P en los cuerpos de agua. En estos modelos la concentración media de P total se calculaba como la cantidad que entraba, dividida por el volumen de agua que entraba y disminuido por una retención que representa la proporción de P que se pierde al sedimento. Sin embargo, al aplicar estos modelos en cuerpos de agua con condiciones reducidas en el hipolimnio, la retención de P era sobreestimada dada una liberación de este nutriente bajo estas condiciones reducidas.

A partir de ahí, Nürnberg (1984) presentó dos modelos para predecir la CIP en cuerpos de agua con condiciones reducidas en el hipolimnio. El primero determina la CIP como la diferencia entre el P retenido calculado en el sedimento y el P retenido estimado por la retención de P en cuerpos de agua con hipolimnio reducido (Ec. 1). El segundo modelo estima la CIP como el producto de una tasa promedio de liberación de P del sedimento por el área superficial del sedimento reducido y el período que duran las condiciones reducidas del sedimento en el cuerpo de agua (Ec. 2).

$$CIP = -CEP (R_{obs} - R_{pred}) \quad \text{Ec. 1}$$

$$CIP = A_R \cdot t_R \cdot P_{lib} / A \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$CIP$  = carga interna de P ( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{año}$ )

$CEP$  = carga externa de P ( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{año}$ )

$R_{obs}$  = retención de P calculada como  $(1 - P_{salida})/P_{entrada}$

$R_{pred}$  = retención de P pronosticada en el cuerpo de agua con  $15/(18+q_s)$ . Los valores de 15 y 18 son parámetros que se optimizaron modelando 54 lagos con condiciones reducidas (Nürnberg 1984)

$A_R$  = área reducida de sedimento ( $\text{m}^2$ )

$t_R$  = tiempo que dura el sedimento reducido (días)

$P_{lib}$  = tasa promedio de liberación de P ( $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{día}$ )  
 $A$  = área del sedimento ( $\text{m}^2$ )

De acuerdo a Nürnberg (2009) la CIP en lagos estratificados es predecible por un factor de anoxia (una medida del área de superficie de sedimento reducido, integrada en el espacio y el tiempo) y la velocidad de liberación de P en el área. La aplicación de esta metodología para predecir CIP muestra que las estimaciones promedio anual son similares a resultados obtenidos a través de un balance de masas y con un monitoreo de las concentraciones de P (Nürnberg et al. 2012; Steinman et al. 2009).

Actualmente, varios investigadores (Marie *et al.* 2014; Zhu *et al.* 2013b) utilizan el procedimiento de fraccionamiento de P, el cual fue desarrollado para estudiar la química de suelos. El objetivo de utilizar este procedimiento es de caracterizar los sedimentos y determinar las fracciones de P que son potencialmente disponibles a liberar ( $P_{pd}$ ), como P asociado a hidróxidos de Fe/Mn y óxidos de Fe/Al, P unido a Ca y P incorporado en la MO. Los sedimentos que tienen una mayor proporción de Fe/Mn y Fe/Al se espera que sean altamente reactivos a los cambios de OD y de pH. Los sedimentos que están dominados en su mayor proporción por uniones débiles y MO se espera que sean más sensibles a la temperatura y a la actividad microbiana y en menor medida a los cambios de pH o de OD. Así, el análisis de las fracciones de P en sedimento es una herramienta que permite pronosticar el P potencialmente disponible a liberar bajo ciertos mecanismos que se pueden presentar en el sedimento.

En general la CIP puede calcularse de diferentes maneras independientes como (1) monitoreo de las concentraciones de P en el hipolimnio, (2) análisis de entradas y salidas de P, tales como afluentes, eliminación por biomasa y la exportación a través de salida, y (3) análisis de la composición del sedimento y la concentración de P en el cuerpo de agua. Sin embargo, Nürnberg et al. (2012) sugiere que para cuerpos de agua estratificados, el mejor método para estimar la CIP, es aplicando el factor de anoxia y la velocidad de liberación de P en el área que presenta las condiciones de anoxia.

### 2.3. Control de P en cuerpos de agua

Dado que el P es por lo general el principal factor que limita la producción primaria en cuerpos de agua (Salas y Martino 2001), a menudo se hacen intentos para disminuir la CEP. Sin embargo reduciendo la CEP, el control de la biomasa puede ser retrasado por la CIP (Xu et al. 2012; Rasmussen y Ceballos 2009). Por lo tanto, la regulación de la CIP es de importancia para disminuir las concentraciones de P en cuerpos de agua y alcanzar el estado mesotrófico y así lograr la restauración de cuerpos de agua eutróficos (Wang et al. 2013a).

Existen diferentes técnicas que remueven e inactivan P dentro de cuerpos de agua (Cooke *et al.* 2005). Estas técnicas incluyen dragado de sedimentos, aireación y/o mezcla de la columna de agua (Spears *et al.* 2013), coagulación y sedimentación de P con sales de Al, Fe o Ca (Reitzel *et al.* 2006) y eliminación de P en agua e inmovilización en el sedimento con adsorbentes unidos electrostáticamente a arcillas, los cuales reaccionan con los  $PO_4$  en la columna de agua o en el agua intersticial del sedimento y forman compuestos estables, incluso en condiciones reducidas (Eh negativo) y con cambios naturales de pH (Meis *et al.* 2012, 2013; Spears *et al.* 2013; Wang *et al.* 2013a, 2013b). Esta técnica de inmovilización en sedimento, ha ganado la atención por parte de muchos investigadores y se considera como un método prometedor para el control de la CIP en los cuerpos de agua (Reitzel *et al.* 2013; Spears *et al.* 2013; Meis *et al.* 2012, 2013; Liu *et al.* 2012; Gibbs *et al.* 2011; Afsar y Groves 2009; Spears y May 2009).

En los últimos años, han sido investigados algunos adsorbentes para control de la CIP en cuerpos de agua. Entre ellos se encuentra Phoslock<sup>®</sup> que es conformado por arcilla de bentonita modificada con lantano, y alumbre (sulfato de aluminio) (Gibbs et al. 2011; Meis et al. 2012, 2013). Se ha encontrado que Phoslock<sup>®</sup> adsorbe ortofosfato y forma un mineral altamente estable ( $LaPO_4 \cdot nH_2O$ ) en el rango de pH de 4 a 11, siendo el óptimo de 6 a 9. El sulfato de aluminio actúa a pH entre 6 y 8, produciendo un floculante precipitado gelatinoso de  $Al(OH)_3$ , que es químicamente estable, incluso bajo condiciones de anoxia durante la estratificación de la columna de agua. Sin embargo, el uso de alumbre no es apropiado cuando se presenta alta

---

alcalinidad o pH menor a 6 debido a su potencial solubilidad en el agua y toxicidad del Al (Wang et al. 2013c).

A nivel internacional, las estrategias para reducir la CIP en cuerpos de agua eutróficos incluyen el recubrimiento del sedimentos utilizando calcita (Berg et al. 2004), minerales de arcilla modificados (Robb et al. 2003) y la escoria de hierro (Yamada et al. 1987). Otros productos naturales que han sido probados por su capacidad de fijación de P-incluyen alofano (Yuan y Wu 2007) y un producto modificado de zeolita (nombrado Aqual-PTM), diseñado específicamente para controlar la CIP (Gibbs y Özkundakci 2010).

Para alcanzar los objetivos de rehabilitación en un cuerpo de agua se requiere una selección adecuada de la metodología para el control de P y una planeación del saneamiento que permita determinar el tiempo que dura el control de este nutriente. Schauer *et al.* (2003) desarrollaron una herramienta que describe el efecto del control de la CEP y CIP sobre la concentración de P en un cuerpo de agua. De acuerdo a esta herramienta, sin un control de CEP es necesario un control continuo de CIP; por el contrario, cuando se controla la CEP puede ser necesario controlar la CIP solo una vez. Resulta entonces importante el desarrollo de modelos que permitan calcular la duración del efecto del saneamiento de P en agua y sedimento, considerando CEP, CIP, sedimentación de P y concentración de P en la columna de agua.

#### **2.4. Justificación**

No obstante que los sedimentos actúan como sumideros para el P, estos actúan también como fuentes significativas de P durante algunos periodos en el año. Las reacciones químicas de óxido-reducción de Fe y Mn en la interfase agua-sedimento, determinan que el sedimento actúe como sumidero o como fuente de P, independientemente de si se trata de un lago estratificado o no estratificado. Otros procesos que liberan P en sedimento, tales como la degradación de MO y/o bioturbación, no han demostrado ser tan significativos como el proceso de liberación causado por el efecto de óxido-reducción de Fe y Mn. En esta tesis se propone

---

demostrar que la CIP en un cuerpo de agua puede ser pronosticada con base en las variaciones espacial y temporal de Eh en sedimento; asimismo, se desarrolla y aplica un modelo que determina la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

### **2.5. Hipótesis**

- Las concentraciones de P-PO<sub>4</sub> en agua de fondo de un cuerpo de agua son inversamente proporcionales al Eh en el sedimento.
- El conocimiento de las variaciones espacial y temporal de Eh en sedimento, permite evaluar la CIP en el cuerpo de agua.
- Mediante conocimiento de las CEP y CIP en el cuerpo de agua se puede determinar la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

### **2.6. Objetivo**

Evaluar la CIP en un cuerpo de agua y determinar la cantidad de adsorbente y frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

#### **2.6.1. Objetivos específicos**

- Evaluar la tasa de liberación de P del sedimento por variaciones en Eh.
- Determinar las variaciones espaciales y temporales de Eh en el sedimento del cuerpo de agua.
- Determinar la CIP en el cuerpo de agua y validarla con mediciones en campo.
- Determinar la cantidad de adsorbente y la frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico.

#### **2.6.2. Alcances**

- Estimación de la tasa de liberación de P en función de Eh en el sedimento de un cuerpo de agua.

- Determinación y validación de la CIP en un cuerpo de agua.
- Aplicación de un modelo matemático que determine la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación necesarias para alcanzar y mantener el estado mesotrófico en el cuerpo de agua.

### 3. Área de estudio

En este apartado se presenta la descripción general de la zona de estudio, incluyendo las características físicas e hidrológicas de la cuenca de la presa Valle de Bravo, así como los estudios de cargas de nutrientes al embalse.

#### 3.1. Descripción del área de estudio

La presa Valle de Bravo se encuentra en el Estado de México entre los meridianos 19°21'30" de latitud Norte y 100°11'00" de longitud Oeste, en la orilla de la cabecera municipal de Valle de Bravo, a una altitud de 1 830 msnm. Cuenta con un área superficial de aproximadamente 1 680 ha, un volumen promedio de 328 Mm<sup>3</sup> y una profundidad media de 19.5 m y máxima de 36 m cerca de la cortina al noroeste del embalse (Márquez-Pacheco *et al.* 2013). La presa se clasifica como un lago monomíctico cálido con un periodo de estratificación térmica de marzo a septiembre. Es la presa más grande y relevante del sistema Cutzamala, y aporta en promedio 6 m<sup>3</sup>/s de agua, que corresponde al 38% del total del sistema (CONAGUA 2012).

La presa recibe aportaciones de seis tributarios: los ríos Amanalco, Molino y Tizates, los arroyos Santa Mónica, González y El Carrizal (Figura 1). La cuenca de la presa Valle de Bravo forma parte del Eje Neovolcánico Transversal el cual se caracteriza por una gran masa de rocas volcánicas de todos los tipos, acumulada en varios y sucesivos episodios volcánicos (CCVB-A 2013). En la cuenca dominan los suelos de origen volcánico ya que 74% de la superficie total de la cuenca está cubierta por cenizas volcánicas (andosoles). Dada la ubicación de la cuenca se presentan importantes desniveles altitudinales, que van desde los 1 100 metros hasta los 3 730 metros sobre el nivel del mar, lo que representa 2 630 metros de diferencia, integrando un relieve abrupto con pequeñas áreas de planicie, presentándose, en la mayor parte de la cuenca, cerros, mesas y laderas abruptas. En términos generales, la cuenca de la presa Valle de Bravo tiene una pendiente media de 16%, ésta corresponde a una zona de terrenos accidentados (67% de la superficie total de la cuenca de la presa Valle de Bravo).

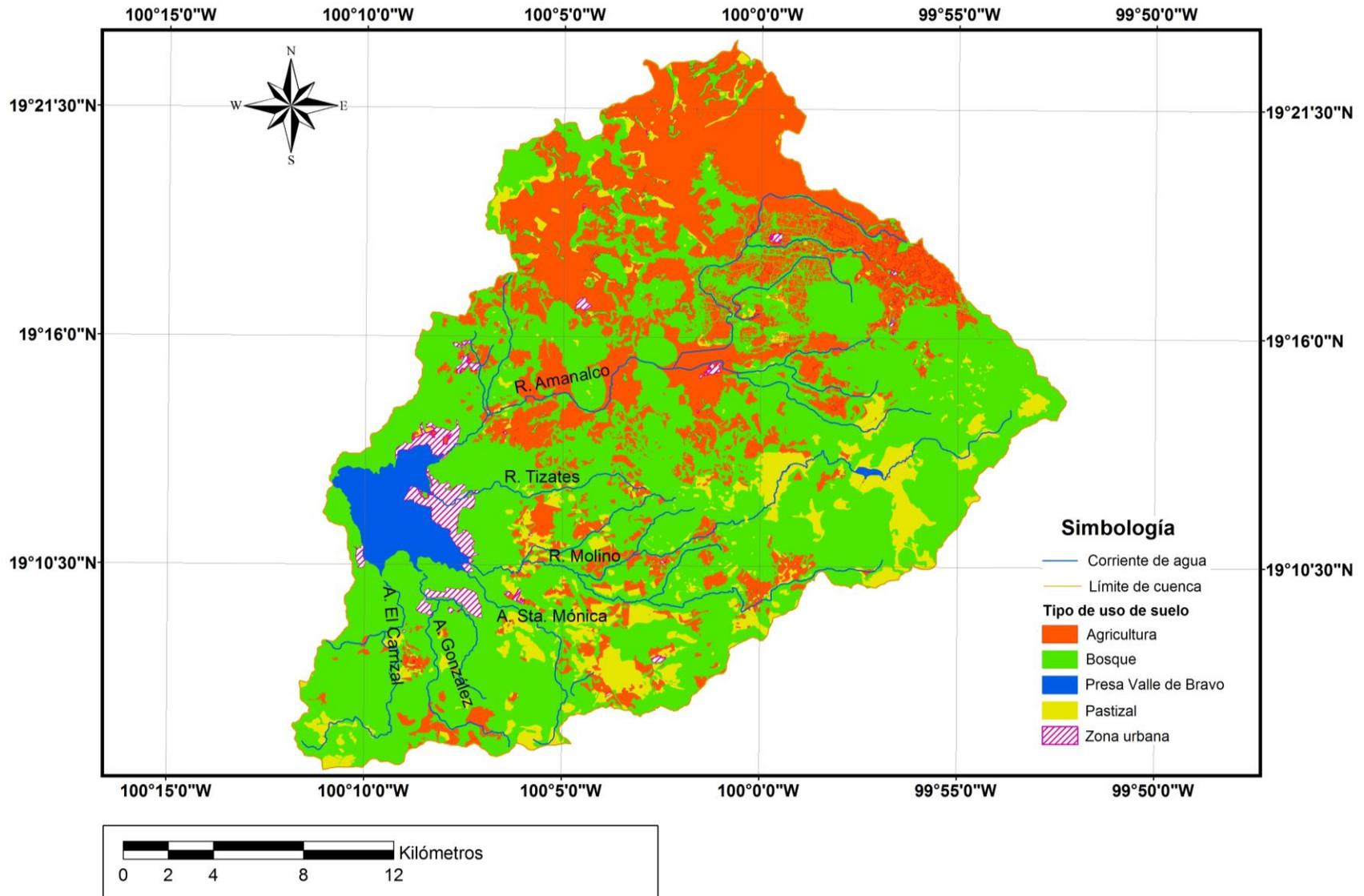


Figura 1. Cuenca de la presa Valle de Bravo

### 3.2. Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo

Para garantizar la sustentabilidad de la presa como fuente de abastecimiento, se realizaron estudios para estimar las aportaciones de nutrientes (Tabla 1) y definir las acciones más adecuadas que mejoren la calidad del agua en la presa. Durante el año de 1987 Olvera-Viascán (1992) realizó mediciones mensuales de gasto y concentración de nutrientes en ríos y descargas de agua residual y estimó una CE de 46.8 t/año de P y 277.4 t/año de N. Por otro lado, Ramírez-Zierold *et al.* (2010) realizó mediciones de gasto y concentración de nutrientes cada 28 d, de enero de 2002 a octubre de 2005, y estimó una CE de 120.8 t/año de P y 591.8 t/año de N. Como se puede observar ocurrió un aumento de 158% de CE para P y de 113% para N. Sin embargo, en el 2010, Villanueva-Beltrán (2011) estimó una CE de 65.5 t/año de P y 245.3 t/año de N, con base en inventarios de fuentes puntuales y fuentes difusas de P y N, el volumen de escurrimiento y las concentraciones de estos nutrientes de acuerdo al origen de la descarga.

Tabla 1 Carga de nutrientes en la presa Valle de Bravo

Autores	Método	Periodo de estudio	CEP (t/año)	CIP (t/año)
Olvera-Viascán (1992)	Mediciones mensuales de gasto y concentración de nutrientes en afluentes	Febrero-noviembre, 1987	P 46.8 N 277.4	P -3.5 N -31.1
Ramírez-Zierold <i>et al.</i> (2010)	Mediciones de gasto y concentración de nutrientes cada 28 días en afluentes	Enero, 2002-agosto, 2005	P 120.8 N 591.8	P -102.3 N -258.4
Villanueva-Beltrán (2011)	Inventario de fuentes y por escurrimientos	2010	P 65.5 N 245.3	-

El signo (-) significa sedimentación de P

De igual forma se ha evaluado la CIP y N en la presa Valle de Bravo a través de BM y concentraciones medidas en los afluentes y efluente de la presa. Olvera-Viascán (1992) reportó una CI de nutrientes de -3.5 t/año de P y -31.1 t/año de N mientras que, Ramírez-Zierold *et al.* (2010) reportaron -102.3 t/año de P y -258.4 t/año de N.

Es decir, hay una acumulación de estos nutrientes en el sedimento. Sin embargo, este valor solo se atribuye a una sedimentación neta, sin considerar los procesos de intercambio que ocurren en la interfase agua-sedimento, principalmente bajo condiciones reducidas.

## 4. Metodología

En este capítulo se describen los métodos experimentales desarrollados para probar las hipótesis de esta tesis y, de esta manera, alcanzar los objetivos planteados.

### 4.1. Muestreo y análisis de agua y de sedimento

Un programa de monitoreo de agua y sedimento fue llevado durante febrero de 2010 a octubre de 2011 con una frecuencia de aproximadamente cada seis semanas (Tabla 2). El monitoreo se realizó en 23 sitios seleccionados con un diseño de malla (EPA 2001), con separación de 1 km y cerca de cada uno de los cinco tributarios de la presa (Figura 2).

Tabla 2 Muestreos realizados en 2010 y 2011

Muestreo	Fecha de muestreo	Semana del año
1	16 al 18 de febrero del 2010	4
2	23 al 25 de marzo del 2010	12
3	27 al 29 de abril del 2010	17
4	2 y 3 de junio del 2010	22
5	20 al 22 de julio del 2010	29
6	25 y 26 de agosto del 2010	34
7	30 de septiembre y 1 de octubre del 2010	39
8	10 y 11 de noviembre de 2010	45
9	14 y 15 de diciembre del 2010	50
10	25-26 de enero del 2011	4
11	2 y 3 de marzo del 2011	9
12	6 y 7 de abril del 2011	14
13	17 y 18 de mayo del 2011	20
14	6 y 7 de julio del 2011	27
15	25 y 26 de agosto del 2011	34
16	26 y 28 de octubre del 2011	43

En cada sitio se realizaron muestreos a 0.5 m de profundidad y a 0.3 m del fondo. Asimismo, en los sitios más profundos, se realizó un muestreo a 14 m de profundidad, que es donde se observa la parte superior del hipolimnio. En sitios con profundidad menor a 1 m, el muestreo se realizó en un solo nivel, mientras que en el sitio 7 (Figura 2), que era la zona más profunda de la presa, se colectaron muestras

a cada metro de profundidad a partir del cuarto muestreo, resultando en aproximadamente  $55 \pm 4$  muestras de agua por evento de muestreo, que se colectaron con botella *van Dorn* horizontal de 2L (Wildco Instruments, Buffalo, NY) para análisis de P-PO<sub>4</sub> y P total con el método colorimétrico (Merck 2014), utilizando un espectrofotómetro Pharo 300 (Merck Pharo 300) A partir del muestreo 12 se colectaron también muestras superficiales (0.5m) con botella *van Dorn* para el análisis de clorofila a (Chla) por el método colorimétrico (APHA 2005). Con un equipo multiparamétrico (Hydrolab, Hach DS5) se realizaron las mediciones de profundidad de muestreo, pH, temperatura, OD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Eh. Asimismo, introduciendo el equipo multiparamétrico por caída libre a unos 15 cm en el sedimento, se monitoreó Eh y pH en los 23 sitios de muestreo.

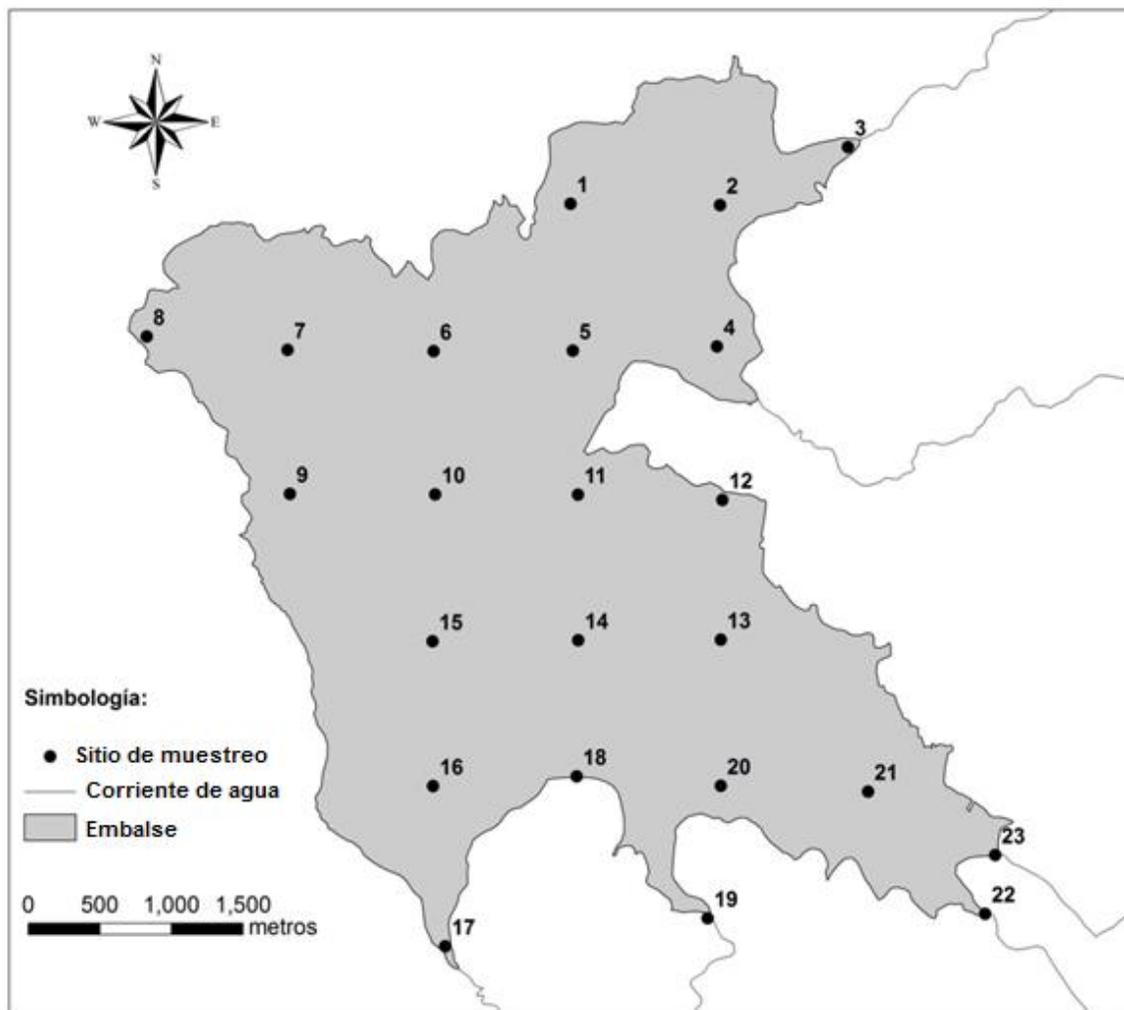


Figura 2. Sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo

#### 4.1.1. Análisis estadístico de correlación

Para determinar la correlación entre los parámetros medidos en agua y en sedimento, se analizó estadísticamente la relación entre estos parámetros medidos con un nivel de significancia  $p < 0.05\%$ . Para el tratamiento estadístico se evaluó la distribución de los resultados de cada parámetro con el programa XLSTAT v. 2011.4.04. Aplicando las ecuaciones (3) y (4), se determinó la asimetría ( $s$ ) y la curtosis ( $k$ ) de las distribuciones, encontrando que los parámetros OD,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , P total, P- $\text{PO}_4$ ,  $\text{Eh}_{\text{sed}}$  y Chla se ajustan a distribuciones normales (Tabla 3). De acuerdo con lo anterior, las correlaciones entre parámetros medidos en agua y en sedimento se determinaron por el método de Spearman (Zhou *et al.* 2007).

Tabla 3. Asimetría y curtosis de los parámetros medidos en agua y sedimento

Variable	Asimetría	Curtosis
Volumen ( $\text{Mm}^3$ )	0.19	-0.68
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	0.42	-0.01
OD (mg/L)	1.15	-0.38
$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	2.93	10.04
$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	7.06	57.03
P- $\text{PO}_4$ (mg/L)	2.50	11.41
P total (mg/L)	1.66	4.67
pH	0.36	-1.17
$\text{Eh}_{\text{agua}}$ (mV)	-0.24	-0.87
$\text{Eh}_{\text{sed}}$ (mV)	0.95	1.07
Chla ( $\mu\text{g/L}$ )	6.47	52.42

Intervalos de  $s = \pm 0.5$  y de  $k = \pm 1.5$  permiten considerar a la distribución normal (Ruiz y Sánchez 2006)

$$s = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^3 \quad \text{Ec. 3}$$

$$k = \left[ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left( \frac{x_i - \bar{x}}{s} \right)^4 \right] - \frac{3(n-1)^2}{(n-1)(n-2)} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

$s$  = asimetría

$k$  = curtosis

$n$  = número de datos

$x_i$  = valor de la  $i$ -ésima muestra de la variable  $x$

$\bar{x}$  = valor promedio de la variable  $x$

$s$  = desviación estándar muestral de los datos

A través de los coeficientes de correlación Spearman se puede medir el grado de relación entre distintas variables relacionadas de manera lineal.

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d^2}{N^3 - N} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$r_s$  = coeficiente de correlación de Spearman

$d^2$  = diferencias entre los rangos de las dos variables, elevadas al cuadrado

$N$  = tamaño de la muestra expresada en parejas de rangos de las variables

Estos coeficientes de correlación oscilan entre -1 y +1, indicando asociaciones entre las variables:

- Valores negativos indican una relación inversa entre parámetros
- Valores positivos indican una relación directa entre parámetros
- Valor de cero indica que no hay correlación entre parámetros

Cuanto más se aproxima el coeficiente de correlación a -1 o +1, mayor es la correlación.

---

#### **4.1.2. Análisis de los resultados de CEP en la presa Valle de Bravo**

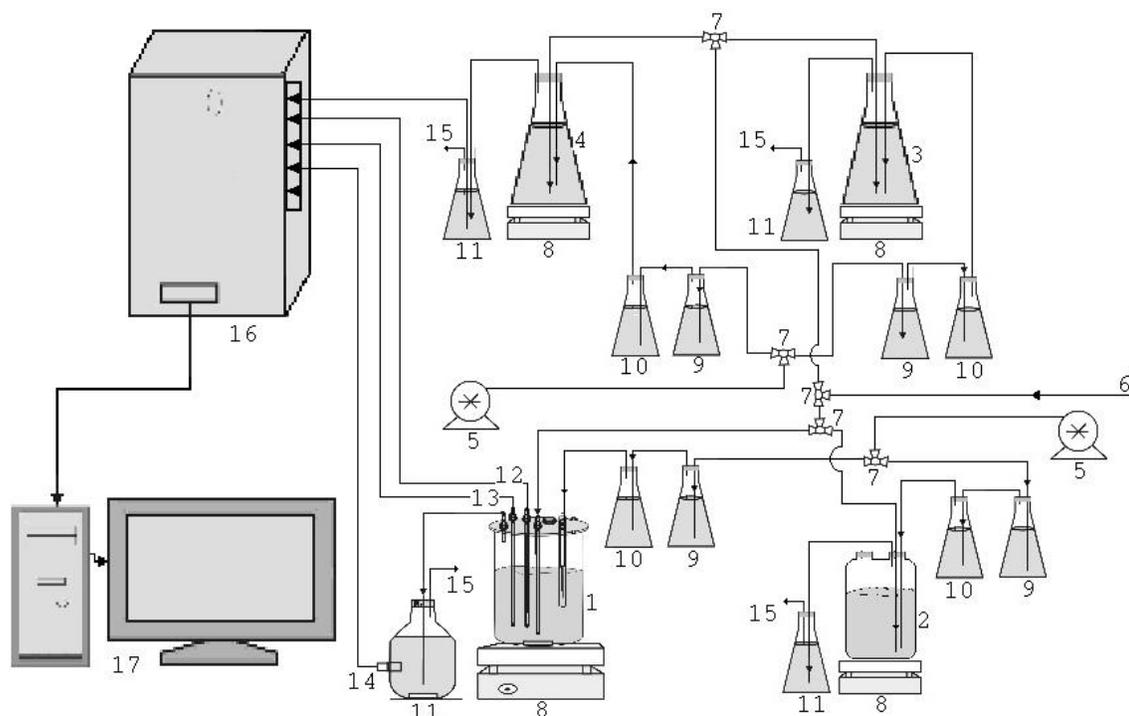
Para determinar el porqué de las diferencias entre los resultados de CEP reportados a la presa Valle de Bravo, se analizaron las concentraciones medidas de P, tanto en la presa como en el río Amanalco, reportadas para diferentes épocas, y se determinó la aportación de P por fuentes puntuales y fuentes difusas para el año de 1987, que corresponde al periodo de estudio por Olvera-Viascán (1992). La CEP determinada para el año de 1987 se comparó con la reportada por Olvera-Viascán. Asimismo, se compararon las concentraciones de P utilizadas en la estimación de CEP para los periodos de estudio.

#### **4.2. Evaluación experimental de la liberación de P y extrapolación a las condiciones medidas en campo**

Para determinar experimentalmente la liberación de P en sedimento, se obtuvieron muestras de sedimento con draga Ekman (Wildco Instruments) en los 23 sitios de muestreo. Las muestras de sedimento se caracterizaron analizando P total por espectrofotometría (Kou 1996), Al, Fe y Mn por espectrometría de emisión atómica (EPA 1996) humedad y MO por ignición a 450 °C (ASTM 2000), y textura por sedimentación (ASTM 2007). Asimismo, en los sitios 4, 7 y 21 (Figura 2), se colectaron núcleos de sedimento utilizando un nucleador de gravedad (Wildco Wildlife Supply Co., New York) equipado con tubos de acetato butílico de celulosa, de 50.8 cm de longitud, y 4.8 cm de diámetro. Los núcleos se utilizaron para evaluar la porosidad (1 núcleo), la tasa de sedimentación (1 núcleo), la concentración de las fracciones de P en el sedimento (1 núcleo) y el espesor de sedimento que interactúa con el agua (5 núcleos).

Se combinaron muestras de sedimento con pesos secos iguales correspondientes a áreas de profundidades (d) somera ( $d < 3.5\text{m}$ ,  $n=7$ ), intermedia ( $3.5\text{m} < d < 13\text{m}$ ,  $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ ,  $n=6$ ). La liberación de P y Fe en sedimento en función de Eh, se determinó siguiendo la metodología descrita por Miao *et al.* (2006a). Las muestras de

sedimentos combinados se suspendieron en la relación agua-sedimento 8:1 w/w en reactores (Figura 3) a una temperatura aproximada de  $24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ . Aplicando  $\text{N}_2(\text{g})$  (Infra alta pureza) y aire, se varió el Eh entre  $-200$  y  $+400$  mV en intervalos de  $50 \pm 5$  mV, iniciando en el Eh más reducido ( $-200$  mV). Las impurezas de  $\text{CO}_2$  en los gases se eliminaron en soluciones de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .



### Leyenda

- |  |  |
|--|--|
| 1. Reactor uno                                 | 9. Trampa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para eliminación de aire     |
| 2. Reactor dos (duplicado)                     | 10. Trampa de agua para $\text{Ba}(\text{OH})_2$                   |
| 3. Reactor tres                                | 11. Trampa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para $\text{CO}_2$ generado |
| 4. Reactor cuatro                              | 12. Termopar   |
| 5. Bombas de aire                              | 13. Electrodo pH   |
| 6. Alimentación de gas inerte ( $\text{N}_2$ ) | 14. Electrodo conductividad eléctrica                              |
| 7. Válvulas de tres vías                       | 15. Salida de gas a la atmósfera                                   |
| 8. Parrilla de agitación                       | 16. Caja de interconexión  |
|  | 17. Computador para adquisición de datos                           |

Figura 3. Diagrama de flujo del experimento de liberación de P en función de Eh en sedimento

Después de cada incremento de Eh, los reactores se equilibraron durante dos días antes de su muestreo. En cada incremento de Eh se midió pH (Orion ROSS Ultra®) y Eh (Orion Redox/ORP Triode) con potenciómetro (Thermo Orion Dual Star). La mineralización de MO en sedimento se determinó monitoreando la temperatura y los cambios de conductividad eléctrica, debidos a la precipitación de carbonatos en solución de Ba(OH)<sub>2</sub> al reaccionar con el CO<sub>2</sub> generado por la mineralización de MO.



La cuantificación del CO<sub>2</sub> generado se realizó mediante la aplicación de la ecuación 7 (van Afferden *et al.* 2006), dado que los cambios en la concentración de Ba(OH)<sub>2</sub> son estequiométricamente proporcionales al flujo de CO<sub>2</sub>.

$$\Delta n_{\text{CO}_2} = \left[ \frac{S_{T_1} - k(T_1)}{a(T_1)} - \frac{S_{T_2} - k(T_2)}{a(T_2)} \right] V \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

$\Delta n_{\text{CO}_2}$  = número de moles en CO<sub>2</sub> absorbido en la solución de Ba(OH)<sub>2</sub> (mmol)

$S_{T_1}$  = conductividad eléctrica medida en tiempo 1 a temperatura 1 (mS/cm)

$S_{T_2}$  = conductividad eléctrica medida en tiempo 2 a temperatura 2 (mS/cm)

$k(T_1)$  = factor de corrección para la conductividad eléctrica del agua en tiempo 1 y temperatura 1 (mS/cm)

$k(T_2)$  = factor de corrección para la conductividad eléctrica del agua en tiempo 2 y temperatura 2 (mS/cm)

$a(T_1)$  = factor de ajuste para la temperatura 1 (mS/cm·mM)

$a(T_2)$  = factor de ajuste para la temperatura 2 (mS/cm·mM)

$V$  = volumen de la solución de Ba(OH)<sub>2</sub> (L)

Para cada incremento de Eh se colectaron alícuotas de 40 ml de suspensión agua-sedimento con jeringa de plástico y manguera de silicón. Las muestras se centrifugaron durante 20 min a 12 000 rpm (Beckman, Model J2-21) y el supernadante se filtró a través de un filtro de membrana de 0.45 µm para determinar

P total, Mn y Fe con el método colorimétrico (Merck 2014) usando un espectrofotómetro (Merck, Pharo 300).

Para expresar los resultados de liberación de P por unidad de área, se aplicó la Ec. 8 para cada incremento de Eh de la suspensión. Los resultados obtenidos con esta ecuación, se graficaron en función de cada Eh medido en la suspensión agua-sedimento y se ajustaron líneas de tendencia para obtener las ecuaciones que describen la liberación de P por área de sedimento con determinado Eh.

$$M = \frac{C}{125} \cdot \rho \cdot L \cdot 1000 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

$M$  = masa de P liberado por área superficial de sedimento (mg/m<sup>2</sup>)

$C$  = concentración de P por cada Eh (mg/L)

125 = relación sedimento-agua (g/L)

$\rho$  = densidad de sedimento (kg/m<sup>3</sup>)

$L$  = espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P (m)

1000= factor de conversión (g/kg)

#### **4.2.1. Determinación del espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P**

El espesor de sedimento donde ocurre la liberación de P se determinó experimentalmente en cinco núcleos de sedimento colectados en cada uno de los sitios 4, 7 y 21. Los núcleos se ajustaron gravimétricamente a espesores de 5, 10, 15, 20 y 25 cm de la interface agua-sedimento y se sellaron herméticamente en la parte inferior de los tubos (Figura 4).

A cada tubo se agregó 500 ml de una muestra de agua de la presa, con una concentración de 0.08 mg/L de P y se eliminó el aire suministrando N<sub>2</sub> (g) (Infra alta pureza) durante cinco minutos. Los núcleos se incubaron en oscuridad a 10.1 ± 0.6°C manteniéndolos herméticamente sellados. Durante la incubación, el centro de la columna de agua fue monitoreada periódicamente bajo flujo lento de N<sub>2</sub> (g) para

determinar, pH (Orion ROSS Ultra® electrodo), Eh (Orion Redox/ORP Triode electrodo) y temperatura (Orion electrodo ATC Probes) utilizando un potenciómetro (Thermo Orion Dual Star). Cuando se estabilizaron el Eh y pH durante al menos 48 horas, con jeringa de plástico y manguera de silicón se colectaron muestras del centro de la columna de agua para determinar la concentración de P por colorimetría (Merck 2013).

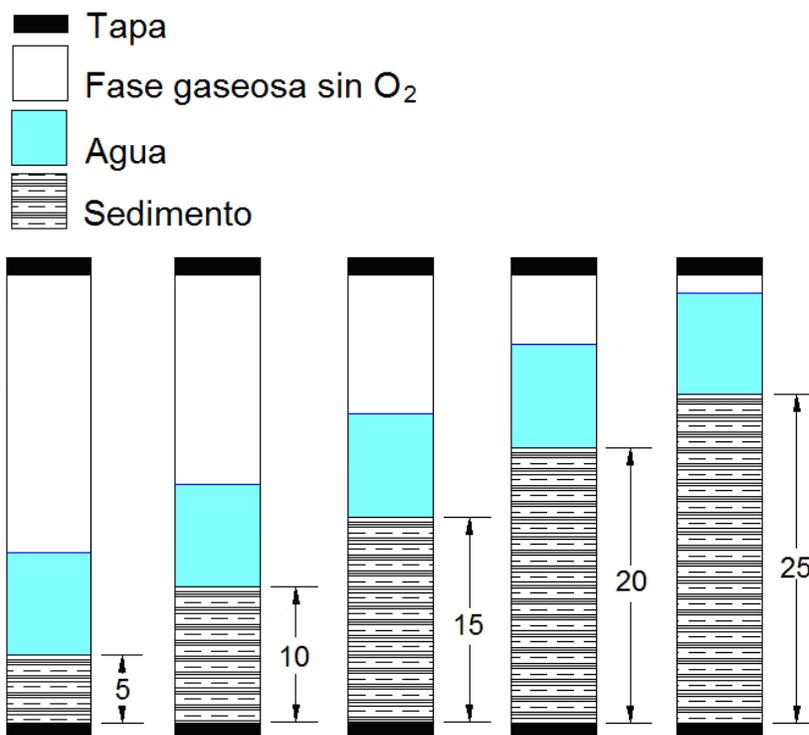


Figura 4. Esquema experimental de liberación de P en núcleos de sedimento.

Espesores de sedimento de 5 a 25 cm de la interface agua-sedimento

Los resultados de liberación de P para cada espesor de sedimento se analizaron considerando la porosidad de sedimento. Esta porosidad fue determinada aplicando la ecuación de Juárez-Badillo y Rico-Rodríguez (2005) en un núcleo de cada uno de los sitios 4, 7 y 21. Secciones de cinco centímetros de sedimento se cortaron hasta 25 cm de profundidad y secadas hasta peso constante. Para cada sección se determinó la densidad en base seca. El volumen de poros se determinó como la diferencia de peso (densidad del agua = 1 g/cm<sup>3</sup>) en el volumen de la sección.

$$\eta = \frac{V_p}{V_s} \cdot 100 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

$\eta$  = porosidad (%)

$V_p$  = volumen de vacíos o poro ( $\text{cm}^3$ )

$V_s$  = volumen de la sección ( $\text{cm}^3$ )

La profundidad de sedimento donde ocurre la liberación de P se determinó analizando la relación de P liberado y la porosidad de cada sección, ya que la porosidad de sedimento tiende a disminuir con la profundidad, causando así que la liberación disminuya.

#### **4.2.2. Determinación de la CIP mediante extrapolación de los resultados a las condiciones medidas en campo**

Aplicando el *software* Surfer v.8 se calcularon las áreas superficiales de sedimento que son influenciadas por cada Eh medido en sedimento durante los 15 eventos de muestreo. Con estos datos de Eh y su respectiva área de influencia se aplicaron las ecuaciones que describen la liberación de P (obtenidas al ajustar líneas de tendencia a los datos experimentales de liberación de P), determinando así, el flujo de liberación de P para cada evento de muestreo. Con los resultados del flujo promedio diario de P se obtuvieron cinco periodos anuales de CIP y se determinó la CIP-Eh promedio anual con su desviación estándar.

#### **4.3. Balance de masa de P en la presa Valle de Bravo**

Para estimar la CIP a partir de datos de campo se realizó un balance de este nutriente en la presa (Ec. 10), donde para cada evento de muestreo se considera la variación de masa de P en la columna de agua ( $\Delta P$ ), el P extraído por el efluente y por biomasa ( $P_{extr}$ ), el P sedimentado ( $P_{sed}$ ), la CIP y la CEP más el P depositado por lluvia. A continuación se describe cómo se obtienen los datos para la realización de este BM.

$$\Delta P = CEP + CIP - P_{extr} - P_{sed} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

$\Delta P$  = variación de masa de P en la columna de agua (t/periodo de muestreo)

$CEP$  = carga externa de P (t/periodo de muestreo)

$CIP$  = carga interna de P (t/periodo de muestreo)

$P_{extr}$  = P extraído de la presa (t/periodo de muestreo)

$P_{sed}$  = P sedimentado (t/periodo de muestreo)

Para determinar  $\Delta P$  se multiplicó para cada evento de muestreo la concentración promedio de P por el volumen de agua en la presa y se determinó la diferencia de un periodo a otro. El cálculo de  $P_{extr}$  consideró el volumen promedio de agua extraída de la presa y la concentración promedio de P en cada evento de muestreo, así como el P extraído por biomasa, considerando la masa promedio extraída de  $1\,909 \pm 382$  t por año de lirio acuático en base seca (Patricia Flores, Conagua 2012, comunicación personal) y su contenido de 0.45% en peso seco de P (Olvera-Viascán 1988), además, la producción promedio de 20 t en peso seco por año de pesca (Patricia Flores, Conagua 2012, comunicación personal), con un contenido de P de 1.5% por kg de pescado (Sterner y George 2000). Para determinar la extracción de biomasa por periodo de muestreo, se dividió la masa extraída por 365 y se multiplicó por los días que corresponden a cada evento de muestreo.

Se determinó la CEP por periodo de muestreo, utilizando un inventario de emisiones de P provenientes de fuentes puntuales y fuentes difusas (Villanueva-Beltrán 2011). El cálculo se realizó para cada periodo de muestreo, estimando los volúmenes de agua residual, descargas de los sectores pecuario y trutícola, así como los volúmenes de escurrimiento de la cuenca y considerando las concentraciones de P de acuerdo con el tipo de descarga. Además, a la CEP se sumó la cantidad de 0.4 t/año de P que entra por precipitación atmosférica, la cual es determinada con la concentración media de 0.017 mg/L de P en agua de lluvia (Sawyer et al. 1994), la precipitación promedio por periodo de muestreo (IMTA 2008) y el área superficial de la presa. El  $P_{sed}$  se determinó aplicando la Ec. 11.

$$P_{sed} = TAS \cdot [P]_{sed} \cdot A_1 \cdot 10^{-2} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde

$P_{sed}$  = P sedimentado (t/año)

TAS = tasa de acumulación de sedimento (g/cm<sup>2</sup>·año)

$[P]_{sed}$  = contenido de P en sedimento (mg/kg)

$A_1$  = área superficial de la presa (km<sup>2</sup>)

$10^{-2}$  = factor de conversión (g·mg·km<sup>2</sup>/kg·cm<sup>2</sup>·año a t/año)

#### 4.3.1. Tasa de acumulación de sedimento

Para evaluar el fechado isotópico en la presa Valle de Bravo, un núcleo de sedimento de cada uno de los sitios 4, 7 y 21 fue analizado. Los núcleos se dividieron longitudinalmente en secciones de 1 cm y cada sección secada hasta peso constante. Los decaimientos de <sup>210</sup>Pb y <sup>137</sup>Cs son utilizados para el fechado de núcleos de sedimento. La actividad de <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb y <sup>226</sup>Ra se determina por los métodos ASTM C 1402-98 y ASTM E 181-98 similar a la metodología descrita por Fuller *et al.* (1999), van Metre y Fuller (2009) y Corbett *et al.* (2009). El exceso de la actividad de <sup>210</sup>Pb se calcula como la diferencia entre las actividades totales de <sup>210</sup>Pb y <sup>226</sup>Ra. La tasa de acumulación de sedimento se estima a partir de la regresión del logaritmo natural del exceso de <sup>210</sup>Pb que representa la masa de sedimento acumulado por área para cada capa de sedimento. Esta regresión lineal se conoce como modelo de flujo constante de la velocidad de sedimentación y se basa en la suposición de que el flujo de <sup>210</sup>Pb en la interface agua-sedimento es constante, hay un mínimo de migración de <sup>210</sup>Pb y la velocidad de sedimentación local es constante. La tasa de acumulación de sedimento se convierte a velocidad de sedimentación al dividir por la densidad del sedimento. La cronología de <sup>210</sup>Pb es comparada con la historia de <sup>137</sup>Cs en el perfil de sedimento debido a los eventos relacionados al uso de bombas nucleares.

#### 4.4. Análisis de la variación de P en el perfil de sedimento

El contenido de P en el perfil de sedimento se evaluó analizando tres núcleos de sedimento obtenidos en los sitios 4, 7 y 21. Cada núcleo fue cortado en secciones de cinco centímetros de sedimento hasta 25 cm de profundidad y secadas a temperatura ambiente hasta peso constante. Para cada sección se determinaron las fracciones de P en sedimento y el P total, aplicando el método de extracción secuencial Psenner *et al.* (1984). El contenido de P en los diferentes extractos fue determinado por colorimetría (Merck 2013). El desarrollo del método de extracción secuencial consta de cinco pasos, donde se analizan las diferentes fracciones de P (Tabla 4).

Tabla 4. Los cinco pasos en el procedimiento de extracción Psenner *et al.* (1984) y las fracciones correspondientes de P (PT = fósforo total; PRS = fósforo reactivo soluble; PNR = fósforo no reactivo)

Paso	Solvente de extracción	Tiempo, temperatura	Fracción de P	Formas ligadas del P
1	50 ml de agua Milli-Q libre de oxígeno	Agitación 10 min, 25°C	PT	P en gua intersticial
2	50 ml de 0.11M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30 min, baño maría a 40°C	PRS	P unido a hidróxidos de Fe y Mn
			PNR	P soluble por reducción
3	50 ml de 1M NaOH	Agitación 16 h, 25°C	PRS	P unido a óxidos de Al y Fe
			PNR	P orgánico en sustancias húmicas
4	50 ml de 0.5M HCl	Agitación 16 h, 25°C	PRS	P unido a carbonatos/apatita
			PNR	P orgánico hidrolizable
5	50 ml de agua Milli-Q y 0.5 g de K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	30 min en autoclave entre 98-137 kPa	PT	P residual

Con los resultados del contenido de P en el perfil de sedimento se determinó el porcentaje de este nutriente que disminuye con la profundidad y con base en este porcentaje y al  $P_{sed}$  se calculó la cantidad de P que se libera. Asimismo, se determinó el contenido de P por fracción y la cantidad de P que se libera por cada fracción.

#### **4.5. Aplicación del modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración del saneamiento**

Para determinar la cantidad de adsorbente y la duración del control de P, se aplicó el modelo desarrollado por Hansen y Márquez-Pacheco (2012), el cual es un modelo matemático que determina la duración del control P en agua y sedimento por el uso de adsorbentes insolubles (MOCONPAI). El desarrollo del modelo se encuentra descrito en el Anexo 4.

El modelo se aplicó utilizando parámetros medidos en la presa Valle de Bravo (Tabla 5). La dosis óptima de adsorbente para control de P es de 100:1 g de adsorbente/g de P, el cual se aplica a la columna de agua por aspersión en la superficie o por inyección en el fondo (Afsar y Groves 2009). Se estimó la cantidad de adsorbente necesario para aplicaciones anuales y multianuales. Para la aplicación anual, la cantidad de adsorbente aplicado es del 100%, mientras que para la aplicación multianual, se aplica 215%; se determinó la duración del saneamiento teniendo en cuenta que el 100% de adsorbente inmoviliza  $P_{pd}$  y el exceso de adsorbente 115% ( $Ads_{exc}$ ) eliminará  $P_{pd}$  que se acumula durante los años siguientes.

Tabla 5 Parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo

Parámetro	Simbología	Unidades
Espesor de sedimento mezclado por procesos físicos y/o biológicos	$x$	cm
Capa de sedimento acumulado anualmente	$y$	cm
P potencialmente disponible	$P_{pd}$	mg/kg
Densidad de sedimento en el espesor "x"	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>
Área de la carga interna	$A$	ha
Dosis de adsorbente por unidad de P	$dAds$	kg/kg
Concentración inicial de P total en agua	$[P]$	mg/L
Intervalo de P para estado mesotrófico del agua	$0.015 < EM < 0.025$	mg/L
Volumen de agua	$V$	Vm <sup>3</sup>
Carga externa de P	$CEP$	t/año
P extraído	$P_{extr}$	t/año
P sedimentado	$P_{sed}$	t/año
Carga interna de P	$CIP$	t/año



## 5. Resultados y discusión

En este apartado se presentan y discuten los resultados del muestreo, de la evaluación experimental de la liberación de P y extrapolación a las condiciones medidas en campo, del BMP en la presa, del análisis de las variaciones de P en el perfil de sedimento y de la aplicación de un modelo matemático para regular la concentración de P en la presa.

### 5.1. Parámetros medidos en campo

La Figura 5 muestra la variabilidad temporal de los perfiles de temperatura en función de la profundidad de la columna de agua, en el sitio 7. Este sitio es el más profundo de la presa, con una profundidad aproximada de 35m. La temperatura fluctúa entre 17 y 24°C, registrándose la menor temperatura durante el periodo de mezcla (octubre-febrero), mientras que las más elevada se presenta de mayo a agosto. De acuerdo a los datos de temperatura la presa presenta estratificación térmica con diferencias en la temperatura del agua entre superficie y el fondo mayores a 5°C entre los meses de mayo-junio.

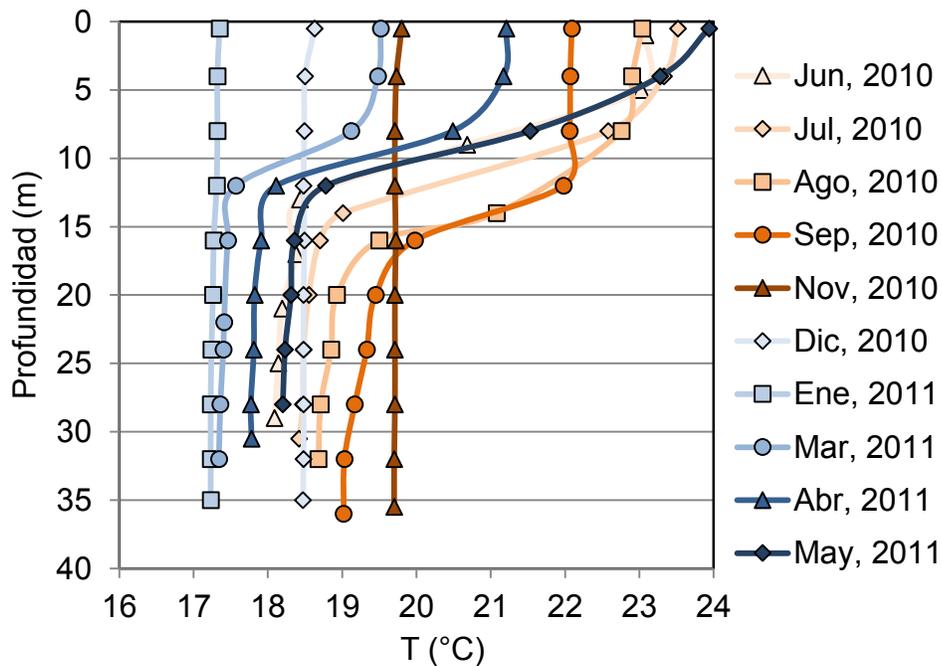


Figura 5. Perfil de temperatura en función de la profundidad de la columna de agua. Sitio 7, profundidad ~35m

Durante el periodo de muestreo de este estudio (Feb, 2010-Oct, 2011), se registró un aumento gradual de temperatura en el agua de fondo a medida que avanzaba la estratificación, (Febrero-Noviembre). Durante 2010 se registró una temperatura de 16.95 °C (Febrero) y alcanzó 19.7 °C (Noviembre), mientras que durante 2011, para los mismos meses la temperatura fue de 17.23°C y 20.7 °C respectivamente. Lo anterior correspondió a un aumento de aproximadamente 2.75 °C en 2010 y 3.37 °C en 2011 (Figura 6).

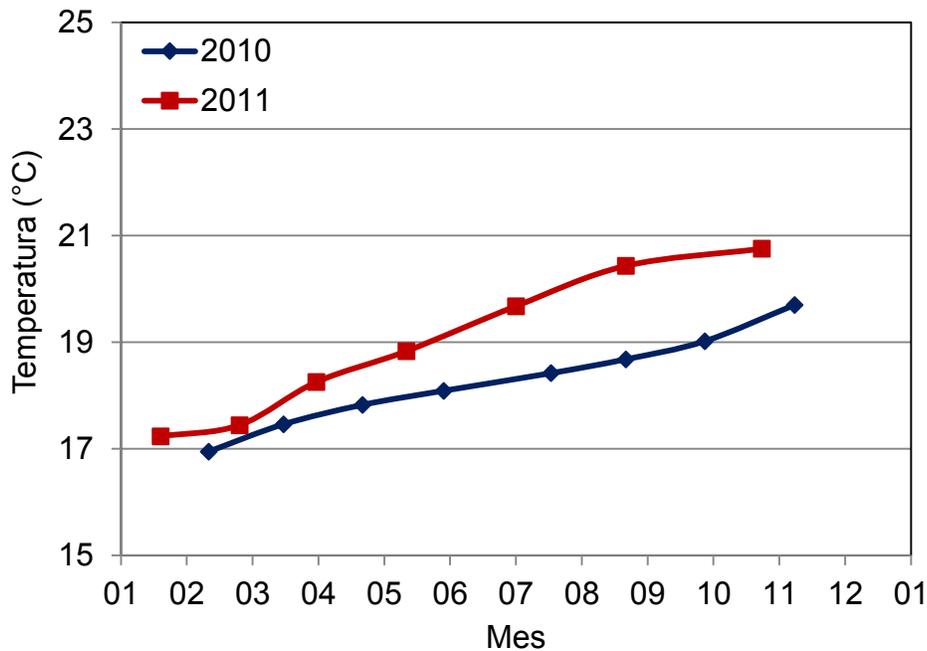


Figura 6. Variación de temperatura del agua de fondo de la presa. Sitio 7, profundidad ~35m

Los resultados de Eh en sedimento superficial (0-15 cm) se presentan en las Figura 7, Figura 8 y Figura 9. Se observa que el Eh en sedimento de área profunda es negativo durante todo el año (Figura 7), alcanzando valores por debajo de -150 mV durante la época de estratificación de la columna de agua, la cual coincide con la época de lluvia (Junio-Septiembre). En cambio, para sedimento de áreas de profundidad intermedia y somera el Eh aumenta, alcanzando valores promedios positivos durante la época de estiaje (Noviembre-Marzo) (Figura 8 y Figura 9).

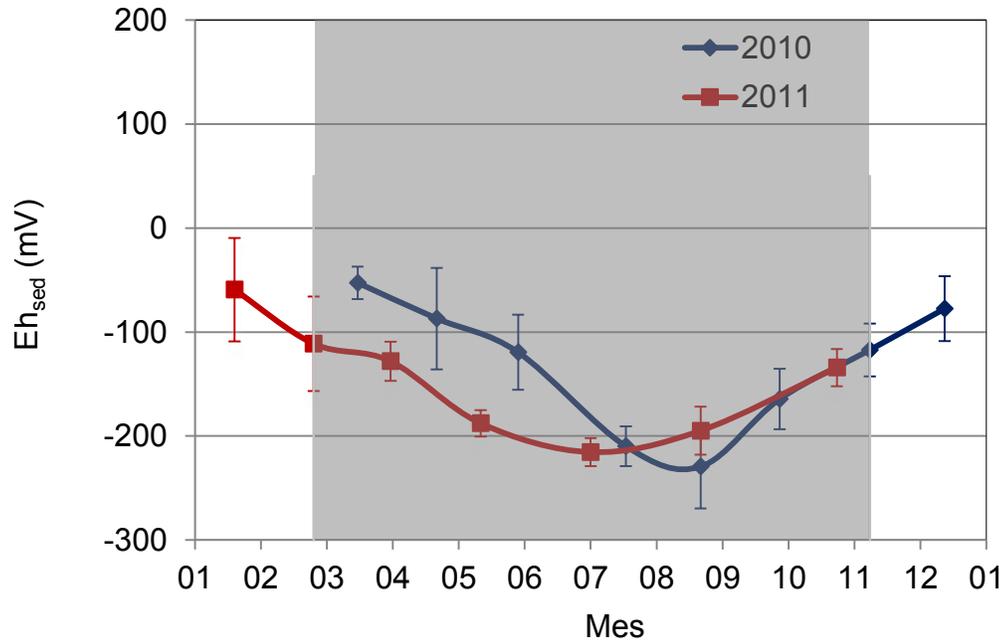


Figura 7. Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=13) de profundidad profunda ( $d > 13\text{m}$ ). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa

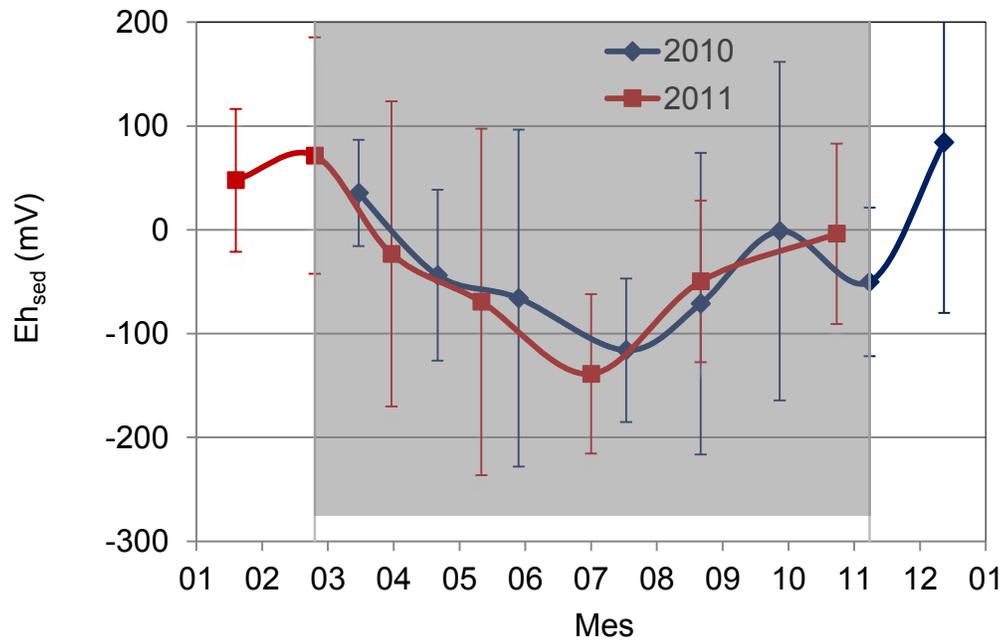


Figura 8. Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad intermedia ( $d = 3.5\text{-}13\text{m}$ ). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa

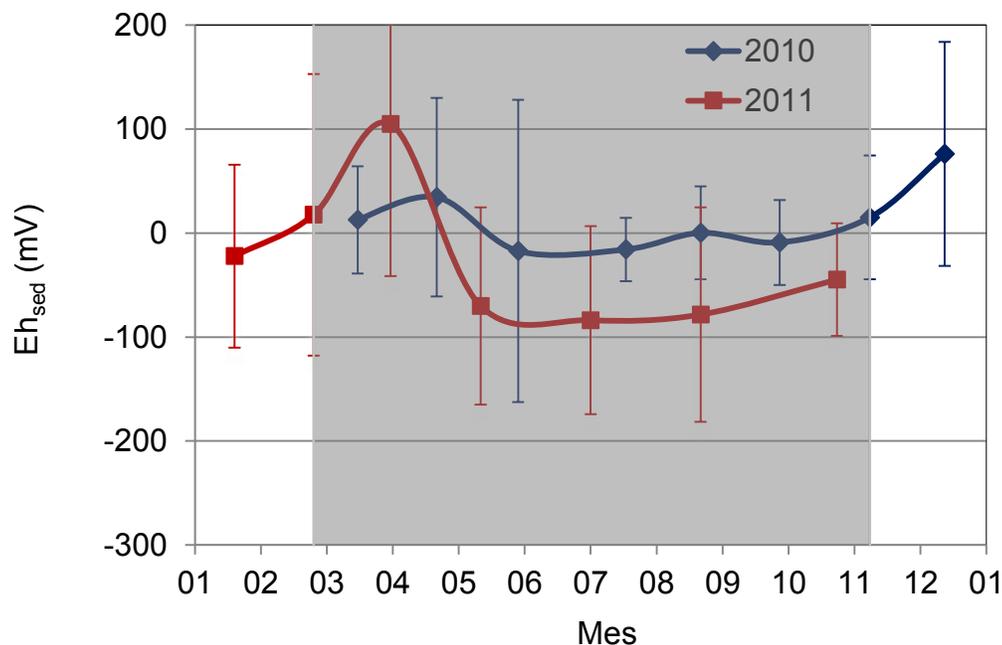


Figura 9. Valores promedio de Eh en sedimento de los sitios (n=5) de profundidad somera ( $d < 3.5\text{m}$ ). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua de la presa

De acuerdo a los resultados observados de Eh en el 2010 y 2011 las variaciones de este parámetro en sedimento presentan comportamientos similares.

Las variaciones en los valores de Eh medidos en el sedimento durante 2010 y 2011 en el área profunda presentan comportamientos similares registrándose los valores más negativos en los meses de julio (2010) y septiembre (2011). Sin embargo, se observa que existe un desfase de aproximadamente dos meses para alcanzar el Eh más bajo. Este desfase en el tiempo se puede relacionar con las diferencias de temperatura en el hipolimnio entre el 2010 y 2011, donde se observa un gradiente mayor cuando el volumen de agua en la presa se ve disminuida (Figura 10).

Durante el periodo de estratificación las concentraciones de P-PO<sub>4</sub> en el agua de fondo se incrementaron (Figura 11) principalmente en los meses de julio a septiembre. Este incremento se puede relacionar con una movilización de P del sedimento.

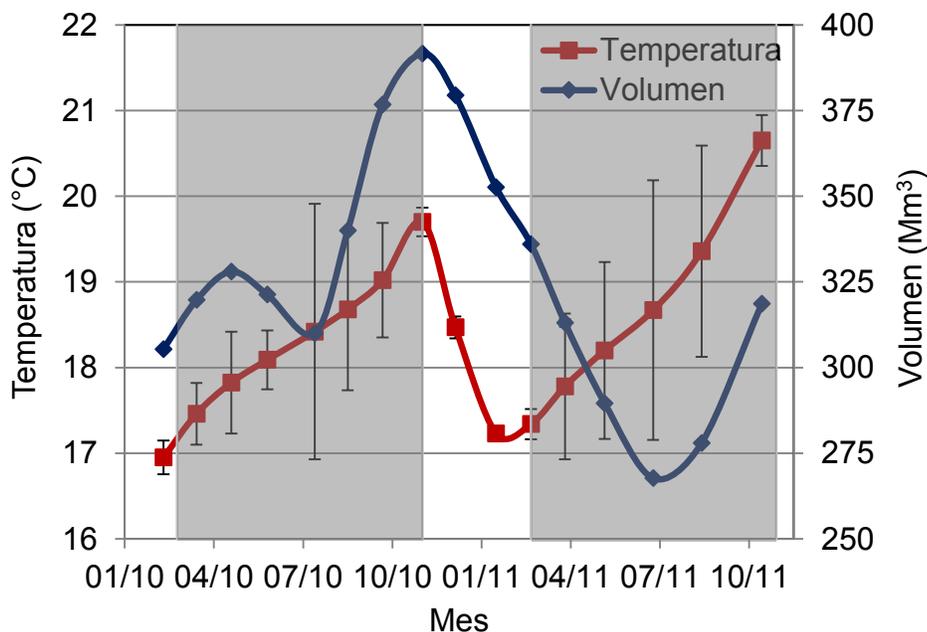


Figura 10. Variación de la temperatura promedio en el agua de fondo y volumen del agua en la presa durante el periodo de estudio (Febrero 2010 a Octubre 2011). Se consideran todos los sitios de muestreo excepto los cercanos a los tributarios (n=18). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua en la presa

Las concentraciones de P medidas en toda la columna de agua se compararon con los límites de este nutriente establecidos por CEPIS (Salas y Martino 2001) para cuerpos de agua cálidos tropicales, lo que permite catalogar a esta presa como mesotrófica y eutrófica durante todo el año.

Las concentraciones (de 23 sitios de muestreo) de Chla en la superficie del agua (0.5m) se presentan en la Figura 12. Se observa que en el periodo de mayo a julio, cuando el agua de la presa se encuentra estratificada se presentan las mayores concentraciones de Chla, alcanzando concentraciones por arriba de  $150 \text{ mg/m}^3$  cerca de la cortina. Mientras que, en el periodo de mezcla (octubre - abril) la presencia de Chla es menor a  $30 \text{ mg/m}^3$ . Comparando la concentración de Chla con lo establecido por CEPIS, la presa Valle de Bravo se clasifica como un cuerpo de agua eutrófico durante mayo a septiembre.

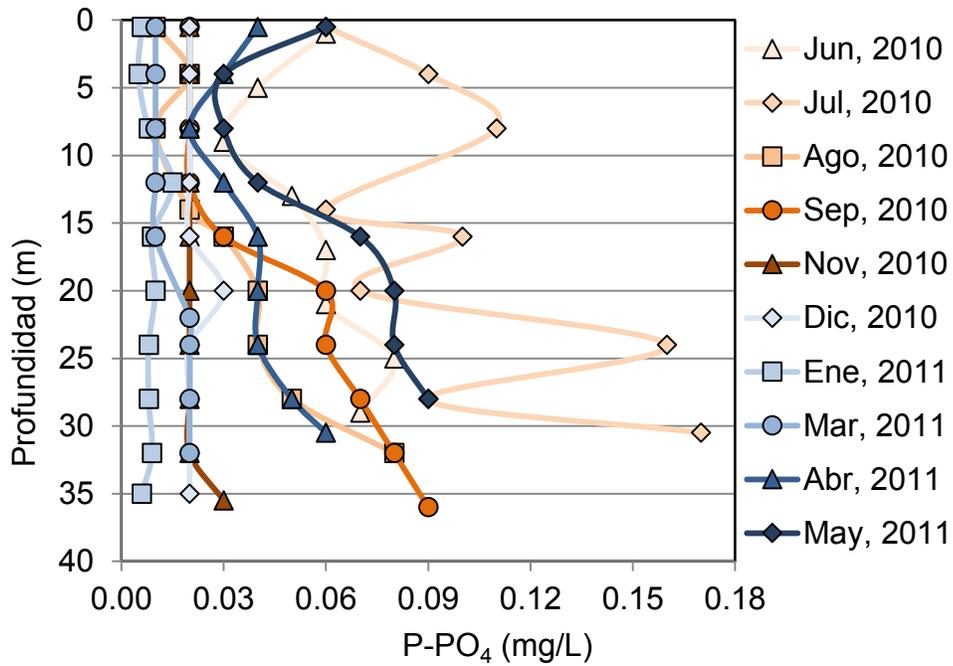


Figura 11. Perfil de concentración de P-PO<sub>4</sub> en la columna de agua. Sitio 7, profundidad ~35m

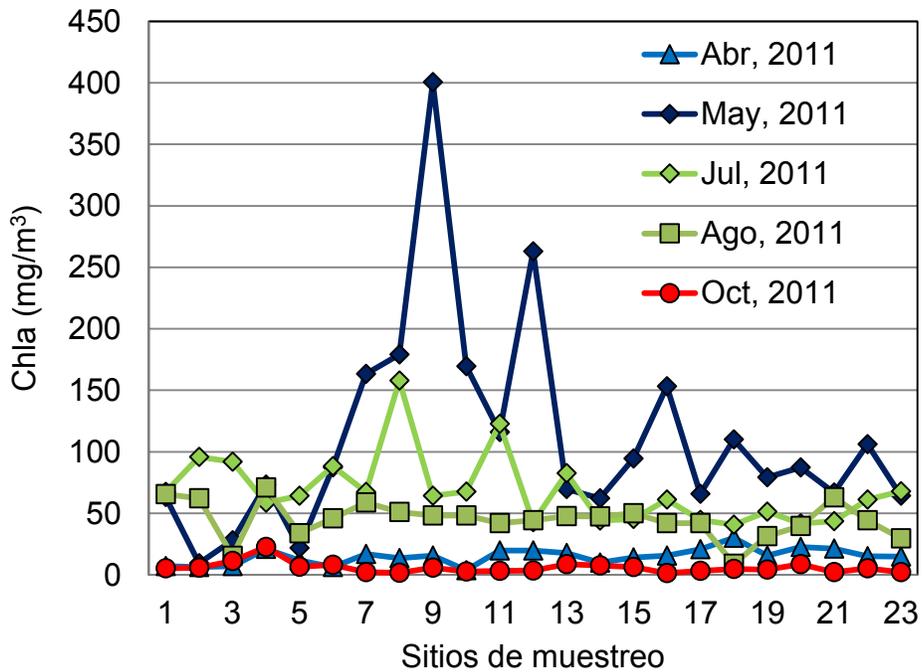


Figura 12. Concentración de Chla en la superficie del agua (0.5m). Periodo: abril a octubre del 2011

### 5.1.1. Caracterización del sedimento

En la Tabla 6 se muestran resultados de caracterización de sedimento por área de profundidad en la presa Valle de Bravo (Figura 13). Los valores de pH en el sedimento de la presa Valle de Bravo se encuentran en el rango de 6.8 a 9.4, con valores entre ligeramente alcalinos y neutros. Los sedimentos obtenidos en los sitios someros ( $d < 3.5\text{m}$ ) presentan pHs alcalinos (alrededor de 9), mientras que los obtenidos en los sitios de muestreo más profundos ( $d > 3.5\text{m}$ ), presentan pHs cercanos a 7. La textura del sedimento es principalmente limosa y arcillosa, con tendencia de aumentar el contenido de arcillas y disminuir el contenido de arenas con la profundidad en la presa. El contenido de MO varía entre 13 y 16%, determinándose los más altos en los sedimentos de los sitios más someros.

Los resultados de Al, Fe y Mn en sedimento muestran que la mayor concentración de estos minerales se encuentra en profundidad somera de la presa, principalmente en las desembocaduras de los afluentes. Mientras que la concentración promedio de P total en sedimento se encuentra en un rango de 597 a 1 140 mg/kg, con una tendencia a incrementar a mayores profundidades en la presa.

Tabla 6 Caracterización de sedimento. Los resultados se presentan como promedio  $\pm$  desviación estándar por área de profundidad en la presa; n = número de sitios de muestreo

Profundidad (d) (m)	Somera ( $d < 3.5\text{m}$ )	Intermedia ( $d = 3.5\text{--}13\text{m}$ )	Profunda ( $d > 13\text{m}$ )
Área (km <sup>2</sup> )	1.3	8.5	7
n	7	10	6
MO (%)	16 $\pm$ 6	13 $\pm$ 2	13 $\pm$ 1
pH	9.0 $\pm$ 0.4	7.6 $\pm$ 1.1	6.8 $\pm$ 0.1
Al (mg/kg)	52 145 $\pm$ 17 313	41 009 $\pm$ 9 438	34 886 $\pm$ 6 119
Fe (mg/kg)	41 800 $\pm$ 2 486	37 491 $\pm$ 1 886	36 437 $\pm$ 1 456
Mn (mg/kg)	600 $\pm$ 286	412 $\pm$ 95	503 $\pm$ 95
P total (mg/kg)	597 $\pm$ 64	1 071 $\pm$ 83	1 140 $\pm$ 111
Arena (%)	15 $\pm$ 9	1 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
Limo (%)	67 $\pm$ 7	66 $\pm$ 3	68 $\pm$ 8
Arcilla (%)	16 $\pm$ 4	32 $\pm$ 7	32 $\pm$ 2

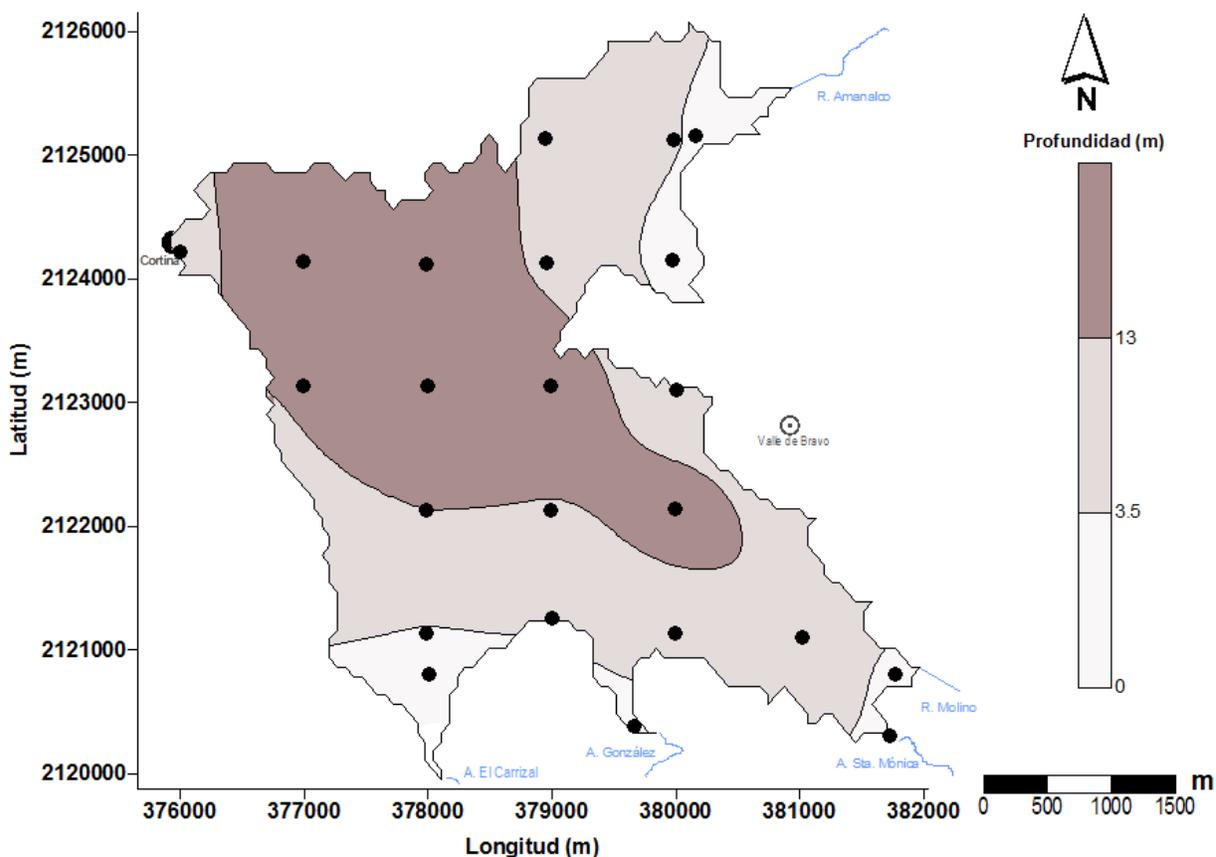


Figura 13. Áreas de profundidad y ubicación de sitios de muestreo en la presa Valle de Bravo. Número de sitios de muestreo,  $n$  igual a 7 para zonas someras ( $d < 3.5$  m), 10 para zonas intermedias ( $d = 3.5 - 13$  m) y 6 para zonas profundas ( $d > 13$  m)

### 5.1.2. Correlación de parámetros

El análisis de correlación entre los parámetros medidos en agua y sedimento se presentan en la Tabla 7, donde los valores en negritas indican los parámetros para los cuales existe un grado de relación significativo (nivel de significancia  $p < 0.05\%$ ). De las relaciones que son estadísticamente significativas podemos resaltar la correlación negativa de Eh y pH con las concentraciones de P-PO<sub>4</sub> (Figura 14 y Figura 15), P total, NH<sub>4</sub> y NO<sub>3</sub>, indicando que a menor Eh mayor concentración de estos nutrientes en agua, por lo que a condiciones reducidas se favorece la liberación de éstos nutrientes. La Chla presenta una correlación negativa con la concentración de P-PO<sub>4</sub> en el agua superficial (Figura 16) que sugiere la asimilación de P-PO<sub>4</sub> durante el crecimiento de algas, asimismo, la Chla presenta una

correlación positiva con la temperatura y el OD, lo que indica que el aumento de temperatura favorece el crecimiento de algas y por lo tanto una generación de oxígeno.

Tabla 7 Correlación de los parámetros medidos en agua y en sedimento, en los 23 sitios durante todo el periodo de muestreo. Análisis estadístico de correlación de Spearman. Valores en negrita indican qué parámetros tienen un nivel de significancia  $p < 0.05\%$

Variables	Volumen (Mm <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	OD (mg/L)	NH <sub>4</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	P total (mg/L)	pH	Eh <sub>agua</sub> (mV)	Eh <sub>sed</sub> (mV)	Chla (µg/L)
Volumen (Mm <sup>3</sup> )	<b>1</b>	<b>-0.229</b>	<b>-0.174</b>	-0.024	<b>0.386</b>	<b>-0.285</b>	<b>-0.235</b>	-0.044	-0.008	0.059	<b>-0.549</b>
Temperatura (°C)	<b>-0.229</b>	<b>1</b>	<b>0.468</b>	<b>0.472</b>	<b>-0.155</b>	<b>0.084</b>	-0.023	<b>0.606</b>	<b>-0.168</b>	-0.076	<b>0.645</b>
OD (mg/L)	<b>-0.174</b>	<b>0.468</b>	<b>1</b>	0.057	<b>-0.122</b>	-0.075	<b>-0.307</b>	<b>0.508</b>	<b>0.329</b>	0.093	<b>0.688</b>
NH <sub>4</sub> (mg/L)	-0.024	<b>0.472</b>	0.057	<b>1</b>	0.035	<b>0.366</b>	<b>0.093</b>	<b>-0.118</b>	<b>-0.392</b>	<b>-0.150</b>	<b>0.324</b>
NO <sub>3</sub> (mg/L)	<b>0.386</b>	<b>-0.155</b>	<b>-0.122</b>	0.035	<b>1</b>	<b>-0.269</b>	-0.032	<b>-0.233</b>	<b>-0.319</b>	<b>-0.217</b>	0.121
P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	<b>-0.285</b>	<b>0.084</b>	-0.075	<b>0.366</b>	<b>-0.269</b>	<b>1</b>	<b>0.317</b>	<b>-0.398</b>	<b>-0.190</b>	<b>-0.342</b>	<b>-0.637</b>
P total (mg/L)	<b>-0.235</b>	-0.023	<b>-0.307</b>	<b>0.093</b>	-0.032	<b>0.317</b>	<b>1</b>	<b>-0.232</b>	<b>-0.268</b>	<b>-0.306</b>	-0.160
pH	-0.044	<b>0.606</b>	<b>0.508</b>	<b>-0.118</b>	<b>-0.233</b>	<b>-0.398</b>	<b>-0.232</b>	<b>1</b>	<b>0.247</b>	<b>0.349</b>	<b>0.783</b>
Eh <sub>agua</sub> (mV)	-0.008	<b>-0.168</b>	<b>0.329</b>	<b>-0.392</b>	<b>-0.319</b>	<b>-0.190</b>	<b>-0.268</b>	<b>0.247</b>	<b>1</b>	<b>0.789</b>	<b>-0.674</b>
Eh <sub>sed</sub> (mV)	0.059	-0.076	0.093	<b>-0.150</b>	<b>-0.217</b>	<b>-0.342</b>	<b>-0.306</b>	<b>0.349</b>	<b>0.789</b>	<b>1</b>	<b>0</b>
Chla (µg/L)	<b>-0.549</b>	<b>0.645</b>	<b>0.688</b>	<b>0.324</b>	0.121	<b>-0.637</b>	-0.160	<b>0.783</b>	<b>-0.674</b>		<b>1</b>

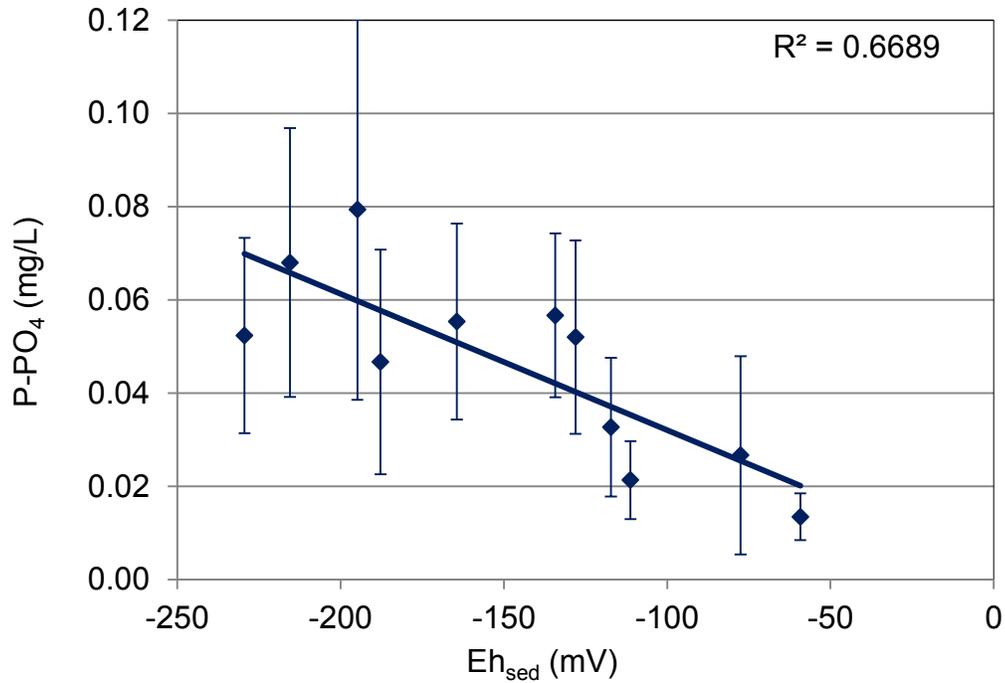


Figura 14. Relación entre concentración promedio de P-PO<sub>4</sub> en agua de fondo y Eh promedio en sedimento de zonas intermedia y profunda

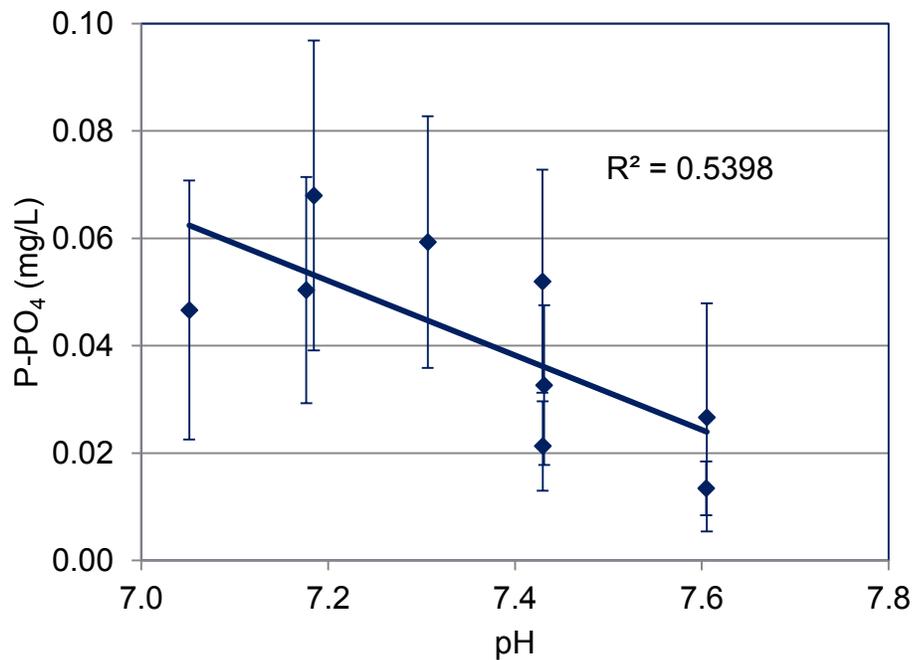


Figura 15. Relación entre concentración promedio de P-PO<sub>4</sub> en agua de fondo pH en sedimento de zonas intermedia y profunda

El volumen de agua de la presa se correlaciona negativamente con las concentraciones de P tanto en la forma de fosfatos como el P total, indicando que la concentración de éstos disminuye por el efecto de dilución al incrementar el volumen de agua en la presa. El OD y temperatura del agua presentan esta correlación negativa con el volumen, mientras que N como nitratos presenta una correlación positiva.

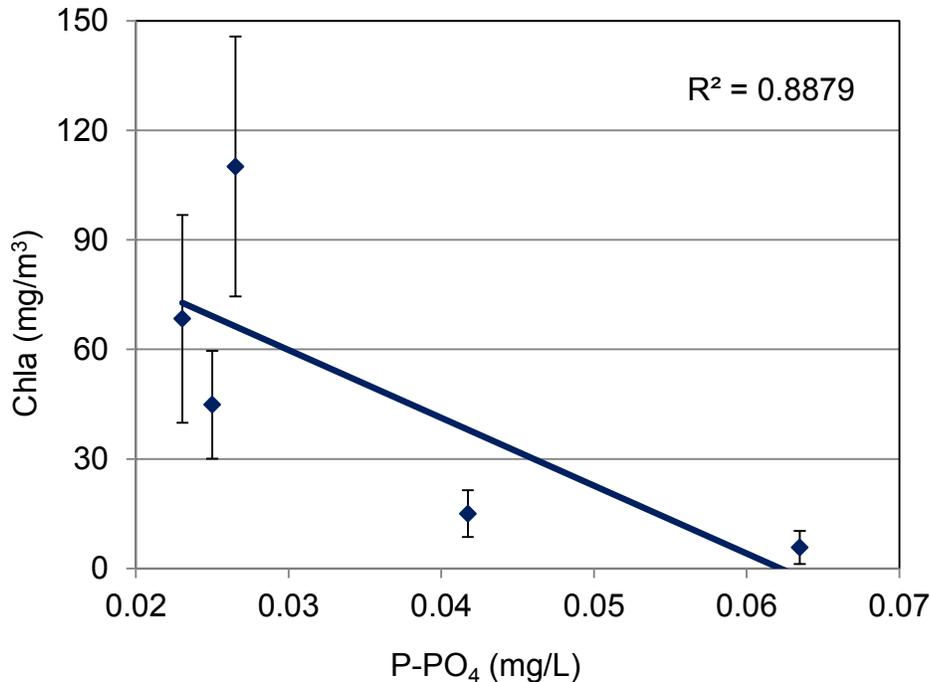


Figura 16. Relación entre concentración promedio de P-PO<sub>4</sub> en agua de superficie en todas los sitios de muestreo

### 5.1.3. Carga externa de P que recibe la presa Valle de Bravo

Para determinar el porqué de las diferencias entre los resultados de CEP reportados por diferentes autores para la presa Valle de Bravo, se compararon las concentraciones reportadas de P y se evaluaron las variaciones históricas en fuentes de este nutriente. En la Tabla 8 se observa que las concentraciones promedio reportadas por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) son aproximadamente 50% más altas con respecto a las concentraciones reportadas por otros autores. Por ello, se considera que la CEP reportada por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) puede estar sobre

estimada, por lo que el análisis del balance de masa de P no considera la CEP reportada por estos autores.

Tabla 8 Concentración promedio de P en muestras de agua del río Amanalco y de la presa Valle de Bravo

Autores	# de datos	# de sitios de muestreo	Periodo reportado	Concentración promedio de P (mg/L)
<b>Río Amanalco</b>				
1	NR	NR	Febrero-noviembre 1987	0.29 5± NR
2	NR	NR	Marzo 1992-febrero1993	0.20 ± NR
<b>3</b>	<b>NR</b>	<b>NR</b>	<b>Enero-agosto 2002-2005</b>	<b>0.57 ± NR</b>
4	8	NR	Julio 2009-octubre 2011	0.26 ±0.13
5	19	NR	Junio-octubre 2002-2009	0.19 ±0.18
4	3	NR	Junio-octubre 2010-2011	0.24 ±0.16
<b>Presa Valle de Bravo</b>				
2	120	5	Marzo 1992-febrero 1993	0.06 ± 0.02
<b>3</b>	<b>4 958</b>	<b>17</b>	<b>Enero 2002-agosto 2005</b>	<b>0.089 ± 0.001</b>
4	858	23	Julio 2009-octubre 2011	0.06 ± 0.04
5	141	5	Junio-octubre 2002- 2009	0.07 ± 0.09

1.- Olvera-Viascán (1992); 2-. Olvera-Viascán *et al.* (1993); 3.- Ramírez-Zierold *et al.* (2010); 4.- En este trabajo; 5.- Acuagranjas-Conagua (2009). NR No se reporta

En este trabajo se calculó CEP utilizando la base de datos de Villanueva-Beltrán (2011) y los datos del inventario de fuentes para el año de 1987, extraídos de Secretaría de Pesca (1988), SIAP-SAGARPA (2013), INEGI (2013a), INEGI (2013b) y CONAPO (2013). Los resultados mostraron que los volares de CEP incrementaron desde 1987 al 2010 (Tabla 9) debido al aumento de aproximadamente 100% de la población en toda la cuenca. En el periodo incrementó también el área de suelo agrícola y de uso urbano, mientras que disminuyó el área de bosque. De acuerdo al resultado de este análisis de CEP, se decidió utilizar la CEP reportado por Villanueva-Beltrán (2011).

Tabla 9 Carga externa de P (CEP) calculada en base a los inventarios de fuentes para 1987 y 2010

Inventario de fuentes de P	1987 <sup>1</sup>		2010 <sup>2</sup>	
	Cantidad	Aporte de P (t/año)	Cantidad	Aporte de P (t/año)
<b>Fuentes difusas</b>				
<i>Producción de trucha</i>	316 (t/año)	6.6	485 (t/año) <sup>a</sup>	10.2
<i>Ganado porcino</i>	219 (t/año) <sup>b</sup>	9.4	267(t/año) <sup>b</sup>	12.7
<i>Usos de suelo</i>				
Agricultura	107.0 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	11.6	115.6 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	13.7
Bosque	348.1 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	3.9	332.6 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	5.4
Cuerpo de agua	18.4 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	0	18.3 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	0
Pastizal	48.3 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	1.6	47.8 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	1.7
Zona urbana	2.8 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	0.2	10.3 (km <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>	0.9
<b>Total usos de suelo</b>	<b>524.6 (km<sup>2</sup>)</b>	<b>17.3</b>	<b>524.6 (km<sup>2</sup>)</b>	<b>21.7</b>
<b>Fuentes puntuales</b>				
<i>Población</i>	41 082 (hab) <sup>d,e</sup>	14.8	81 832 (hab) <sup>d,e</sup>	21.0
<b>Total</b>		<b>48.1</b>		<b>65.6</b>

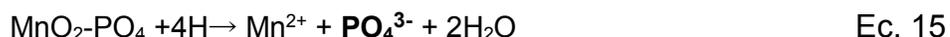
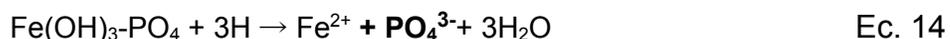
<sup>1</sup> Estimado en este trabajo utilizando la base de datos de Villanueva-Beltrán (2011); <sup>2</sup> Villanueva-Beltrán (2011); <sup>a</sup> Secretaría de Pesca (1988); <sup>b</sup> SIAP-SAGARPA (2013); <sup>c</sup> INEGI (2013a); <sup>d</sup> INEGI (2013b); <sup>e</sup> CONAPO (2013)

## 5.2. Experimento en laboratorio y extrapolación a las condiciones medidas en campo

A continuación se discuten los resultados de las pruebas experimentales de liberación de P y la estimación de CIP en función de las variaciones de Eh.

### 5.2.1. Liberación de P desde el sedimento a la columna de agua en función de Eh

Los resultados experimentales indican, que la liberación de Fe, Mn y P en sedimento suspendido es fuertemente regida por la disminución de Eh. En la Figura 17, Figura 18 y Figura 19 se observa, que las concentraciones medidas de Fe, Mn y P en la solución fueron inversamente proporcionales a Eh. Las condiciones reducidas en sedimento dan lugar a la reducción de FeOOH y MnO<sub>2</sub> como se describe en las ecuaciones ec. 12 y 13 y la consecuente liberación de P adsorbido a estos minerales (ec. 14 y 15).



Se observó que a partir de valores de Eh por debajo de 50 mV se presenta la liberación de P y de Mn en el sedimento, mientras que el Fe se libera a valores de Eh por debajo de 200 mV (Figura 17, Figura 18 y Figura 19). Los sedimentos de profundidad intermedia y profunda, liberan más P, Fe y Mn que los de profundidad somera.

La producción de CO<sub>2</sub> por mineralización de MO en sedimento es mayor en profundidad somera (Figura 20), coincidiendo con el mayor contenido de MO (Tabla 6). El CO<sub>2</sub> producido aumenta conforme se incrementa el Eh hasta 50 mV, debido a la mayor mineralización de MO y consecuente transformación a CO<sub>2</sub>.

La semejanza de las curvas de P, Fe y Mn y la diferencia con las de CO<sub>2</sub> sugieren que la liberación de P en el corto plazo se debe en mayor grado a la disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn que a la degradación de la MO. Sin embargo, considerando mayores tiempos de equilibrio, es posible que esta situación cambie.

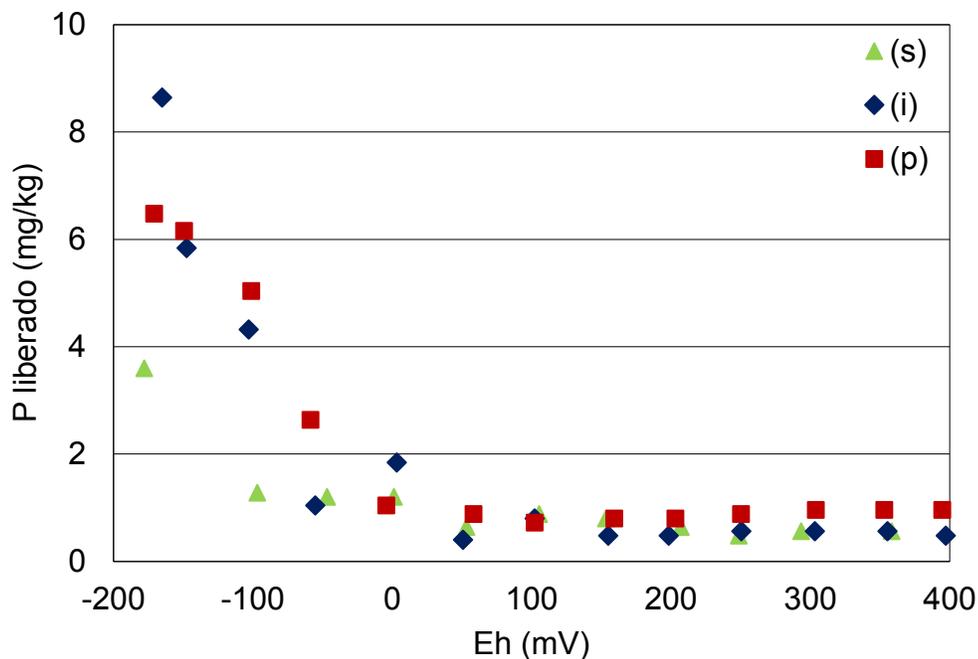


Figura 17. Liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera ( $s < 3.5\text{m}$ ,  $n=7$ ), intermedia ( $i=3.5\text{-}13\text{m}$ ,  $n=10$ ) y profunda ( $p > 13\text{m}$ ,  $n=6$ ). [Sed]=125 g/L,  $T=24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=4\text{-}7$ ,  $t_{\text{equil}}=2\text{d}$  en cada valor de Eh

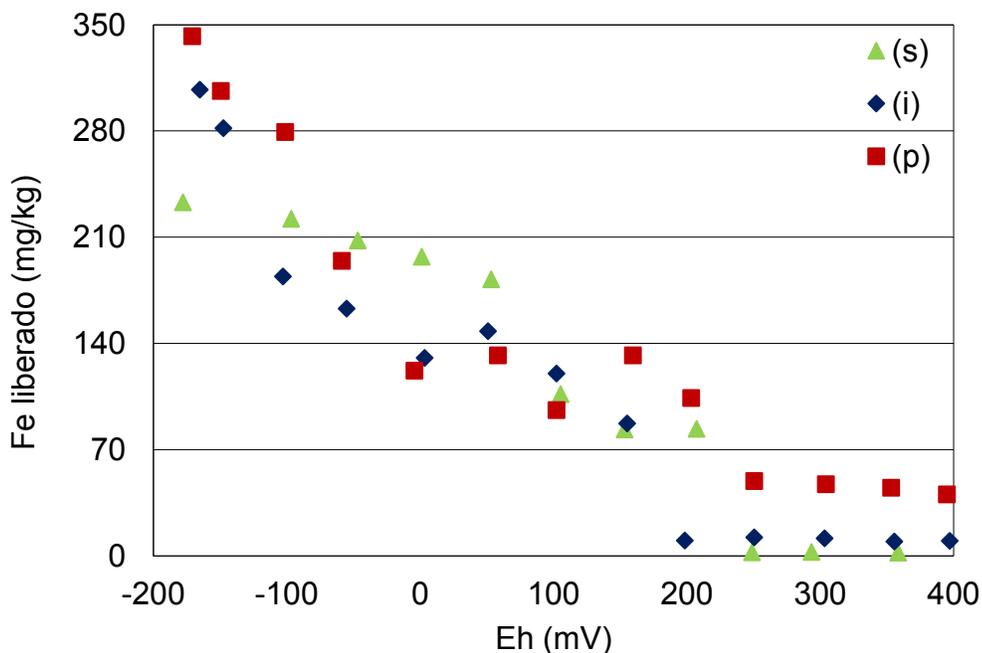


Figura 18. Liberación de Fe en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera ( $d < 3.5\text{m}$ ,  $n=7$ ), intermedia ( $d=3.5\text{-}13\text{m}$ ,  $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ ,  $n=6$ ). [Sed]=125 g/L,  $T=24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=4\text{-}7$ ,  $t_{\text{equil}}=2\text{d}$  en cada valor de Eh

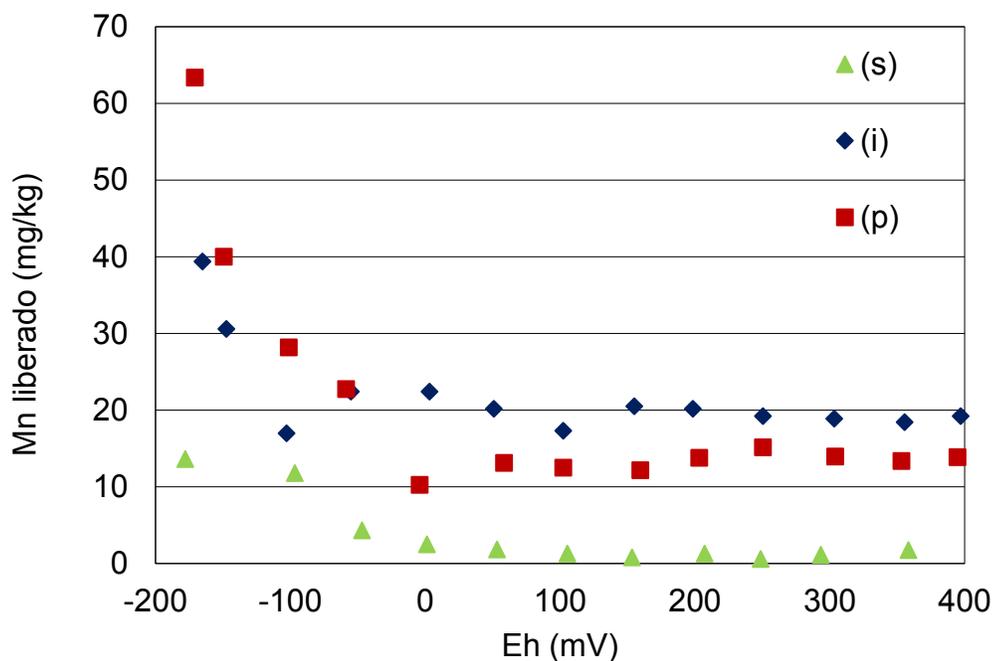


Figura 19. Liberación de Mn en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (s<3.5m, n=7), intermedia (i=3.5-13m, n=10) y profunda (p>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7,  $t_{equil}$ =2d en cada valor de Eh

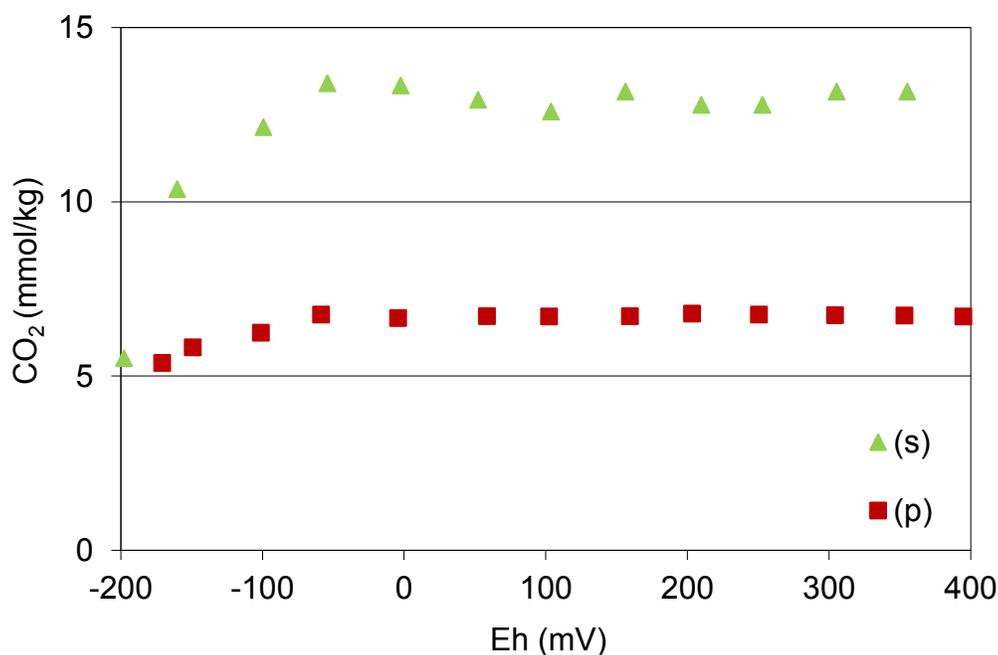


Figura 20. Generación de CO<sub>2</sub> por mineralización de MO. Sedimento combinado de profundidad (d) somera (d< 3.5m, n=7) y profunda (d>13m, n=6). [Sed]=125 g/L, T=24.9±0.8°C, pH=4-7,  $t_{equil}$ =2d en cada valor de Eh

Cuando el Eh se incrementó de -200 a 400 mV, el pH en sedimento disminuyó aproximadamente de 7.0 a 3.8. (Figura 21). La pendiente Eh/pH fue de -0.005 mV por unidad de pH, siendo mayor que la pendiente teórica de -59 mV por unidad de pH cuando el potencial es controlado por los sistemas de hidrógeno u oxígeno. El Eh medido en el sistema agua-sedimento es una combinación de todos las pares redox presentes; sin embargo, en este estudio la pendiente Eh/pH es controlada principalmente por el Fe (De Laune y Smith 1985).

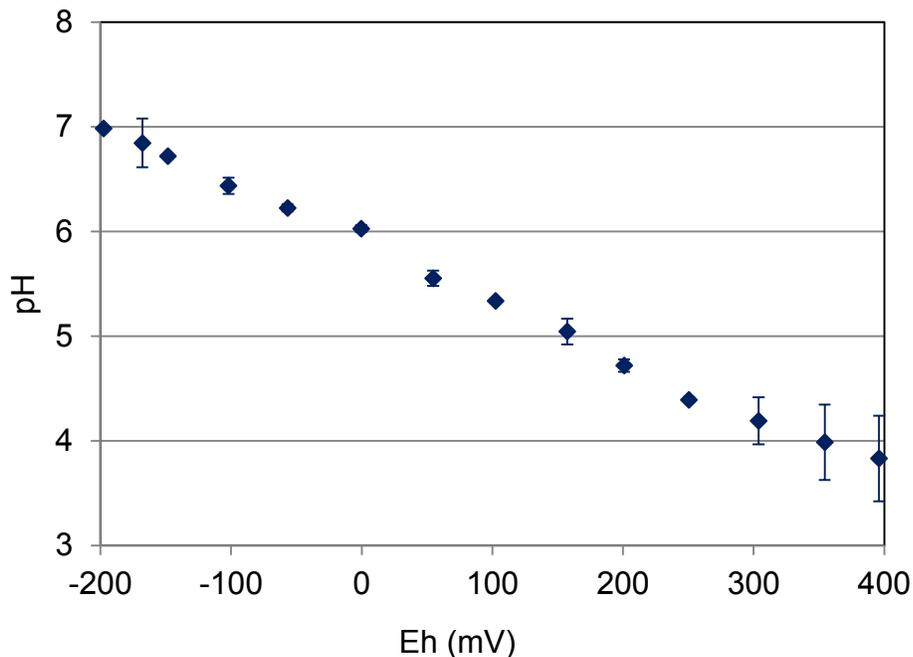


Figura 21. Valores promedio de pH determinado en los experimentos de liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad somera ( $d < 3.5\text{m}$ ,  $n=7$ ), intermedia ( $d=3.5\text{-}13\text{m}$ ,  $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ ,  $n=6$ ).  $[\text{Sed}] = 125\text{ g/L}$ ,  $T = 24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{equil}} = 2\text{d}$  en cada valor de Eh.

### 5.2.2. Espesor de sedimento donde se lleva cabo la liberación de P

La Figura 22 muestra la relación entre masa de P liberado y la porosidad del sedimento. Se observa que la porosidad de los sedimentos varía con la profundidad de la presa, los sedimentos con mayor porosidad corresponden al sitio más profundo (sitio 7). En este sitio la porosidad disminuye originando que la liberación de P ocurra

en un espesor de 5 a 15 cm de sedimento. En cambio en los sitios con profundidad somera e intermedia la porosidad de sedimento a partir de 10 cm de espesor no presenta cambios considerables, presentándose liberación de P en al menos 25 cm de profundidad.

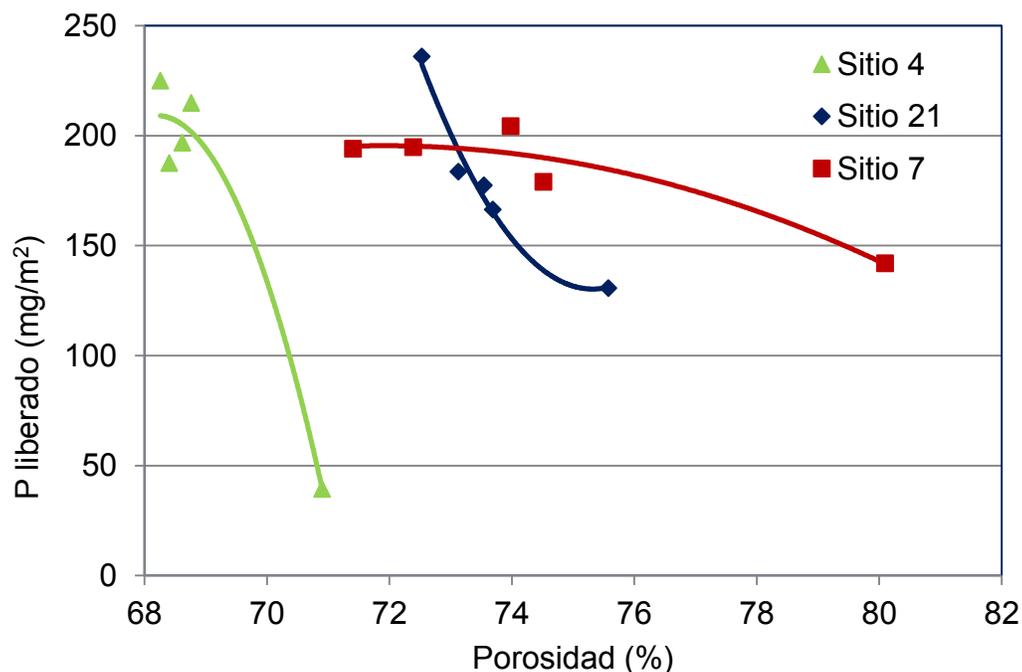


Figura 22. P liberado por unidad de área en función de la porosidad de sedimento. Los sedimentos corresponden a núcleos colectados en el sitio 4 (somera:  $d < 3.5\text{m}$ ), sitio 7 (profunda:  $d > 13\text{m}$ ) y sitio 21 (intermedia:  $d = 3.5\text{-}13\text{m}$ ). El espesor de sedimento incrementa 5 cm en cada punto experimental de derecha a izquierda.  $T = 10.1 \pm 0.6$  °C.  $E_h = -391 \pm 56$  mV

### 5.2.3. Extrapolación de liberación de P a las condiciones de campo

Los resultados obtenidos del experimento de liberación de P en función de Eh, utilizando muestras combinadas de diferentes sitios (n) para representar profundidad somera ( $d < 3.5\text{m}$ ), intermedia ( $3.5 < d < 13\text{m}$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ ) se presentan en el Anexo 1.1. Al graficar estos resultados de liberación de P (Figura 23) se obtuvieron las Ecs. 16 y 17 las cuales representan líneas de tendencia que se ajustaron a los datos de liberación de P por unidad de área del fondo de la presa y permiten

determinar el flujo de P en función del Eh medido en campo. Aplicando estas ecuaciones por cada valor de Eh medido en la presa durante todos los eventos de muestreo con su respectiva área de influencia (Tabla 10, Figura 24, Anexo 2.) se calculó el flujo de P en la presa Valle de Bravo.

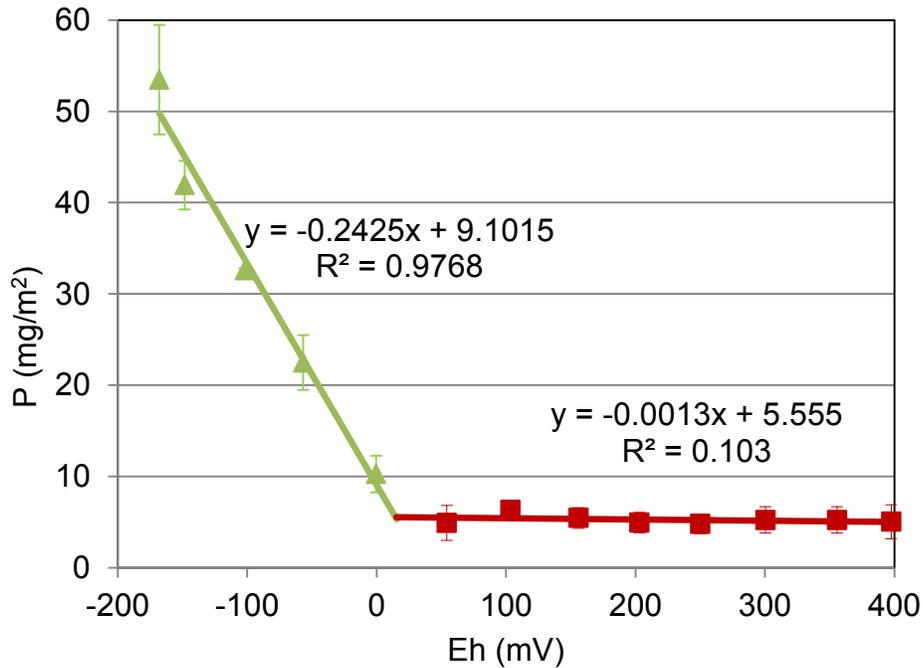


Figura 23. Modelamiento de los datos experimentales de liberación de P en función de Eh, para obtener las ecuaciones que permiten determinar el flujo de P en función del Eh medido en campo

$$FP = \frac{\sum_{i=1}^n (0.2425 Eh_i + 9.1015) A_i}{A \cdot t} \quad \text{Ec. 16}$$

$$FP = \frac{\sum_{i=1}^n (0.0013 Eh_i + 5.555) A_i}{A \cdot t} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

$FP$  = flujo de P ( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )

$Eh_i$  = potencial redox medido en sedimento (mV)

$A_i$  = área de influencia para cada Eh medido ( $\text{m}^2$ )

$A$  = área total de la presa ( $\text{m}^2$ )

$t$  = días entre un muestreo y otro (d)

Tabla 10. Áreas con diferentes valores de Eh durante los eventos de muestreo (km<sup>2</sup>). Las áreas fueron calculadas con un intervalo de 10 mV y son presentadas aquí en intervalos de 50 mV

Año	2010								2011						
Fecha de muestreo	Mar 23	Abr 27	Jun 03	Jul 22	Ago 25	Sep 30	Nov 10	Dic 14	Ene 25	Mar 02	Abr 06	May 17	Jul 06	Ago 25	Oct 10
Rango de Eh (mV)															
-300 - -250	0.00	0.00	0.00	0.00	2.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-250 - -200	1.53	0.00	0.00	8.26	8.14	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	10.28	5.14	0.00
-200 - -150	1.96	0.00	0.00	4.85	3.11	6.99	0.03	0.00	0.00	0.49	0.84	11.89	4.17	7.69	0.76
-150 - -100	2.50	0.00	0.68	2.21	1.71	4.52	9.48	1.22	1.59	6.49	10.57	2.07	1.85	1.95	11.19
-100 - -50	6.61	0.00	3.89	1.13	1.13	2.33	5.63	9.28	5.44	6.35	2.79	1.10	0.57	1.06	3.44
-50 - 0	4.38	2.43	11.31	0.42	0.39	1.01	1.42	4.13	6.80	2.34	1.21	0.45	0.03	0.68	1.20
0 - 50	0.07	9.48	0.54	0.00	0.08	1.05	0.35	1.12	2.75	0.85	0.81	0.19	0.00	0.36	0.21
50 - 100	0.00	4.74	0.17	0.00	0.05	0.19	0.01	0.65	0.24	0.39	0.48	0.11	0.00	0.00	0.06
100 - 150	0.00	0.18	0.07	0.00	0.00	0.13	0.00	0.37	0.00	0.08	0.28	0.07	0.00	0.00	0.00
150 - 200	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.08	0.00	0.13	0.00	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00
200 - 250	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
250 - 300	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Área total</b>	<b>17.04</b>	<b>16.91</b>	<b>16.69</b>	<b>16.87</b>	<b>16.91</b>	<b>17.02</b>	<b>16.93</b>	<b>17.04</b>	<b>16.82</b>	<b>17.00</b>	<b>17.03</b>	<b>16.91</b>	<b>16.91</b>	<b>16.88</b>	<b>16.86</b>

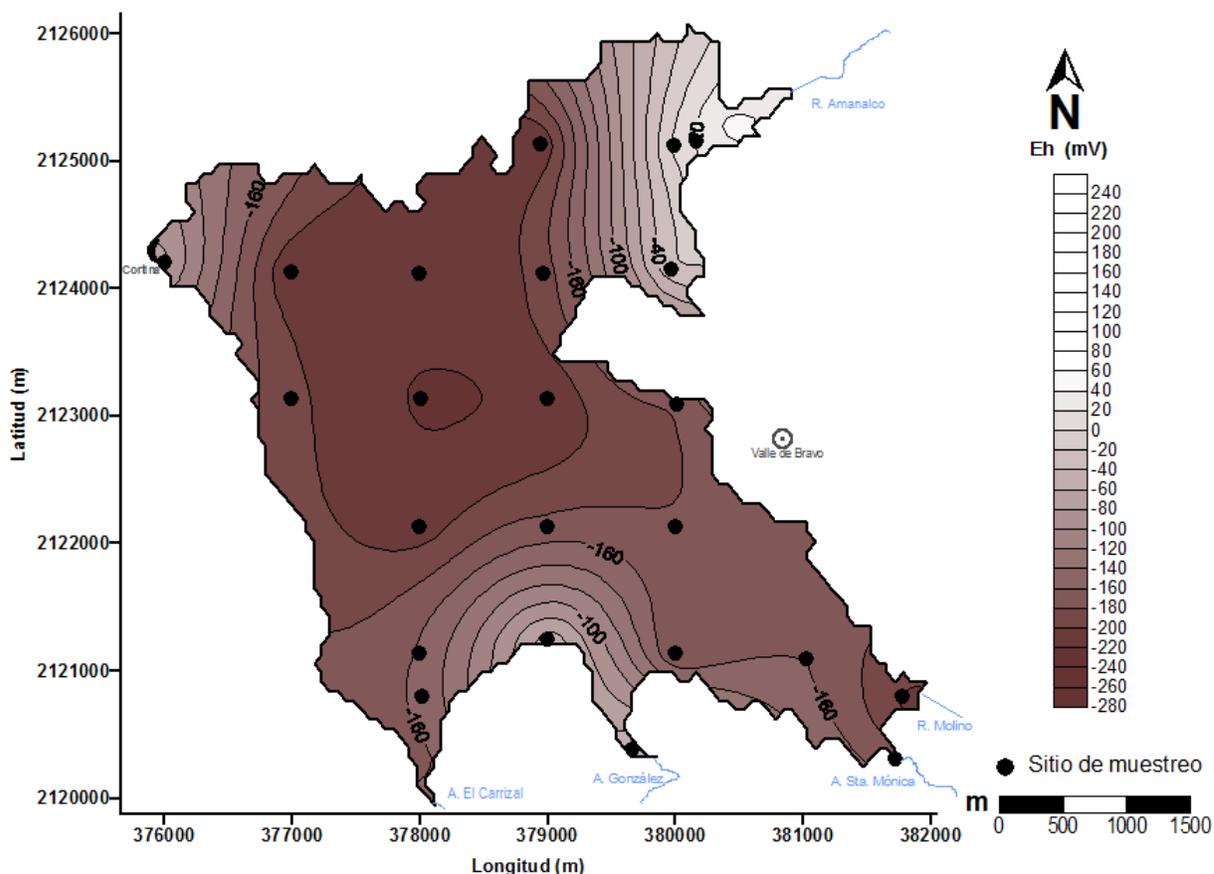


Figura 24. Ejemplo de la distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2011. El área de influencia para Eh por cada sitio de muestreo se estimó utilizando el *software* Surfer v.8

El flujo de P en la presa Valle de Bravo se muestra en la Figura 25. Se observa que para el periodo de estudio el flujo oscila entre  $-7.5$  y  $7.8$   $\text{mg}/\text{m}^2\text{-d}$ , presentándose mayor flujo positivo hacia la columna de agua en los meses de mayo a agosto, coincidiendo con la época de estratificación de la columna de agua. Mientras que, en los meses de mezcla del agua en la presa (octubre-febrero) el flujo es negativo. Analizando estos flujos de P para periodos anuales, se determinó una CIP-Eh de  $24.2 \pm 2.5$   $\text{t}/\text{año}$ . De acuerdo a estudios reportados en literatura se ha encontrado que el flujo de P en cuerpos de agua con condiciones reducidas es positivo, mientras que, a condiciones aerobias este flujo es negativo o cercano a cero (Miao *et al.* 2006b; Haggard *et al.* 2005; Holmes 2004; Malecki *et al.* 2004). Atribuyendo la CIP a la reducción de Fe y Mn en el sedimento debido a las condiciones redox en la interface agua (Mortimer 1971).

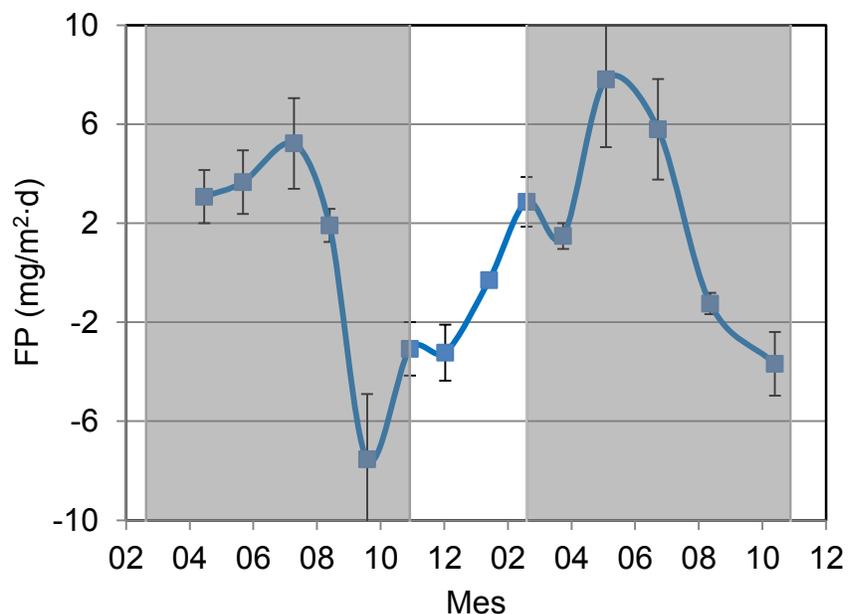


Figura 25. Flujo de P (FP) estimado en función de las variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh). Determinadas durante el periodo (Abril 2010 - Octubre 2011). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua

### 5.3. CIP a partir de balance de masa de P

Los resultados del BM de P (Anexo 3) muestran que el flujo de P en sedimento oscila entre -12.1 a 11.2 mg/m<sup>2</sup>·d. Al igual que el flujo estimado en función de Eh, éste es positivo en los meses de mayo-agosto, coincidiendo con la época de estratificación de la columna de agua. Mientras que, en los meses de mezcla del agua en la presa (octubre-febrero) el flujo es negativo. Analizando el BM de P por periodos anuales resultó en una CIP-BM de 26.4 ± 4.9 t/año (Figura 26), la cual es cercana al resultado obtenido en función de Eh (Tabla 11). Sin embargo, al comparar los flujos de P por periodo de muestreo (Figura 27) se observa mayor flujo de P estimado con MB que con Eh cuando el agua de la presa esta estratificada (de marzo a septiembre) y menor flujo con MB que con Eh durante periodos de mezcla del agua (de octubre a febrero).

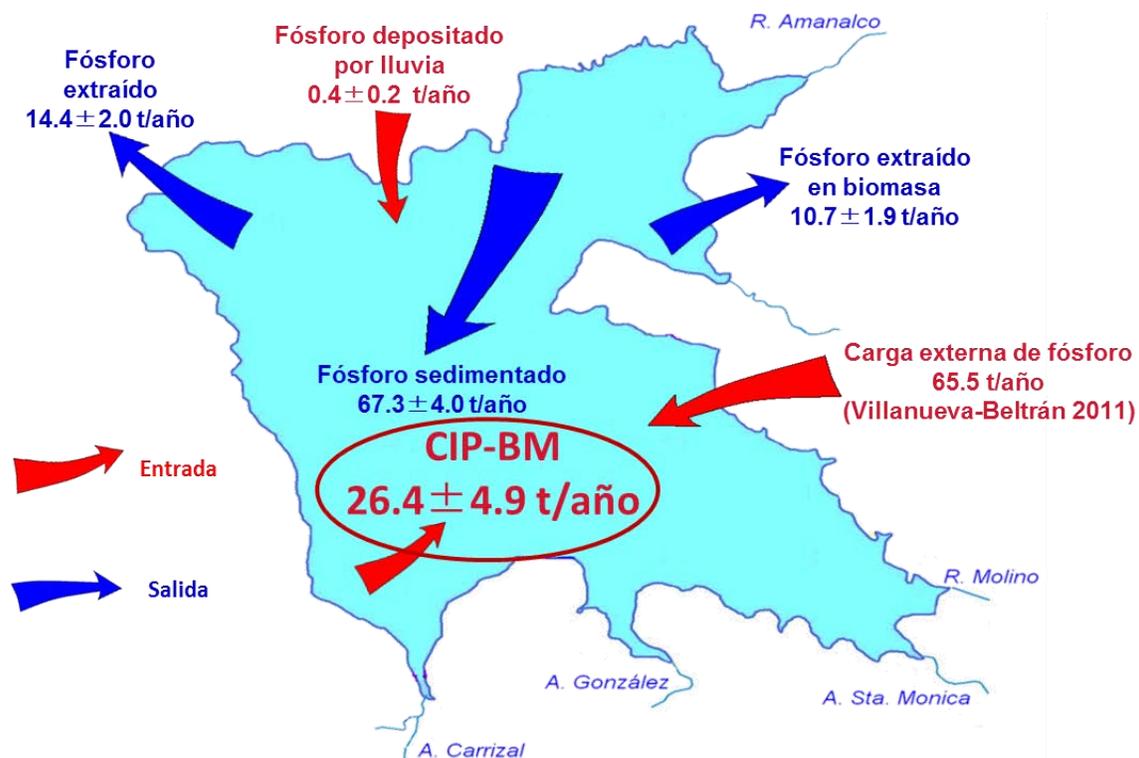


Figura 26. Carga interna de P estimada por balance de masa (CIP-BM). Los datos se presentan en la Tabla 17 del anexo 3

Para explicar estas diferencias, se analizaron las formas químicas de Fe en el diagrama Pourbaix para Eh y pH medidos en el experimento de liberación de P y en campo (Figura 28). Se observa que para Eh arriba de 300 mV el pH experimental disminuye hasta alrededor de 4, mientras que en las mediciones de campo pH se mantiene alrededor de 8. Bajo estas condiciones de Eh=300 mV y pH=8, Fe forma  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que adsorbe P del agua. Estas diferencias explican el menor flujo de P por BM que por Eh debido a los valores más bajos de pH en el experimento cuyos resultados se aplican para determinar CIP-Eh. Asimismo, cuando Eh es menor a -200 mV, el pH medido en campo es ligeramente más alcalino (pH~8) que el pH medido en el laboratorio (pH~7). La disminución de pH en el experimento de laboratorio se debe a la reacción de oxidación de hierro, que produce protones que se quedan en la solución:

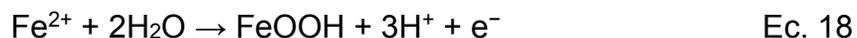


Tabla 11 Flujo de P (FP) por evento de muestreo

Evento de muestreo	Fecha de muestreo	FP-Eh (mg/m <sup>2</sup> -d)	FP-MB (mg/m <sup>2</sup> -d)
3	Abr 27, 2010	3.1	9.0
4	Jun 03, 2010	3.7	5.9
5	Jul 22, 2010	5.2	10.5
6	Ago 25, 2010	1.9	-7.2
7	Sep 30, 2010	-7.5	-12.1
8	Nov 11, 2010	-3.1	1.3
9	Dic 14, 2010	-3.2	1.2
10	Ene 25, 2011	-0.3	2.6
11	Mar 02, 2011	2.9	2.7
12	Abr 06, 2011	1.5	-8.7
13	May 17, 2011	7.8	11.2
14	Jul 06, 2011	5.8	-1.9
15	Ago 25, 2011	-1.2	-10.3
16	Oct 26, 2011	-3.7	0.5
<b>Periodo anual</b>			
3-12	Abr 27, 2010 – Abr 06, 2011	3.3	4.7
4-13	Jun 03, 2010 – May 17, 2011	3.8	5.0
5-14	Jul 22, 2010 - Jul 06, 2011	3.9	4.9
6-15	Ago 08, 2010 - Ago 25, 2011	4.0	3.8
7-16	Sep 30, 2010 - Oct 26, 2011	4.5	3.2
<b>Flujo promedio diario de P (mg/m<sup>2</sup>-d)</b>		<b>3.9 ± 0.4</b>	<b>4.3 ± 0.8</b>
<b>CIP promedio anual (t/año)</b>		<b>24.2 ± 2.5</b>	<b>26.4 ± 4.9</b>

Debido a la limitada capacidad buffer en el experimento por la falta de entrada de materia orgánica y minerales, los protones formados acidifican el sistema. Cuando se presentan las condiciones de Eh=-200 mV y pH=8 en campo, el Fe se disuelve como Fe<sup>2+</sup>, liberando el P adsorbido. Esto puede explicar por qué el flujo de P por MB es mayor que el flujo de P por Eh, ya que la liberación de P tiene lugar al convertirse los compuestos de Fe a sulfuro de hierro a través de la reducción bacteriana del sulfato durante la estratificación térmica del agua y consecuente anoxia (Roden y Edmonds 1997).

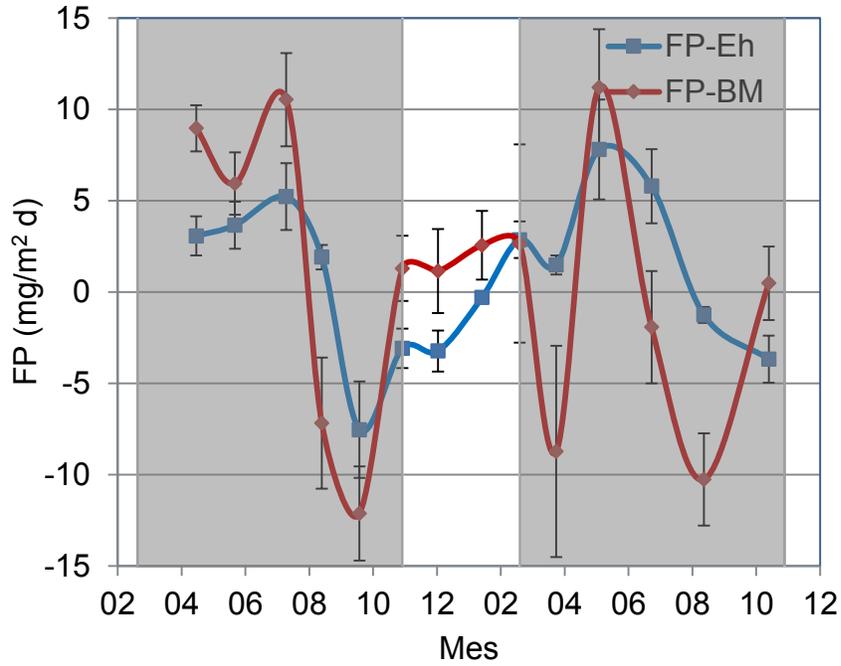


Figura 27. Flujo de P (FP) estimado por variaciones de Eh en sedimento (FP-Eh) y por balance de masa (FP-BM). (Periodo: abril de 2010 a octubre de 2011). El área sombreada representa el periodo de estratificación de la columna de agua

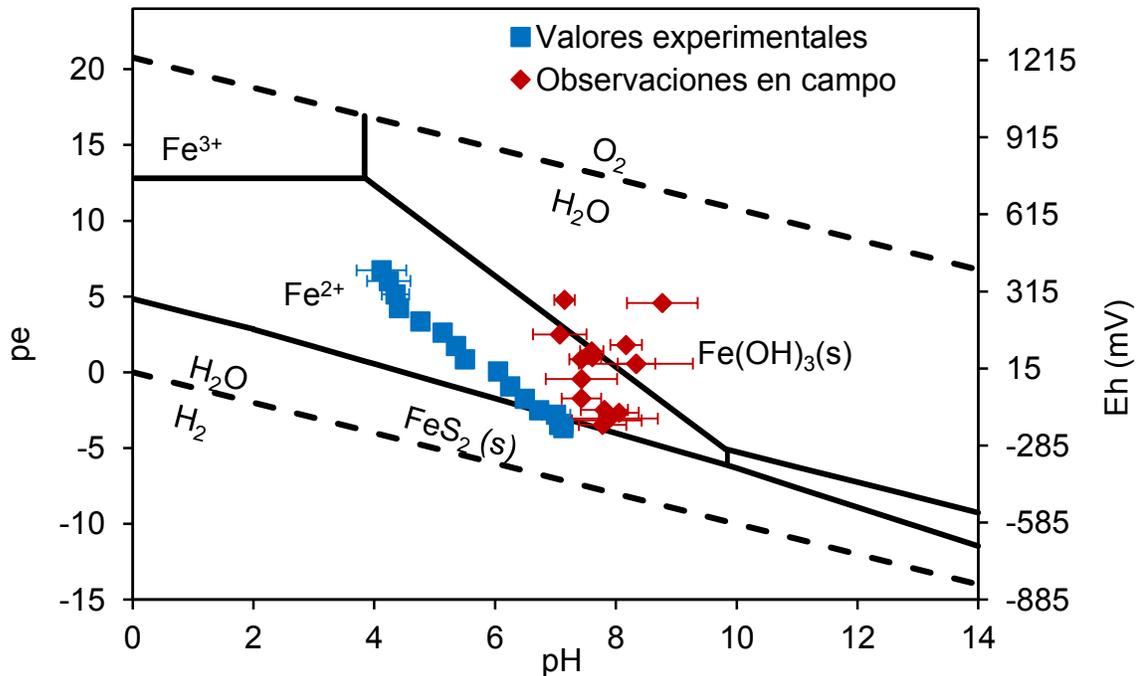


Figura 28. Diagrama Pourbaix del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-S ; pFe = 6 y pS = 3. Las reacciones y constantes de equilibrio son obtenidas de Kehew (2001), citado en Hansen et al. (2013)

Asimismo, estudios anteriores han reportado que en condiciones alcalinas aumenta la liberación de P por el intercambio entre el P-PO<sub>4</sub>, que se encuentra ligado a óxidos de Fe y de Al con iones de OH<sup>-</sup> (Wu *et al.* 2014; Solim y Wanganeo 2009).

#### **5.4. CIP obtenida con el análisis de la variación de las concentraciones de este nutriente en el perfil de sedimento**

Se calculó la disminución de P total en los perfiles de sedimento en porcentaje de la concentración determinada en la primera sección, que es la más reciente. Los resultados de concentración de P total en sedimento muestran una disminución de aproximadamente 30% en la primera sección (0-5 cm), tanto para los sedimentos en la profundidad intermedia como en los sedimentos del área profunda de la presa (Figura 29). La concentración de P disminuye en un 35% en los 20 cm más superficiales del sedimento. El núcleo de sedimento del sitio más somero de la presa muestra un patrón diferente en la concentración de P total, probablemente debido a una mayor influencia de la CEP en este sitio. Dado que la profundidad somera de la presa tiene un área relativamente pequeña (Tabla 6) y la liberación de P es menor (Figura 17), se considera que el P liberado del sedimento de profundidad intermedia y profunda tiene la mayor contribución sobre la CIP en la presa.

De acuerdo al porcentaje de disminución de P en el espesor de 0-5 cm de sedimento y a la sedimentación de 67.3 t/año se estima una CIP-NS de  $23.5 \pm 1.4$  t/año con un flujo promedio de  $3.8 \pm 0.1$  mg/m<sup>2</sup>·d.

En el Anexo 5 se presentan los resultados de especiación de P en el perfil de sedimento. La disminución de P en función de la profundidad del perfil de sedimento (Figura 30), confirma que el P unido a óxidos de Al/Fe es la fracción que liberan P a la columna de agua (Figura 31), causando la CIP. Esta liberación de P se puede explicar por las condiciones reducidas en sedimento que podrían causar la liberación de P unidos a óxidos de Fe en sedimento. Además, esta disminución en el contenido de P unido a Al/Fe con la profundidad podría explicarse por la disminución de pH con la profundidad, lo que mejora la desorción de P (Gonsiorczyk *et al.* 1998).

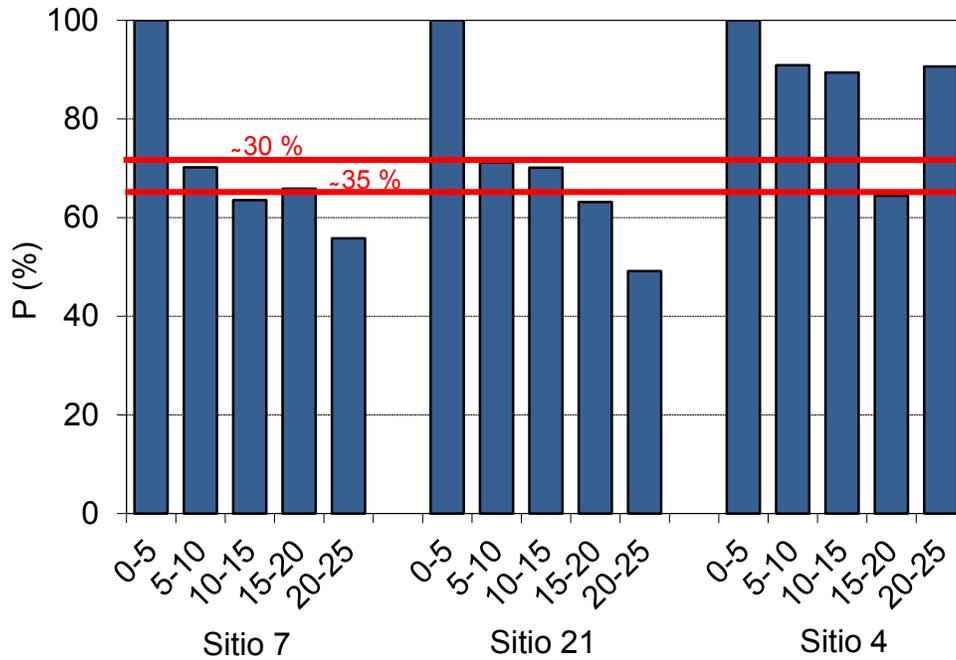


Figura 29. Variación de P total en el perfil de sedimento de la presa. Los sedimentos corresponden a núcleos colectados en el sitio 4 (somera:  $d < 3.5\text{m}$ ), sitio 7 (profunda:  $d > 13\text{m}$ ) y sitio 21 (intermedia:  $d = 3.5\text{-}13\text{m}$ ). Los números en el eje x indican espesor de la sección (en centímetros)

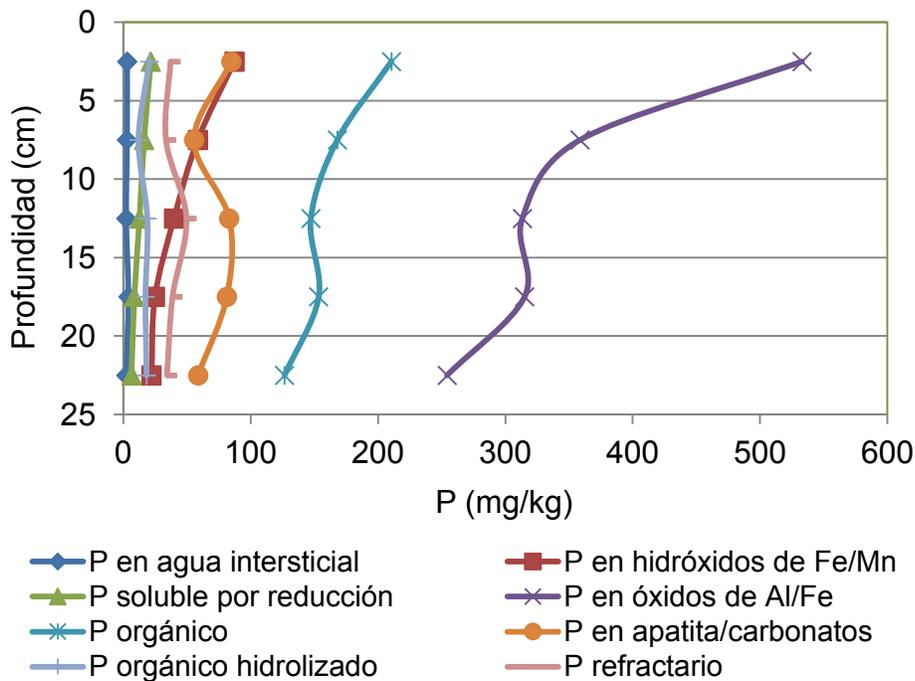


Figura 30. Variación del contenido de P por fracción en el perfil de sedimento. Promedio de núcleos de sedimento colectados en el sitio 7 (profunda:  $d > 13\text{m}$ ) y sitio 21 (intermedia:  $d = 3.5\text{-}13\text{m}$ )

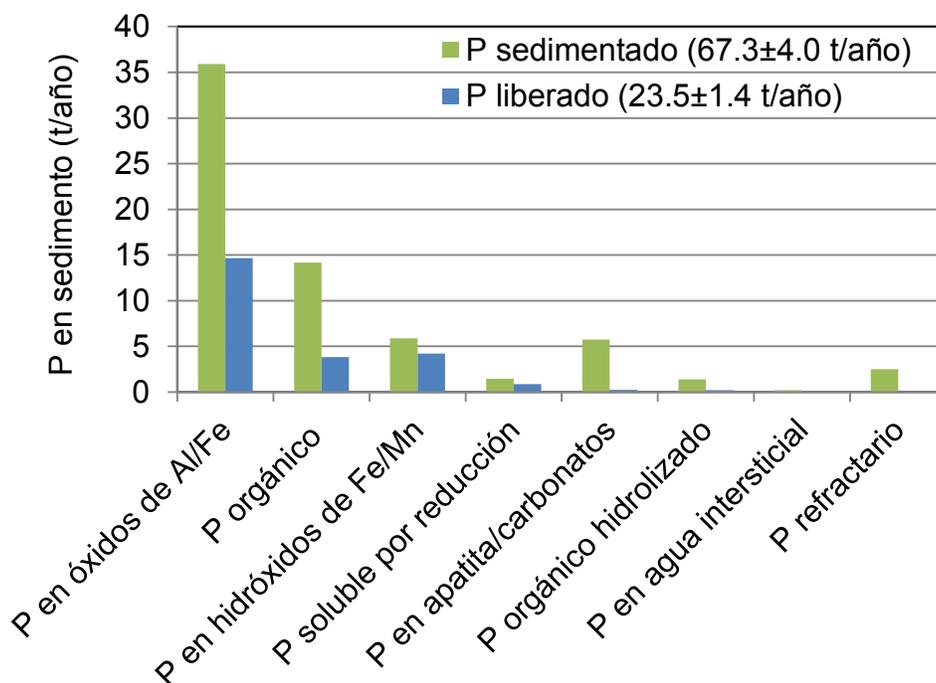


Figura 31. P liberado por fracción en el perfil de sedimento. Promedio de núcleos de sedimento colectados en el sitio 7 (profunda:  $d > 13\text{m}$ ) y sitio 21 (intermedia:  $d = 3.5\text{-}13\text{m}$ )

Las especies de P unidas a óxidos de Al/Fe, hidróxidos de Fe/Mn y P orgánico representa el P débilmente adsorbido en el sedimento y son las especies que liberan P en forma biodisponible al agua como ortofosfato (Zhou *et al.* 2001), siendo directamente asimilable por algas y, por tanto, contribuye fuertemente a la eutrofización (Yalcin *et al.* 2012).

### 5.5. Validación de los resultados de CIP en la presa Valle de Bravo

Los resultados de CIP-Eh, CIP-BM y CIP-NS son comparados entre sí (Figura 32). Se observa que la CIP-Eh y la CIP-NS se encuentran dentro de la desviación estándar de la CIP-BM, validando el resultado de CIP-Eh. Se concluye que la CIP anual en el embalse, puede ser evaluada en función de las variaciones de Eh en sedimento.

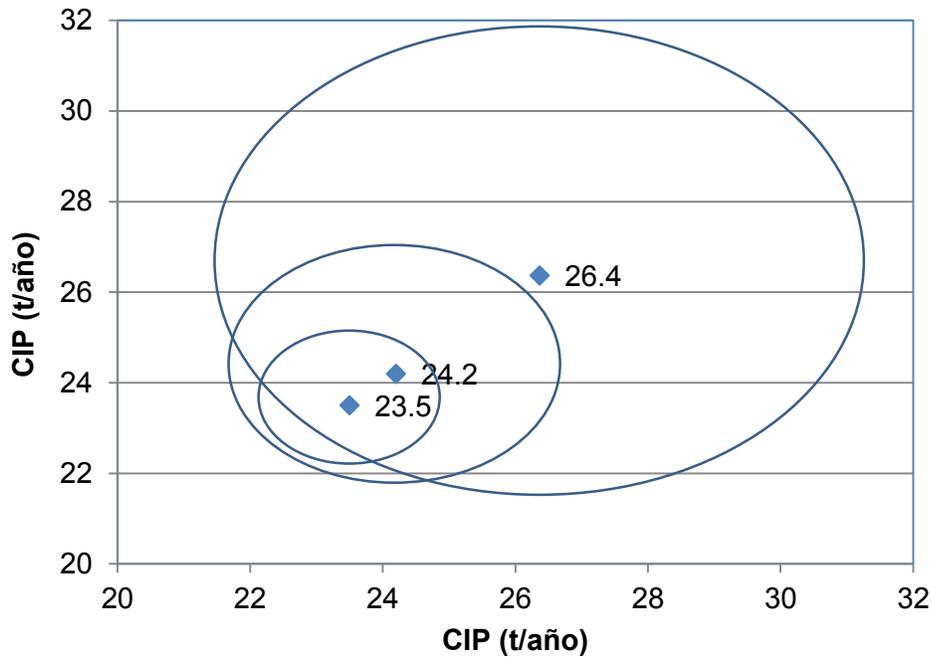


Figura 32. Promedio de carga interna de P determinada por balance de masa (CIP-BM=26.4  $\pm$  4.9), Eh (CIP-Eh=24.2  $\pm$  2.5) y por disminución de P en núcleos de sedimento (CIP-NS=23.5  $\pm$  1.4)

### 5.6. Aplicación de modelo matemático para evaluar la cantidad de adsorbente y la duración del control de P en la presa Valle de Bravo

Los valores de los parámetros utilizados en el modelo matemático para determinar la duración del control de P en la presa Valle de Bravo se presentan en la Tabla 12.

La distribución del adsorbente de P en  $x$ ,  $y$  y  $Ads_{capa}$  son presentados en la Tabla 13. Sin sombreado se presenta  $Ads_{capa}$  para cada año después de la aplicación y con sombreado claro, los valores de  $Ads_{exc}$  que son las sumas de  $Ads_{capa}$ . Con sombreado obscuro, se presentan los porcentajes de adsorbente, que quedan sepultados debajo de la zona de mezcla (capa "x"), de donde aún se genera CIP por difusión debido a procesos cinéticos lentos en el espesor de 20 cm de sedimento.

Se observa que  $Ads_{capa}$  sigue siendo positivo hasta cinco años después de la aplicación del adsorbente en la superficie del sedimento, por lo que de acuerdo a la

Ec. 12, el control de P en sedimento tiene una duración de cinco años y debe aplicarse nuevamente el adsorbente al 6o. año, ya que continua el aporte de P al sedimento por CEP. La CIP desde la capa  $x$  representa 60% de CI total de P y el 40% restante se libera en aproximadamente hasta una profundidad de 20 cm de sedimento. Dado que la cantidad total de adsorbente enterrado debajo de  $x$ , es de 65%, esta cantidad puede inmovizar el 40% de CIP que se libera por debajo de  $x$ , pero el adsorbente restante sería enterrado debido a la sedimentación y de ninguna utilidad para el control de P en el sedimento. Por lo tanto, para el control de la CIP se recomiendan aplicaciones anuales del adsorbente.

Tabla 12 Valores de parámetros usados para determinar la cantidad de adsorbente de P y la frecuencia de aplicación en la presa Valle de Bravo

Parámetro	Simbología	Unidades	Cantidad
Espesor de sedimento mezclado por procesos físicos y/o biológicos	$x$	cm	5.5
Capa de sedimento acumulado anualmente	$y$	cm	1.1
P potencialmente disponible	$P_{pd}$	mg/kg	d(i)=348 d(p)=385
Densidad de sedimento en el espesor "x"	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	d(i)=0.14 d(p)=0.11
Área de la carga interna	$A$	ha	d(i)=850 d(p)=700
Dosis de adsorbente por unidad de P	$dAds$	kg/kg	100
Concentración inicial de P total en agua	$[P]$	mg/L	0.083
Concentración de P en el agua en estado mesotrófico	$0.015 < EM < 0.025$	mg/L	$0.015 < EM < 0.025$
Volumen de agua	$V$	Vm <sup>3</sup>	344.9
Carga externa de P	$CE$	t/año	65.5 <sup>1</sup>
P extraído	$P_{extr}$	t/año	19.1
P sedimentado	$P_{sed}$	t/año	67.3
Carga interna de P	$CI$	t/año	24.2

d(i) = profundidad intermedia; d(p) = área profunda; <sup>1</sup>Villanueva Beltrán (2011)

Tabla 13. Distribución de adsorbente en las capas de sedimento. Adsorbente aplicado: 100% para  $P_{pd}$  y 115% para  $P_{pd}$  que se acumula en los siguientes años,  $x=5.5$  cm

$y$ (cm)	<i>Distribución de adsorbente en cada capa (%)</i>						
	año 0	1er año	2do año	3er año	4to año	5to año	6to año
6.6							-0.83
5.5						2.50	-0.83
4.4					5.83	2.50	-0.83
3.3				9.17	5.83	2.50	-0.83
2.2			12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83
1.1		15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83
0.0	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-5.00
-1.1	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	15.00	
-2.2	19.17	15.83	12.50	9.17	35.00		
-3.3	19.17	15.83	12.50	55.00			
-4.4	19.17	15.83	75.00				
-5.5	19.17	95.00					
-6.6	115.02						
adsorbente que queda sepultado abajo de la capa "x" (total 65%)	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83

Aplicando las ecuaciones del control de P en agua, se determinó la reducción de CEP necesaria para mantener la concentración de P en estado estacionario en la columna de agua de la presa. Por prueba y error, se estimó que una reducción del 36% de CEP y una sola aplicación de adsorbente en agua permitirían mantener las concentraciones de P en estado estacionario dentro de los límites del Estado Mesotrófico y teniendo que controlar únicamente la CIP en aplicaciones posteriores.

Basado en esto, se determinó la cantidad de adsorbente requerido para controlar P en el agua, teniendo en cuenta los siguientes escenarios:

- Sin variación en CEP (CEP=65.5 t/año) y
- Con una reducción en CEP de 36% (CEP = 41,9 t/año)

Con el último escenario se consideró, que tanto  $P_{sed}$  como CI disminuyen en la misma proporción que la CEP. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

Teniendo en cuenta la CEP actual, se necesitan aplicaciones constantes de adsorbente en agua y sedimentos para mantener las concentraciones de P dentro de los límites de EM. La reducción del 36% de CE<sub>p</sub> (41.9 t/año) y una sola aplicación del adsorbente en la columna de agua permite limitar el control de P solamente a CIP, con aplicaciones de cantidades pequeñas de adsorbente.

Tabla 14. Cantidades de adsorbente para regular P en agua y en sedimento de la presa Valle de Bravo

Escenario	Aplicación en agua (t)	Aplicación en sedimento (t)
<b>CEP actual de 65.5 t/año</b>		
<b><i>Aplicación anual</i></b>		
Inicio	1 825	3 911
Aplicaciones posteriores	770 cada año	652
<b><i>Aplicación cada seis años</i></b>		
Inicio	1 825	8 409
Aplicaciones posteriores	770/año	4 498
<b>CEP reducida de 41.9 t/año</b>		
<b><i>Aplicación anual</i></b>		
Inicio	1 653	2 503
Aplicaciones posteriores	0	417
<b><i>Aplicación cada seis años</i></b>		
Inicio	1 653	5 382
Aplicaciones posteriores	0	2 879



## 6. Conclusiones y recomendaciones

### Conclusiones

Las concentraciones medidas de P-PO<sub>4</sub> en agua de fondo de la presa son inversamente proporcionales al Eh en sedimento ya que a menor Eh mayor concentración de este nutriente en agua, debido a la disolución reductiva de minerales de Fe y Mn en sedimento.

De acuerdo a los resultados de liberación de P en núcleos de sedimento y al contenido de P en el perfil de sedimento, el espesor de sedimento donde se lleva a cabo la liberación de P varía entre 15 y 20 cm, liberándose alrededor del 30% del P total en los primeros 5 cm para luego disminuir ésta con la profundidad.

Se encontró que la CIP en el cuerpo de agua, puede ser evaluada en función de las variaciones de Eh en sedimento, al ser ésta validada con el balance de P y con la disminución del contenido de P en el perfil de sedimento. El resultado de CIP sugiere que ésta ocurre principalmente durante el periodo de mayo a agosto con un flujo promedio de  $3.9 \pm 0.4$  mg/m<sup>2</sup> d, coincidiendo con la época de estratificación de la columna de agua y resultando en una carga anual de  $24.2 \pm 2.5$  t/año de P.

Se demostró a través de un modelo matemático que se puede determinar la duración y la cantidad de adsorbente de P necesaria para remover e inmovilizar P proveniente de CEP y CIP en cuerpos de agua. Este modelo permite evaluar diferentes escenarios de CEP y encontrar la carga óptima para mantener las concentraciones de P, dentro del cuerpo de agua equivalentes al estado mesotrófico.

La aplicación de este modelo a la presa Valle de Bravo sugiere que bajo las condiciones actuales de CEP, se requieren realizar aplicaciones periódicas de adsorbente para controlar P. Sin embargo, reduciendo 36% la CEP se puede alcanzar y mantener la concentración de P en el intervalo que clasifica el agua en estado mesotrófico, siendo entonces necesario controlar solo la CIP.

### **Recomendaciones**

La medición de las concentraciones de Fe y SO<sub>4</sub> en agua y sedimento permitiría entender los mecanismos de liberación de P bajo condiciones reducidas. Dado que una reducción de sulfatos en sedimento podría tener una influencia importante en la liberación de P, dada la formación de sulfuro de hierro (FeS<sub>2</sub>).

De acuerdo a las especies de P en sedimento, el P en óxidos de Fe/Al es la especie más importante de la liberación de P a pH alto y a condiciones reducidas, por lo que, para futuras estimaciones de CIP es necesario el monitoreo de las concentraciones de Al y de pH, tanto en agua como en sedimento.

---

## 7. Referencias

- Acuagranjas-Conagua (Acuagranjas Consultores en Acuacultura, S.A. de C.V.-Comisión Nacional del Agua). 2009 Seguimiento de la calidad del agua de la presa Valle de Bravo, Villa victoria y el Bosque del sistema Cutzamala. Informe final. México.
- Afsar A. y S. Groves. 2009. Comparison of P-inactivation efficacy and ecotoxicity of alum and Phoslock. Report Number: IR 015/09. July 2009. Phoslock Water Solutions Limited
- APHA (American Public Health Association). 2005. Standard Methods for examination of water and wastewater. 21<sup>st</sup> Edition. APHA. Washington, DC. USA.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 2000. D2974-00 Standard test method for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils Disponible en World Wide Web: <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2974-00.htm>.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 2007. D422-63 Standard test method for particle-size analysis of soils. Disponible en World Wide Web: <http://www.astm.org/Standards/D422.htm>.
- Berg U., T. Neumann, D. Donnert, R. Nusch y D. Stuben. 2004. Sediment capping in eutrophic lakes: efficiency of undisturbed barriers to immobilize phosphorus. Applied Geochemistry. 19: 1759–1771.
- CCVB-A (Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco). 2014. Presa de Valle de Bravo. Estado de México. Disponible en World Wide Web: <http://www.cuencaamanalcovalle.org/index.php>.
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente). 1996. Curso de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Editado por la CEPIS, Lima Perú. Septiembre 1996. Disponible en World Wide Web: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd33/sala13/041477-enfoqueeutrofificacion.pdf>.
- Chowdhury M. y D.A. Bakri. 2006. Diffusive nutrient flux at the sediment-water interface in Suma Park Reservoir, Australia. Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques, 51(1): 144-156.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2012. Proyectos Estratégicos de agua potable, drenaje y saneamiento. Disponible en World Wide Web: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SeguimientoPNI.pdf>.
-

- Conagua-IMTA (Comisiona Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2007. Banco Nacional de Datos de Aguas Superficiales (BANDAS), (CD-ROM), ver. 2007, México, Hidrometría y Sedimentos/IMTA.
- Conagua-IMTA (Comisiona Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2009. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. Proyecto TH0919. Jiutepec, Mor. p. 202.
- Conagua-IMTA (Comisiona Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2011. Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes. 3a. Etapa. Proyecto TH1126.3. Jiutepec, Mor. p. 148.
- CONAPO (Concejo Nacional de Población). 2013. Indicadores demográficos básicos 1990-2010. Disponible en World Wide Web:  
[http://www.conapo.gob.mx/es/CONAPO/Proyecciones\\_de\\_la\\_Poblacion\\_2010-2050](http://www.conapo.gob.mx/es/CONAPO/Proyecciones_de_la_Poblacion_2010-2050)
- Cooke G.D., E.B. Welch, S.A. Peterson y S.A. Nichols. 2005. Restoration and management of lakes and reservoirs. Taylor and Francis Group, 3a. Ed. Nueva York
- Corbett D., J. Walsh y K. Marciniak. 2009. Temporal and spatial variability of trace metals in sediments of two adjacent tributaries of the Neuse River Estuary, North Carolina, USA. Marine Pollution Bulletin. 58. 1739-1765.
- DeLaune R.D. y C.J. Smith. 1985. Release of nutrients and metals following oxidation of freshwater and saline sediment. Journal Environment Quality. 14(2):164–8.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 1989. Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89. México. p. 17.
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2002. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis: México, 31 de diciembre, p 85.
- Douglas G.D., J.A. Adeney y L.R. Zappia. 2000. Sediment remediation project: 1998/9 laboratory trial report. CSIRO Land and Water Technical report no. 6/00. CSIRO, Clayton South, Australia.
- EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Method EPA 6010 B Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Disponible en World Wide Web:  
<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-6010B.pdf>.

- 
- EPA (Environmental Protection Agency). 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses. Technical Manual. EPA-823-B-01-002. Washington, D.C.
- Fuller C., A. van Geen, M. Baskaran y R. Anima. 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{239, 240}\text{Pu}$ . *Marine Chemistry*. 64: 7-27.
- Gächter R. y B. Müller. 2003. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface *Limnology Oceanography*. 48(2): 929–933.
- Gibbs M. y D. Özkundakci. 2010. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment–water interface using core incubations. *Hydrobiologia*, 661(1): 21-35.
- Gibbs M.M., C.W. Hickey y D. Özkundakci. 2011. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*. 658: 253–275.
- Gonsiorczyk T., P. Casper y R. Koschel. 1998. Phosphorus binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hard water lake of the Baltic district (Germany). *Water Science Technology*. 37: 51–58.
- Haggard B., P. Moore y P. De Laune. 2005. Phosphorus Flux from Bottom Sediments in Lake Eucha, Oklahoma. *Journal of Environmental Quality*. 34. 724-728.
- Hansen A.M. y H. Márquez-Pacheco. 2012. MOCONPAI Modelo que determina la duración del control de fósforo en cuerpos de agua mediante remoción e inmovilización con adsorbente insoluble. Modelo matemático registrado por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Registro público del derecho de autor no. 03-2012-092610424400-01, Ciudad de México.
- Hansen A.M., F. Mahé, F. y C.E. Corzo-Juárez. 2013. Metodología para determinar la liberación de metales del sedimento al agua en lagos y embalses. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 29(3): 179-190.
- Heggie D.T., G.A. Logan, C.S. Smith, D.J. Fredericks y D. Palmer. 2008. Biogeochemical processes at the sediment–water interface, Bombah Broadwater, Myall Lakes. *Hydrobiologia*. 608: 49–67.
-

- 
- Holmes M. 2004. Relation of phosphorus release and sediment oxygen uptake to sediment characteristics in Big Platte Lake, Benzie Co., MI. Central Michigan University, Illinois, USA.
- Huang T., X. Ma, H. Cong y B. Chai. 2008. Microbial effects on phosphorus release in aquatic sediments. *Water Science and Technology*. 58(6): 1285-1289.
- Hupfer M., S. Gloess y H. Grossart. 2007. Polyphosphate accumulating microorganisms in aquatic sediments. *Aquatic Microbial Ecology*. 47:299–311.
- Hupfer M. y Lewandowski J. 2008. Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments – a Long-Lasting Paradigm in Limnology. *International Review of Hydrobiology*. 93(4–5): 415–432
- IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua). 2007. ERIC III (Extractor Rápido de Información Climatológica v.1.0). Jiutepec, Morelos.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2013a. Carta de uso del suelo y vegetación. Disponible en World Wide Web: <http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/recnat/usosuelo/default.aspx>
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2013b. Censo general de población y vivienda 1990. Disponible en World Wide Web: [http://www.inegi.org.mx/sistemas/consulta\\_resultados/iter1990.aspx?c=27439&s=est](http://www.inegi.org.mx/sistemas/consulta_resultados/iter1990.aspx?c=27439&s=est)
- Jensen H.S., P. Kristensen, E. Jeppesen y A. Skytthe. 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia*. 235/236: 731-743.
- Juárez-Badillo E. y A. Rico-Rodríguez. 2005. *Mecánica de sedimentos I: Fundamentos de la Mecánica de Sedimentos*. México. Limusa. 644 p.
- Kou S. 1996. Phosphorus. In: Sparks DL (ed) *Methods of soil analysis: part 3—chemical methods*. Book series 5. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- Lim B., K. Bomin y J. Choi. 2011. Evaluation of Nutrient Release from Sediments of Artificial Lake.. *Journal of Environmental Engineering*. 137(5): 347-254.
- Liu B., X. Liu, J. Yang, D.E.J. Garman, K. Zhang y H. Zhang. 2012. Research and application of in-situ control technology for sediment rehabilitation in eutrophic water bodies. *Water Science and Technology*. 1190-1199. DOI: 10.2166/wst.2012.927
-

- Łukawska-Matuszewska K., D. Vogt y R. Xie. 2013. Phosphorus pools and internal loading in a eutrophic lake with gradients in sediment geochemistry created by land use in the watershed. *Hydrobiologia*. 713: 183–197.
- Malecki L.M., J.R. White y K.R. Reddy. 2004. Nitrogen and Phosphorus Flux Rates from Sediment in the Lower St. Johns River Estuary. *J. Environ. Qual.* 33:1545–1555.
- Marie S.J., D.D.Jean-Marie y N.G. Bertrand. 2014. Speciation of phosphorus in the sediments of Lake Bini (Ngaoundere-Cameroon). *Environmental Technology*. DOI: 10.1080/09593330.2014.884171
- Márquez-Pacheco H., A.M. Hansen y A. Falcón-Rojas. 2013. Phosphorous control in a eutrophied reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*. 20(12). 8446–8456.
- Martino P. 1989. Curso básico sobre eutroficación. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. CEPIS. Disponible en World Wide Web: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/020465.pdf>
- Meis S., B.M. Spears, S.C. Maberly, M.B. O'Malley y R.G. Perkins. 2012. Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. *Journal Environmental Management*. 93: 185–193.
- Meis S., B.M. Spears, S.C. Maberly y R.G. Perkins. 2013. Assessing the mode of action of Phoslock® in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). *Water Research*. 47: 4460–4473.
- Merck 2013. Merck-chemicals base-parameters-from-a-to-z. Disponible en World Wide Web: [http://www.merckmillipore.com.mx/chemicals/phosphate/c\\_mWGb.s1LS8cAAAEWkelfVh](http://www.merckmillipore.com.mx/chemicals/phosphate/c_mWGb.s1LS8cAAAEWkelfVh)  
[II](#).
- Miao S., R.D. De Laune y A. Jugsujinda. 2006a. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment*. 371(1-3): 334-343.
- Miao S., R.D. De Launa y A. Jugsujinda. 2006b. Sediment nutrient flux in a coastal lake impacted by diverted Mississippi River water. *Chemistry and Ecology*. 22(6): 437–449.
- Mortimer C.H. 1971. Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes—Speculations on probable regulatory mechanisms. *Limnol. Oceanogr.*, 16: 387–404.

- Nürnberg G. 1984. The prediction of internal phosphorus load in lakes with anoxic hypolimnia. *Limnology and Oceanography*. 29(1): 111-124.
- Nürnberg G. 1987. A comparison of internal phosphorus loads in lakes with anoxic hypolimnia: Laboratory incubation versus in situ hypolimnetic phosphorus accumulation. *Limnology and Oceanography*. 32(5): 1160-1164.
- Nürnberg G. 2009. Assessing internal phosphorus load – Problems to be solved. *Lake and Reservoir Management*. 24(4): 419-432.
- Nürnberg G., M. Tarvainen, A.M. Ventelä y J.S. Sarvala. 2012. Internal phosphorus load estimation during biomanipulation in a large polymictic and mesotrophic lake. *Inland Waters*. 2: 147-162.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 1982. Eutrophication of waters: monitoring, assessment and control, OECD 971982031P1, París. ISBN 9264122982.
- Olvera-Viascán V. 1988. Biología y ecología de lirio acuático *Eichhornia crassipes*. Seminario-Taller: Control y aprovechamiento del lirio acuático. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, enero 18–20, Cuernavaca, Morelos.
- Olvera-Viascán V. 1992. Estudio de eutroficación de la presa Valle de Bravo, México. *Ingeniería Hidráulica en México*. 7(2-3): 148-161.
- Olvera-Viascán V.; L.A. Bravo-Inclán y J.J. Sanchez Chávez. 1993. Limnología, Monitoreo de *Vibrio cholerae* y manejo de cuenca de la presa Valle de Bravo, México. Proyecto IC-9207. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. p. 64
- Ozkundakci D. y D. Hamilton D. 2006. Recent studies of sediment capping and flocculation for nutrient stabilization. CBER report 53. The University of Waikato New Zealand.
- Perrone U., A. Facchinelli y E. Sacchi. 2008. Phosphorus Dynamics in a Small Eutrophic Italian Lake. *Water Air and Soil Pollution*. 189: 335–351.
- Psenner R., R. Puesko y M. Sager. 1984. Die Fractionierung Organischer and Anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten Versuch einer Definition Okologisch Wichtiger Fractionen. *Archiv für Hydrobiologie*. 10: 115–155.
- Qing-Man L., Z. Wen, W. Xing-Xiang, Z. Yi-Yong, Y. Hao y J. Guo-Liang. 2007. Phosphorus in Interstitial Water Induced by Redox Potential in Sediment of Dianchi Lake, China. *Pedosphere*. 17(6): 739-746.

- 
- Ramírez-Zierold J.A., M. Merino-Ibarra, E. Monroy-Ríos, M. Olson, F.S. Castillo, M.E. Gallegos y G. Vilaclara. 2010. Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area: Lake and Reservoir Management. 26: 23-34.
- Rasmussen T. y E. Ceballos. 2009. The effects of sediment removal on internal nutrient cycling and eutrophication in Lake Allatoona. Proceedings of the 2009 Georgia Water Resources Conference. University of Georgia.
- Redfield A.C. 1958. The biological control of chemical factors in the environment. American Scientist. 46: 205–221.
- Reitzel K., J. Ahlgren, A. Gogoll y E. Rydin. 2006. Effects of aluminium treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: a  $^{31}\text{P}$  NMR study. Water Research. 40: 647–654.
- Robb M., B. Greenop, Z. Goss, G. Douglas y J.A. Adeney. 2003. Application of Phoslock™, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. Hydrobiologia. 494: 237–243
- Roden E. y J. Edmonds. 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III) oxide reduction vs iron-sulfide formation. Archiv fuer Hydrobiologie. 139(2): 347-378.
- Ruiz M. y A. Sánchez. 2006. Apuntes de estadística. Disponible en World Wide Web: <http://www.eumed.net/libros/2006a/rmss/index.htm>
- Salas H. y P. Martino. 2001. Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Programa Regional CEPIS/HPE/OPS. 1981-1990. Lima, Perú. p. 63.
- Sawyer C. P. McCarty y G. Parklin. 1994. Chemistry for environmental engineering. New York: McGraw-Hill.
- Schauser I., J. Lewandowski y M. Hupfer. 2003. Decision support for the selection of an appropriate in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. Water Research. 37: 801–812.
- Secretaría de Pesca. 1988. Anuario estadístico de pesca 1987. Disponible en World Wide Web: <http://aquaticcommons.org/2644/1/1987.pdf>
- SIAP-SAGARPA (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera-Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación). 2013. Resumen
-

- municipal pecuario. Disponible en World Wide Web: [http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com\\_wrap](http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrap).
- Solim S.U. y A. Wanganeo. 2009. Factors influencing release of phosphorus from sediments in a high productive polymictic lake system. *Water Science and Technology*. 60(4): 1013-1023.
- Søndergaard M. 2007. Nutrient dynamics in lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. Doctor's dissertation (DSc). p 74.
- Song J., Y. Luo, Q. Zhao y P. Christie. 2004. Microcosm Studies on Anaerobic Phosphate Flux and Mineralization of Lake Sediment Organic Carbon. *Journal of Environmental Quality*. 33: 2353–2356.
- Spears B.M., S. Meis, A. Anderson y M. Kellou. 2013. Comparison of phosphorus (P) removal properties of materials proposed for the control of sediment P release in UK lakes. *Science of the Total Environment*. 442: 103–110.
- Spears B y L. May. 2009. Proposal for the restoration of Loch Flemington using controlled application of a lanthanum bentonite clay (Phoslock®). Centre for Ecology and Hydrology. Natural Environment Research Council, United Kingdom. Disponible en World Wide Web: [http://www.ceh.ac.uk/sci\\_programmes/water/documents/RA\\_30\\_11\\_2009.pdf](http://www.ceh.ac.uk/sci_programmes/water/documents/RA_30_11_2009.pdf).
- Steinman A., X. Chu y M. Ogdahl. 2009. Spatial and temporal variability of internal and external phosphorus loads in Mona Lake, Michigan. *Aquatic Ecology*. 43: 1-18.
- Sturner R. y N. George. 2000. Carbon, nitrogen, and phosphorus stoichiometry of Cyprinid fishes. *Ecology*. 81(1): 127–140.
- Temporetti P., K. Snodgrass y F. Pedrozo. 2013. Dynamics of phosphorus in sediments of a naturally acidic lake. *International Journal of Sediment Research*. 28: 90-102.
- van Afferden M. A.M. Hansen y C. Kaiser. 2006. Laboratory test system to measure microbial respiration rate. *International Journal of Environment and Pollution*. 26(1-2-3): 220-233.
- van Metre P. y C. Fuller. 2009. Dual-core mass-balance approach for evaluating mercury and <sup>210</sup>Pb atmospheric fallout and focusing to lakes. *Environmental Science and Technology*. 43: 26–32.
- Villanueva-Beltrán J.T. 2011. Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la Presa Valle de Bravo y propuesta de solución. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería. México. UNAM, 134 p.

- Wang C.H., S.J. Gao, Y.S. Pei y Y.Q. Zhao. 2013a. Use of drinking water treatment residuals to control the internal phosphorus loading from lake sediments: Laboratory scale investigation. *Chemical Engineering Journal*. 225: 93–99.
- Wang C.H., L.L. Bai y Y.S. Pei. 2013b. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals. *Journal of Environmental Management*. 122: 31–36.
- Wang C.H., J.C. Liang, Y.S. Pei y L.A. Wendling. 2013c. A method for determining the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments. *Ecol. Eng.* 60: 421–427.
- Welch E.B. 1980. *Ecological effects of waste water*: Cambridge, Cambridge University Press. 87 pp.
- Wu Y., Y. Wen, J. Zhou y Y. Wu. 2014. Phosphorus Release from Lake Sediments: Effects of pH, Temperature and Dissolved Oxygen. *Journal of Civil Engineering*. 18(1): 323-329.
- Xu D., S.M. Ding, Q. Sun, J.C. Zhong, W. Wu y F. Jia. 2012. Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments. *Science of the Total Environment*. 438: 334–341.
- Yalcin S., A. Demirak y F. Keskin. 2012. Phosphorus fractions and its potential release in the sediments of Koycegiz Lake. *Turkey Lakes Reserv Ponds*. 6: 139–153.
- Yamada H., M. Kayama, K. Saito y M. Hara. 1987. Suppression of phosphate liberation from sediment by using iron slag. *Water Research*. 21: 325–333.
- Yuan G. y L. Wu. 2007. Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and waste water. *Science and Technology of Advanced Materials*. 8: 60–62.
- Zhou F. Y. Liu y H. Guo. 2007. Application of multivariate statistical method to water quality assessment of the watercourses in Northwestern New Territories, Hong Kong. *Environmental Monitoring and Assessment*. 132: 1-13.
- Zhou Q., C.E. Gibson y Y. Zhu. 2001. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in china and UK. *Chemosphere*. 42: 221–225.
- Zhu M., G. Zhu, L. Zhao, X. Yao, Y. Zhang, G. Gao y B. Qin. 2013a. Influence of algal bloom degradation on nutrient release at the sediment–water interface in Lake Taihu, China. *Environmental Science and Pollution Research*. 20: 1803–1811.
- Zhu M., G. Zhu, W. Li, Y. Zhang, L. Zhao y Z. Gu. 2013b. Estimation of the algal-available phosphorus pool in sediments of a large, shallow eutrophic lake (Taihu, China) using profiled SMT fractional analysis. *Environment. Pollution*. 173: 216-223.



**Anexo 1. Resultados experimentales de liberación de hierro y fósforo en  
función de Eh**



Tabla 15. Liberación de P en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad somera ( $d < 3.5\text{m}$ ,  $n=7$ ), intermedia ( $d=3.5-13\text{m}$ ,  $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ ,  $n=6$ ). [Sed]=125 g/L,  $T=24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=4-7$ ,  $t_{\text{equil}}=2\text{d}$  en cada valor de Eh

d=somera		d=intermedia		d=profunda	
Eh (mV)	P (mg/m <sup>2</sup> )	Eh (mV)	P (mg/m <sup>2</sup> )	Eh (mV)	P (mg/m <sup>2</sup> )
-177.8	52.2	-165.1	64.8	-170.7	42.1
-96.6	18.6	-147.4	43.8	-149.2	40.0
-46.7	17.4	-102.8	32.4	-101.0	32.8
1.3	17.4	-55.0	27.8	-58.5	17.2
53.4	9.3	3.4	13.8	-4.1	6.8
105.5	12.8	50.9	3.0	58.5	5.7
153.4	11.6	102.4	6.0	102.4	4.7
207.3	9.3	155.2	3.6	159.5	5.2
248.9	7.0	198.5	3.6	203.3	5.2
293.5	8.1	250.6	4.2	250.5	5.7
358.4	8.1	303.4	4.2	304.2	6.2
400.9	8.1	355.6	4.2	353.3	6.2
448.6	8.1	397.2	3.6	394.9	6.2

Tabla 16. Liberación de Fe en función de Eh. Sedimento combinado de profundidad (d) somera ( $d < 3.5\text{m}$ ,  $n=7$ ), intermedia ( $d=3.5-13\text{m}$ ,  $n=10$ ) y profunda ( $d > 13\text{m}$ ,  $n=6$ ). [Sed]=125 g/L,  $T=24.9 \pm 0.8^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=4-7$ ,  $t_{\text{equil}}=2\text{d}$  en cada valor de Eh

d=somera		d=intermedia		d=profunda	
Eh (mV)	Fe (mg/m <sup>2</sup> )	Eh (mV)	Fe (mg/m <sup>2</sup> )	Eh (mV)	Fe (mg/m <sup>2</sup> )
-177.8	3375.6	-165.1	2304.0	-170.7	2225.6
-96.6	3220.2	-147.4	2113.8	-149.2	1991.6
-46.7	3013.7	-102.8	1380.0	-101.0	1814.8
1.3	2858.2	-55.0	1221.0	-58.5	1263.6
53.4	2640.2	3.4	978.0	-4.1	793.0
105.5	1542.8	50.9	1110.0	58.5	858.0
153.4	1206.4	102.4	900.0	102.4	624.0
207.3	1212.2	155.2	654.0	159.5	858.0
248.9	33.6	198.5	75.0	203.3	676.0
293.5	34.8	250.6	90.0	250.5	319.8
358.4	30.2	303.4	85.8	304.2	306.8
400.9	53.4	355.6	70.8	353.3	291.2
448.6	36.0	397.2	73.2	394.9	263.1



**Anexo 2. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo**



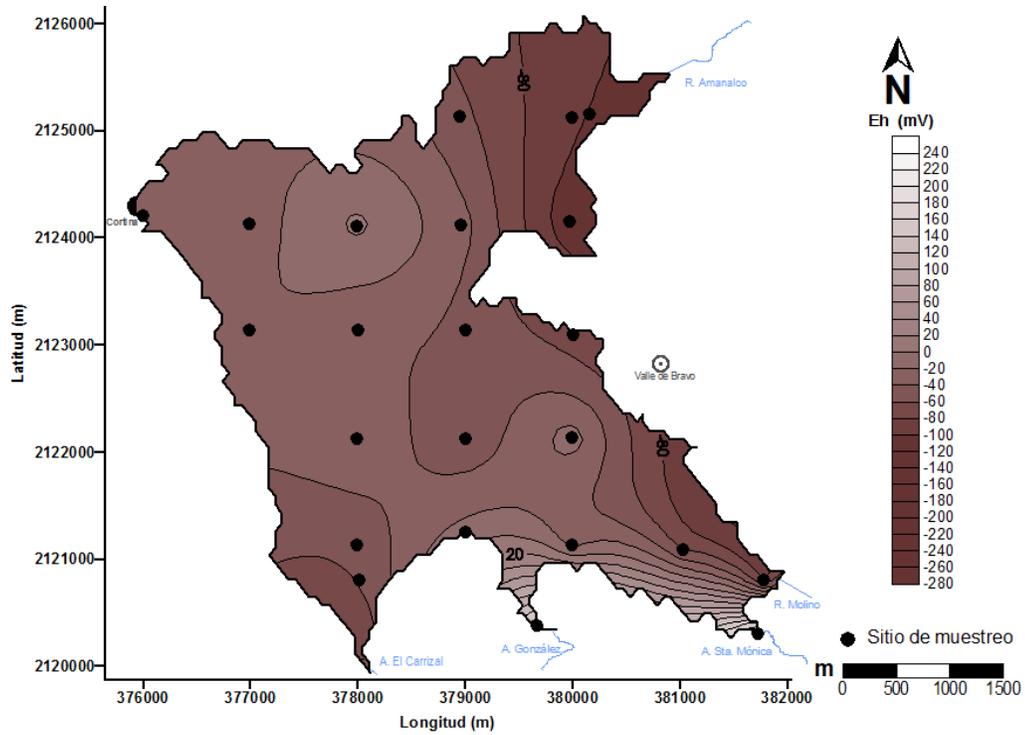


Figura 33. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 2 de junio, 2010

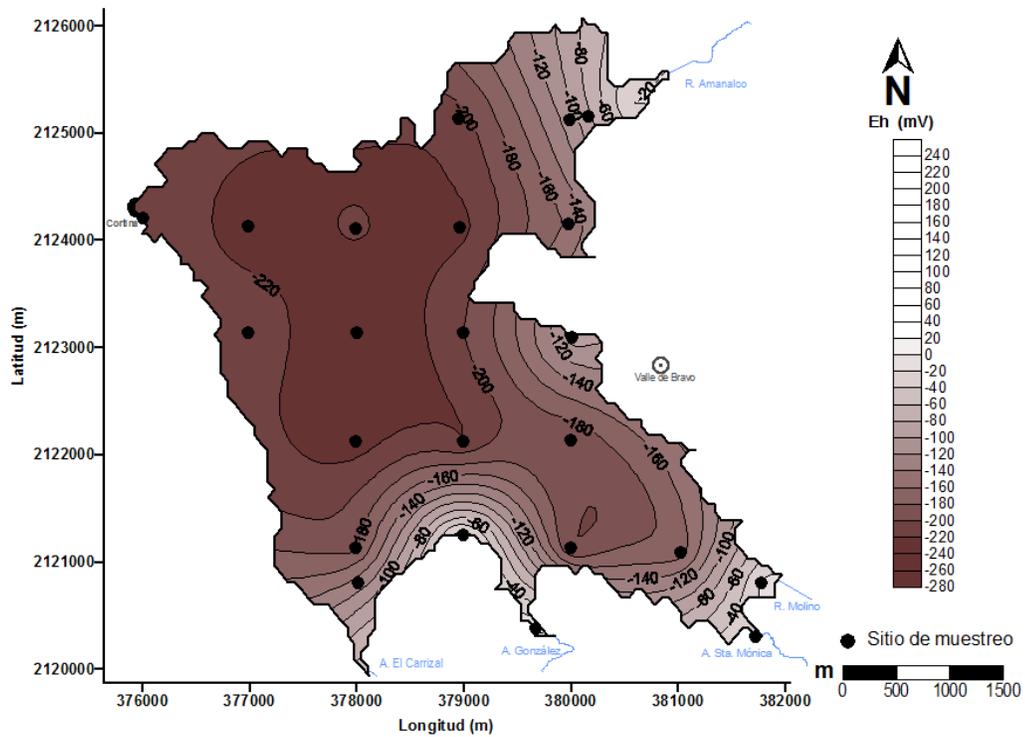


Figura 34. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 20 de julio, 2010

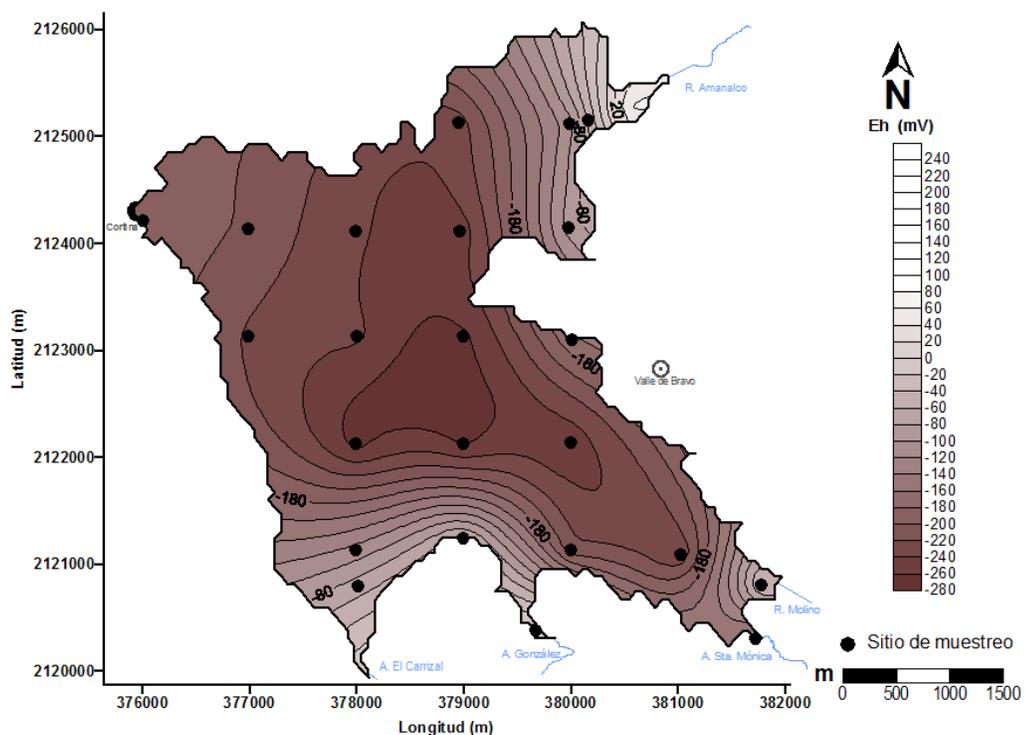


Figura 35. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2010

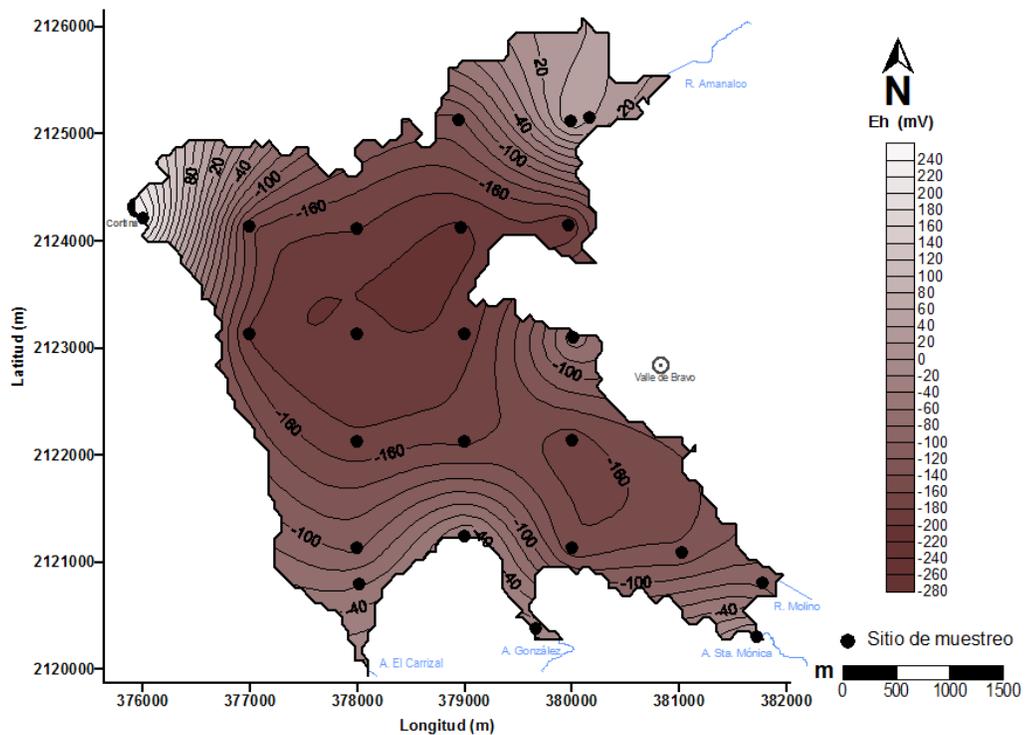


Figura 36. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 30 de septiembre, 2010)

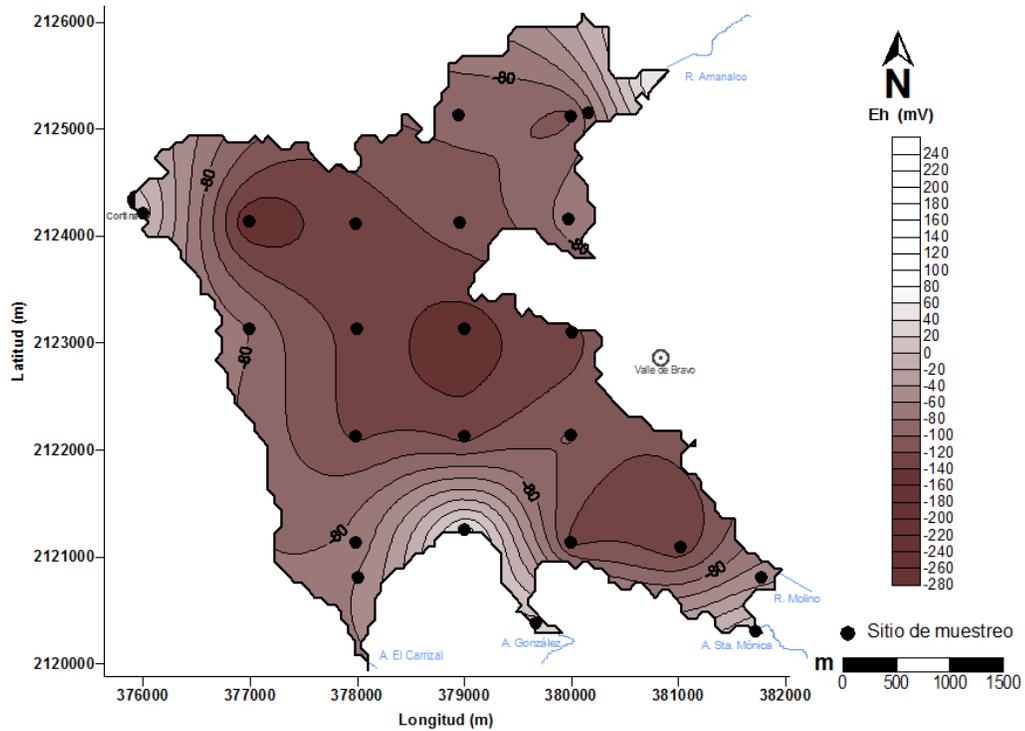


Figura 37. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 10 de noviembre, 2010

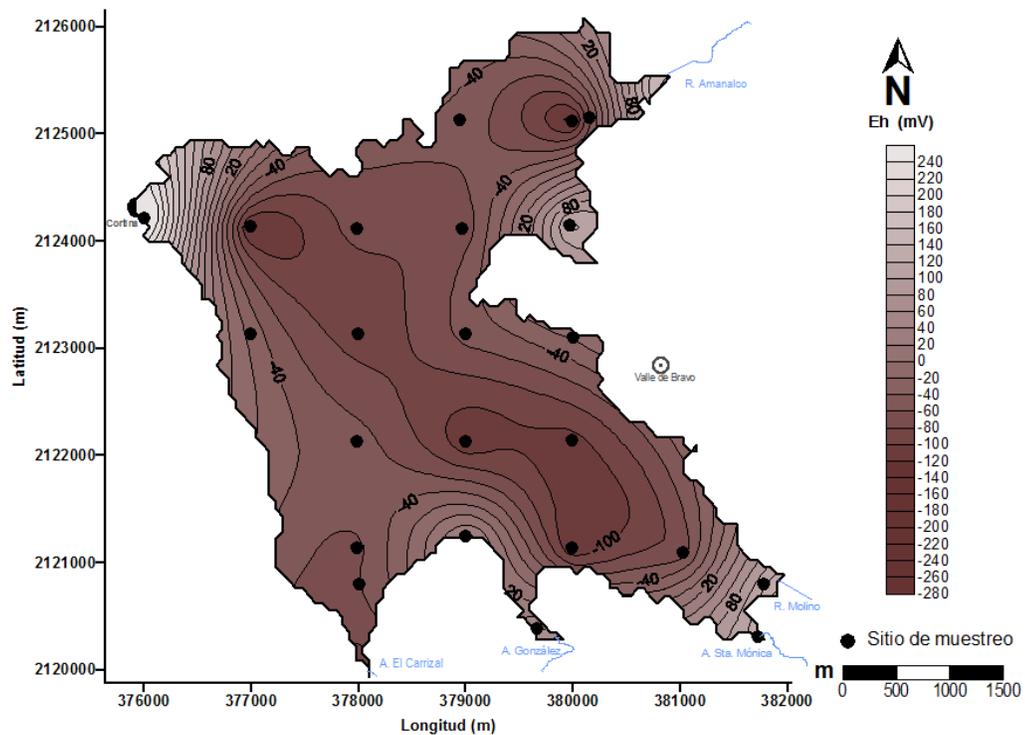


Figura 38. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 14 de diciembre, 2010

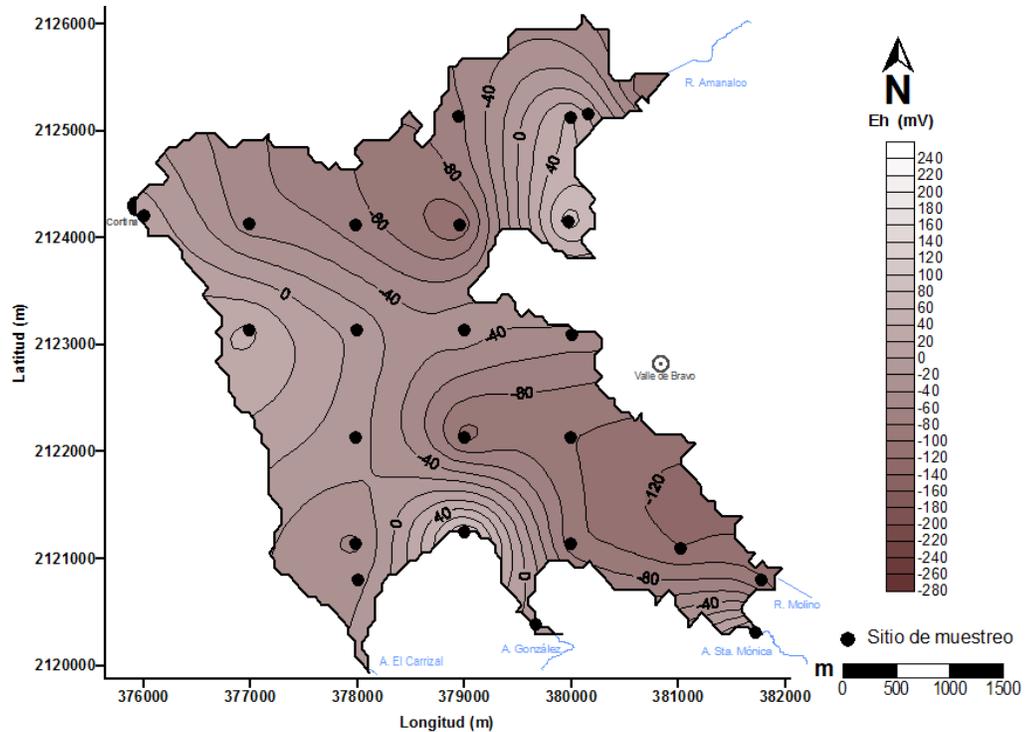


Figura 39. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de enero, 2011

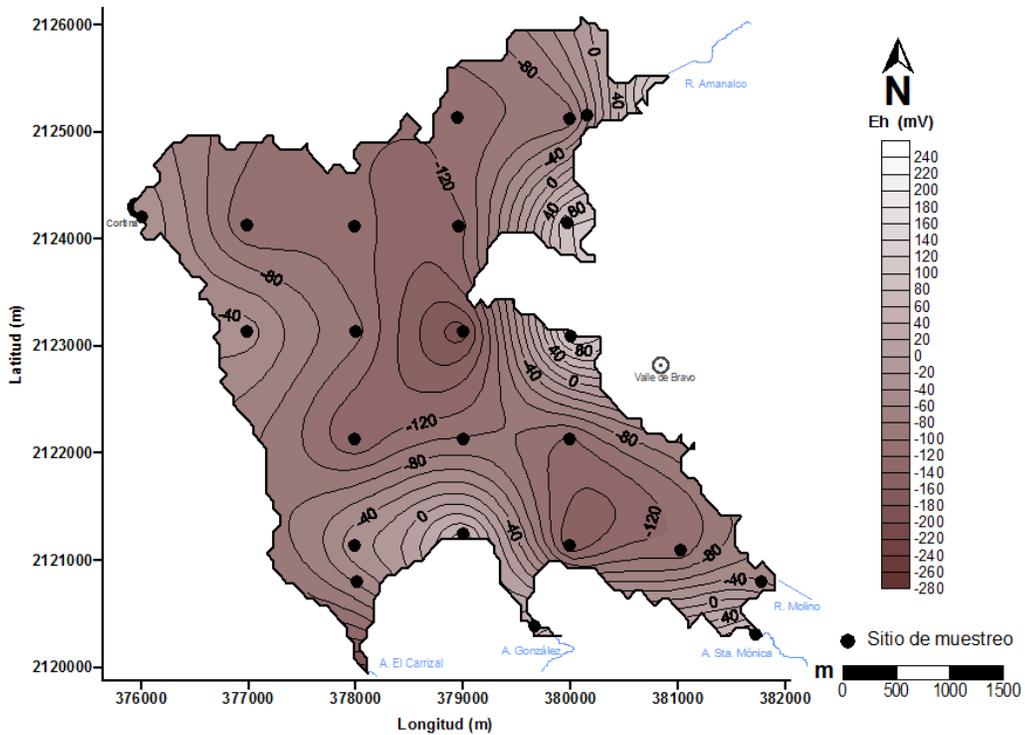


Figura 40. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 2 de marzo, 2011

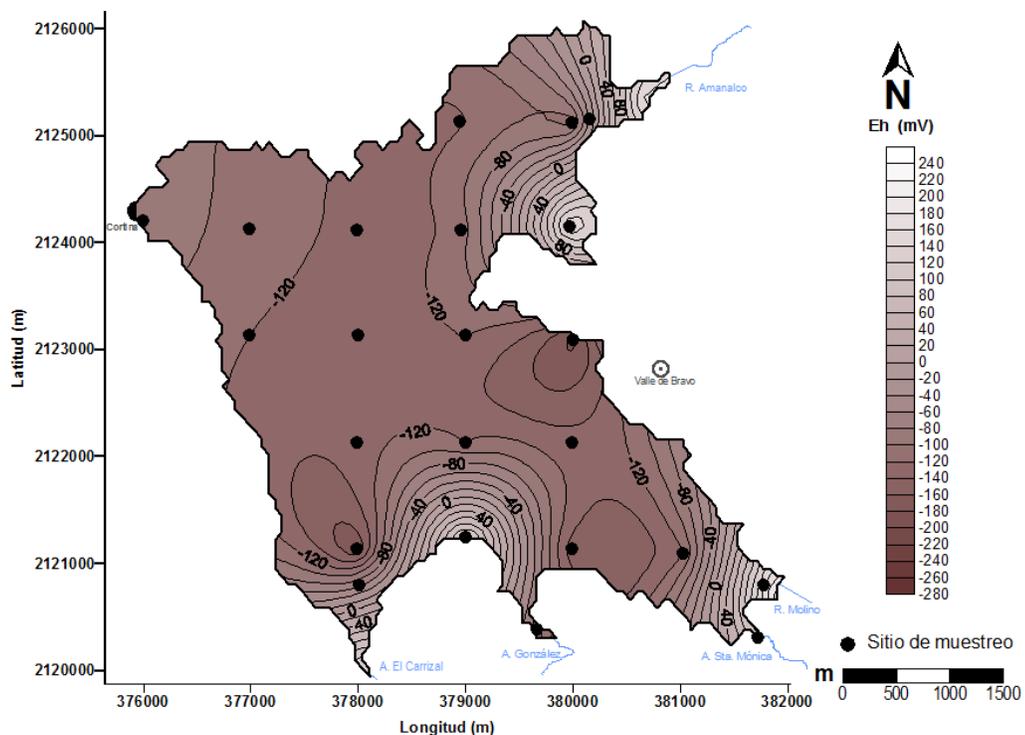


Figura 41. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 6 de abril, 2011

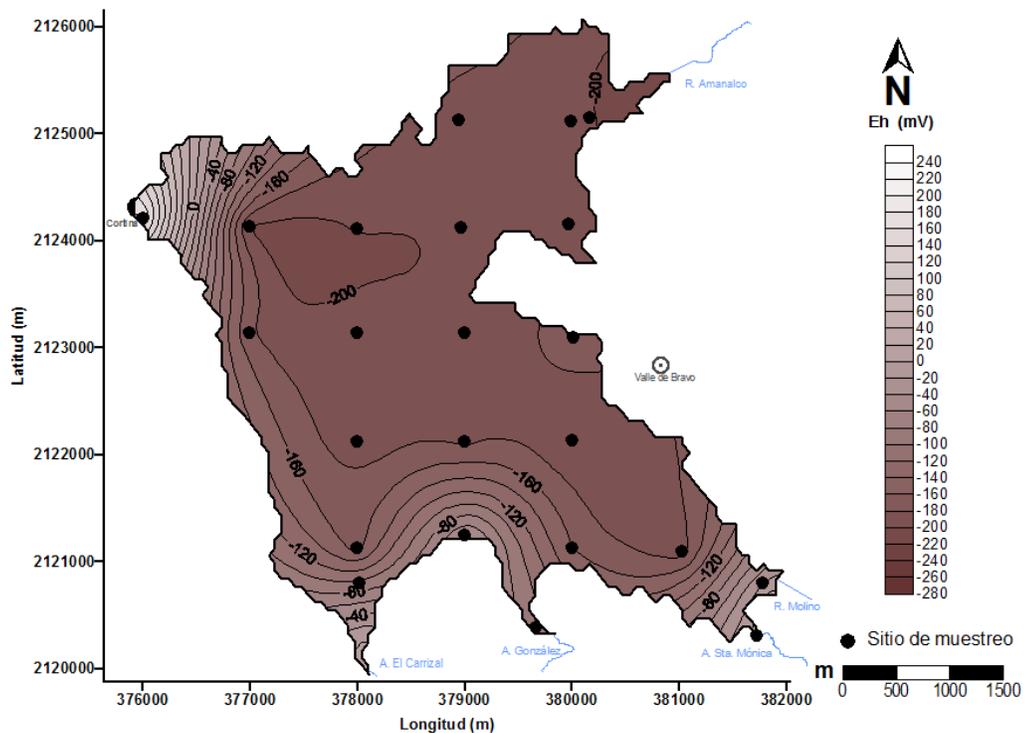


Figura 42. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 17 de mayo, 2011

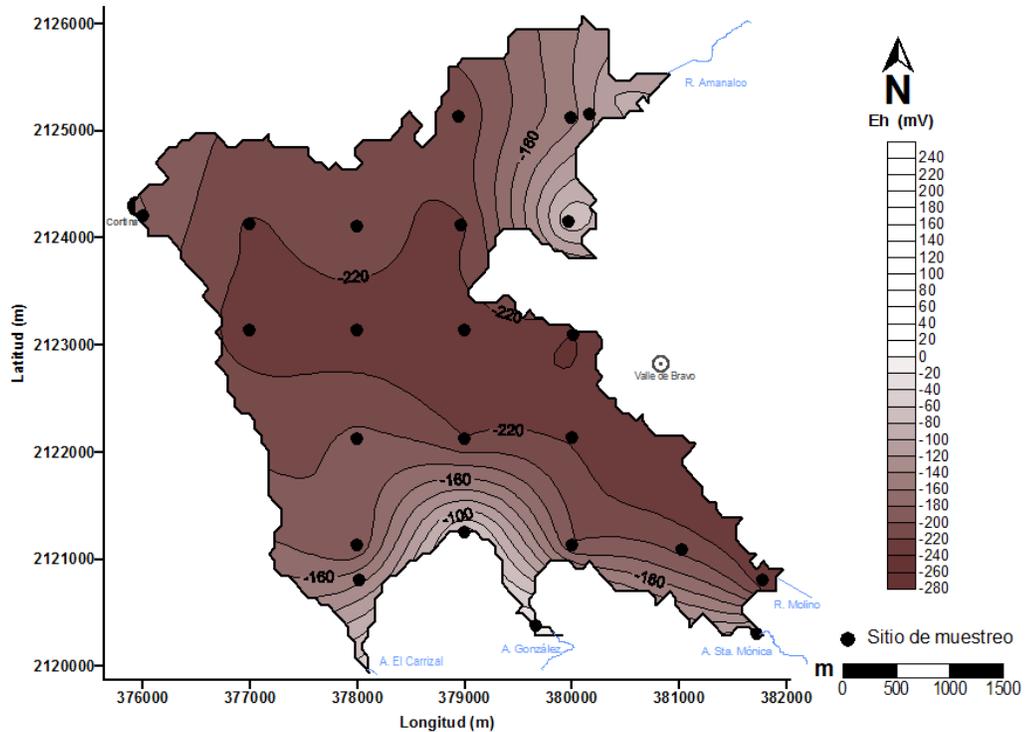


Figura 43. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 6 de julio, 2011

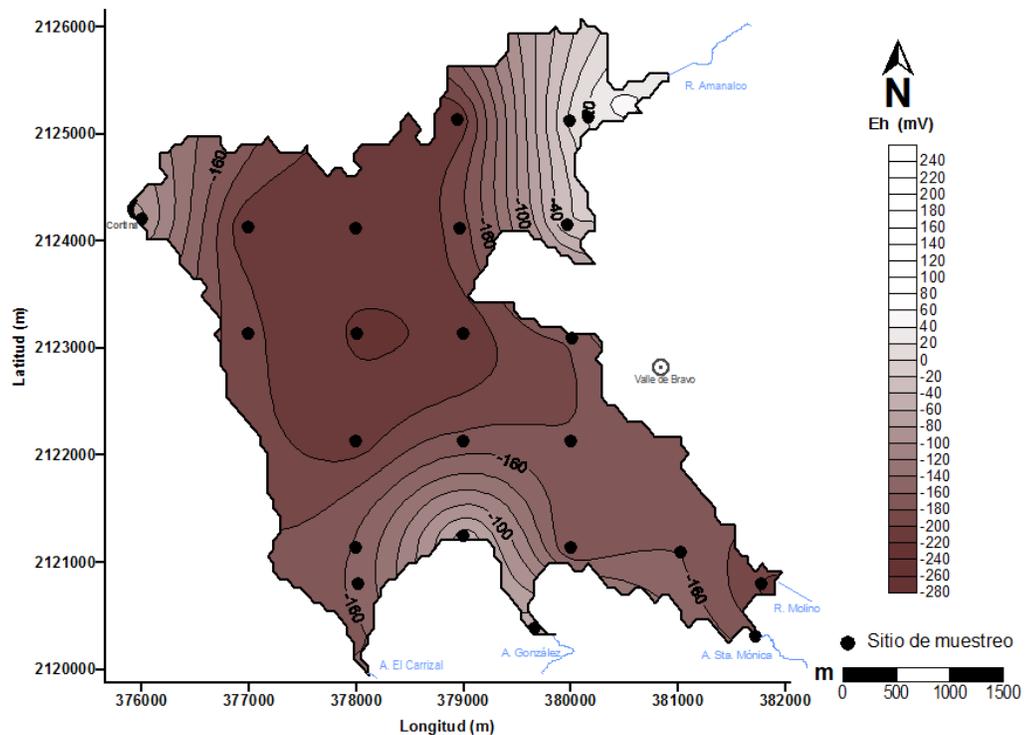


Figura 44. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 25 de agosto, 2011

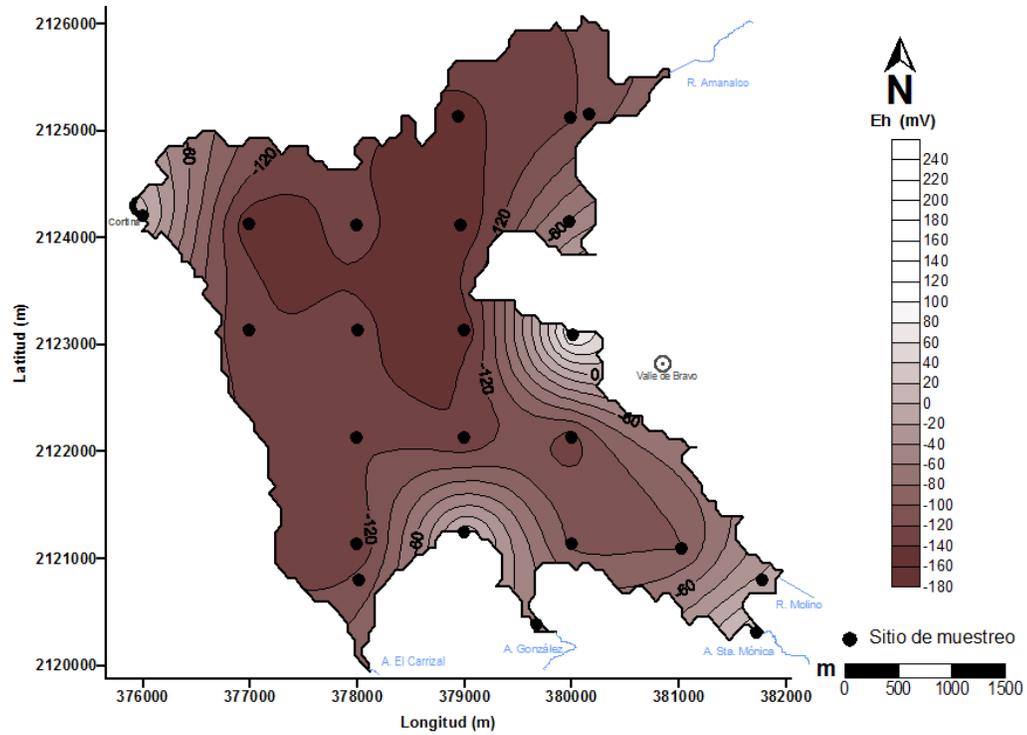


Figura 45. Distribución de Eh en sedimento de la presa Valle de Bravo durante el muestreo del 26 de octubre, 2011



**Anexo 3. Carga interna de P determinada con balance de masa**



Tabla 17. Carga interna de P estimada con balance de masa para cada periodo de muestreo. CE=base de datos de Villanueva-Beltrán (2011). Biomasa extraída=1 909 t/año de lirio acuático en base seca y 20 t/año de peces en peso seco. Contenido de P=lirio acuático 0.45% en peso seco (Olvera-Viascán 1988) y peces 1.5% en peso seco (Sterner y George 2000). [P] en agua de lluvia=0.017 mg/L de P (Sawyer et al. 1994).  $P_{sed}=67.3\pm 4$  t/año

Muestreo	Días transcurridos	CEP (t)	[P] en el efluente (mg/L)	Caudal efluente (m <sup>3</sup> /s)	$P_{extr}$ en el efluente (t)	$P_{prec}^*$ (t)	$P_{sed}$ (t)	$P_{extr}$ por biomasa (t)	P en agua (t)	$\Delta P$ (t)	CIP (t)	Área presa (km <sup>2</sup> )	CIP (mg/m <sup>2</sup> -d)
1	0	-	0.055	5.0	-	0.002	0.00	-	14.35	-	-	16.77	
2	35	7.78	0.035	2.4	0.25	0.002	6.45	0.85	10.23	-4.21	-	16.79	
3	35	5.41	0.043	0.9	0.11	0.004	6.45	0.85	13.78	3.30	5.31	16.91	9.0
4	36	7.81	0.058	6.5	1.17	0.055	6.64	0.88	16.39	2.76	3.57	16.69	5.9
5	48	12.70	0.091	4.3	1.64	0.061	8.85	1.17	19.84	9.63	8.53	16.88	10.5
6	36	10.51	0.088	2.4	0.65	0.061	6.64	0.88	17.34	-1.96	-4.37	16.91	-7.2
7	36	8.05	0.058	2.9	0.53	0.050	6.64	0.88	16.58	-7.36	-7.43	17.02	-12.1
8	41	8.59	0.040	9.6	1.36	0.006	7.56	1.00	16.45	-0.42	0.90	16.87	1.3
9	34	2.34	0.023	10.6	0.70	0.003	8.56	0.83	16.70	-7.09	0.69	16.87	1.2
10	41	5.40	0.075	0.9	0.24	0.005	6.67	1.00	25.74	-0.73	1.78	16.93	2.6
11	37	6.20	0.100	1.1	0.35	0.003	5.60	0.90	28.56	1.02	1.67	17.00	2.7
12	35	2.57	0.070	1.9	0.40	0.003	6.45	0.85	15.66	-10.33	-5.20	17.04	-8.7
13	41	7.56	0.128	3.4	1.54	0.028	7.56	1.00	18.82	5.16	7.66	16.69	11.2
14	50	15.91	0.093	5.5	2.21	0.059	9.22	1.22	19.81	1.70	-1.62	16.88	-1.9
15	50	22.59	0.105	2.7	1.23	0.084	9.22	1.22	23.91	2.34	-8.67	16.91	-10.3
16	63	24.80	0.095	5.9	3.06	0.058	11.61	1.53	28.67	9.17	0.51	17.02	0.5

\*  $P_{prec}$  P que entra por precipitación atmosférica en agua de lluvia



**Anexo 4. Modelo matemático que determina la cantidad de adsorbente y la duración del saneamiento**



# CERTIFICADO

## Registro Público del Derecho de Autor



**GOBIERNO  
FEDERAL**

**SEP**

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

**AUTORES:** HANSEN ANNE M.  
MARQUEZ PACHECO HENRI

**TITULO:** MOCONPAI: MODELO QUE DETERMINA LA DURACION DEL CONTROL DE FOSFORO EN CUERPOS DE AGUA MEDIANTE REMOCION E INMOVILIZACION CON ADSORBENTE INSOLUBLE

**RAMA:** LITERARIA

**TITULAR:** INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA (VIGENCIA 5 AÑOS A PARTIR DEL 31 DE AGOSTO DE 2012, CON FUNDAMENTO EN EL ARTICULO 33 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en el artículo 3° de la Ley Federal del Derecho de Autor el presente certificado ampara única y exclusivamente la obra original Literaria.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

El presente certificado se expide con fundamento en el artículo 9° fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del derecho de Autor.

L.F.D.A.- Artículo 168.- Las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

---

Número de Registro: 03-2012-092610424400-01

---

México D.F., a 10 de octubre de 2012

EL SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS

ARTURO NOE CALDERON AGUILAR



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO NACIONAL  
DEL DERECHO DE AUTOR  
REGISTRO PÚBLICO

INDAUTOR  
Instituto Nacional del Derecho de Autor

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

**MÉXICO**



En este anexo se describe el desarrollo y aplicación de un modelo para estimar la duración del saneamiento en cuerpo de agua, que considera la CEP,  $P_{sed}$ , la concentración de P en agua y el P que se libera del sedimento. Este modelo considera que, una vez aplicado, el adsorbente de P se distribuye uniformemente por procesos físicos y biológicos en "x" cm de sedimento y reacciona con el P potencialmente disponible a liberar en sedimento ( $P_{pd}$ ) en esta capa. Cada año, el espesor de sedimento aumenta una nueva capa anual causado por la sedimentación de "y" cm y, dado que una capa del mismo espesor se está sepultando, x se mantiene constante.

### Control de P en sedimento

La cantidad de adsorbente necesario para controlar  $P_{pd}$  en sedimento es de 100%. Si se agrega una cantidad en exceso de adsorbente ( $Ads_{exc}$ ) el control de  $P_{pd}$  puede ocurrir en futuras capas y la distribución de  $Ads_{exc}$  en cada capa anual ( $Ads_{capa}$ ) puede ser calculada como:

$$Ads_{capa} = [Ads_{exc} - \frac{100 y}{x}] \frac{1}{(x + y) / y} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

$Ads_{capa}$  = distribución de adsorbente en cada capa (%)

$Ads_{exc}$  = adsorbente suficiente para inmovilizar  $P_{pd}$  (100%) más una cantidad de adsorbente "en exceso", que permite remover  $P_{pd}$  en y (%)

x = espesor de sedimento mezclado por procesos físicos y/o biológicos (m)

y = capa de sedimento nuevo que se acumula cada año (m)

$\frac{100 y}{x}$  = porcentaje de adsorbente, que se consume por y

$(x + y) / y$  = número de capas anuales en x+y

Mientras que  $Ads_{capa}$  sea positivo, persiste la capacidad de inmovilizar  $P_{pd}$  en el sedimento de manera que el tiempo de duración del control de P en sedimento es igual al periodo que cumple con la siguiente condición:

$$t = t (Ads_{capa} \geq 0) \quad \text{Ec. 20}$$

La cantidad de adsorbente necesario para control de P en la primera aplicación anual ( $Ads_{1. \text{ anual}}$ ) es calculada con la Ec. 14. Para ello se considera la concentración de  $P_{pd}$ , la densidad promedio de sedimento, " $\rho$ ", en el espesor " $x$ ", el área donde ocurre la carga interna, " $A$ ", y la dosis de adsorbente por unidad de P a remover ( $dAds$ ).

$$Ads_{1. \text{ anual}} = x \cdot \rho \cdot A \cdot [P_{pd}] \cdot dAds \cdot 10^{-4} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde  $x \cdot \rho \cdot A \cdot [P_{pd}]$  es la masa de  $P_{pd}$  en el espesor  $x$  en el área donde ocurre la CIP y  $10^{-4}$  es el factor para convertir "cm g ha mg/cm<sup>3</sup> kg a toneladas métricas (t)". La Ec. 15 determina la cantidad de adsorbente a aplicar anualmente ( $Ads_{anual}$ ) después de la primera aplicación anual:

$$Ads_{anual} = Ads_{1. \text{ anual}} \cdot y / (x + y) \quad \text{Ec. 22}$$

La cantidad de adsorbente necesario para controlar  $P_{pd}$  en la primera aplicación multianual ( $Ads_{1. \text{ multianual}}$ ) es calculada por la Ec 16, mientras que, la Ec. 17 calcula la cantidad de adsorbente necesario en las siguientes aplicaciones multianuales ( $Ads_{multianual}$ ).

$$Ads_{1. \text{ multianual}} = Ads_{1. \text{ anual}} (1 + Ads_{exc}) \quad \text{Ec. 23}$$

$$Ads_{multianual} = Ads_{1. \text{ anual}} \cdot Ads_{exc} \quad \text{Ec. 24}$$

### Control de P en agua

La cantidad de adsorbente ( $Ads_{agua}$ ) necesario para alcanzar la concentración de P en el agua, que la clasifica en estado mesotrófico ( $EM$ ), se calcula con la siguiente ecuación:

$$Ads_{agua} = ([P] - EM) V \cdot dAds \quad \text{Ec. 25}$$

Donde  $V$  es el volumen de la presa,  $([P]-EM) V$  es la cantidad de P a remover y  $dAds$  la dosis de adsorbente por unidad de P a remover. Para determinar la variación de masa de P en agua ( $\Delta P$ ), se aplicó un BM de P (Ec. 19), donde CEP y CIP son las cargas externas e internas de P,  $P_{extr}$  es el P extraído por el efluente y biomasa,  $P_{sed}$  es el P sedimentado y  $([P]-EM) V$ , es la cantidad de P a remover:

$$\Delta P = CEP + CIP - P_{extr} - P_{sed} - ([P] - EM) V \quad \text{Ec. 26}$$

Donde:

$\Delta P$  = variación en masa de P a la siguiente de aplicación (t)

$CEP$  = carga externa de P en la presa (t/año)

$CIP$  = carga interna de P en la presa (t/año) (=0 por estar controlado mediante la aplicación del adsorbente en sedimento)

$P_{extr}$  = P extraído por el efluente y biomasa (t/año)

$P_{sed}$  = P sedimentado (t/año)

$([P]-EM) V$  = P a remover con el adsorbente (t/año)

Para calcular la concentración de P en agua ( $[P]_{n+1}$ ) un año después de la aplicación del adsorbente,  $\Delta P$  es dividido por el  $V$  y sumado a la concentración inicial de P:

$$[P]_{n+1} = [P]_n + \frac{\Delta P}{V} \quad \text{Ec. 27}$$

Cuando  $[P]_{n+1}$  rebasa  $EM$ , se requiere de una nueva aplicación de adsorbente, de manera que el tiempo que dura el control de P en agua es igual al periodo donde:

$$t = t ([P] < EM) \quad \text{Ec. 28}$$



**Anexo 5. Fracciones de P en el perfil de sedimento**



Tabla 18. Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 4, profundidad (d) somera (d&lt;3.5m)

Profundidad promedio (cm)	P soluble en agua	P soluble bajo condiciones reducidas		P soluble en ambientes básicos		P soluble en ambientes ácidos		P residual	P total
		P en hidróxidos de Fe y Mn	P soluble por reducción	P orgánico	P en óxidos de Al y Fe	P en apatita y carbonatos	P orgánico hidrolizado		
	(mg/kg)								
<b>2.5</b>	3.4	72.7	30.7	364.7	161.9	71.1	11.9	58.1	774.3
<b>7.5</b>	2.3	55.6	12.2	346.7	168.1	75.5	11.7	31.5	703.7
<b>12.5</b>	2.4	54.1	18.5	326.9	178.1	88.5	14.4	9.1	692.1
<b>17.5</b>	1.8	46.0	11.8	259.7	127.0	39.0	4.4	9.0	498.7
<b>22.5</b>	2.1	53.1	12.1	343.6	197.2	64.9	15.5	13.5	701.9

Tabla 19. Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 21, profundidad (d) intermedia (d=3.5-13m)

Profundidad promedio (cm)	P soluble en agua	P soluble bajo condiciones reducidas		P soluble en ambientes básicos		P soluble en ambientes ácidos		P residual	P total
		P en hidróxidos de Fe y Mn	P soluble por reducción	P orgánico	P en óxidos de Al y Fe	P en apatita y carbonatos	P orgánico hidrolizado		
	(mg/kg)								
<b>2.5</b>	2.9	34.4	9.4	625.5	226.0	55.8	13.9	35.9	1003.7
<b>7.5</b>	2.9	36.4	6.9	409.3	197.1	27.5	6.5	28.3	714.9
<b>12.5</b>	1.9	21.7	8.3	294.8	144.0	118.6	27.1	87.5	703.9
<b>17.5</b>	4.6	15.6	5.0	289.9	167.3	96.6	17.8	36.5	633.4
<b>22.5</b>	1.6	9.3	2.8	203.4	110.9	94.8	32.4	38.2	493.3

Tabla 20. Fracciones de P en el perfil de sedimento. Núcleo de sedimento sitio 7, profundidad (d) profunda (d&gt;13m)

Profundidad promedio (cm)	P soluble en agua	P soluble bajo condiciones reducidas		P soluble en ambientes básicos		P soluble en ambientes ácidos		P residual	P total
		P en hidróxidos de Fe y Mn	P soluble por reducción	P orgánico	P en óxidos de Al y Fe	P en apatita y carbonatos	P orgánico hidrolizado		
	(mg/kg)								
<b>2.5</b>	3.1	140.1	33.9	440.4	195.1	114.1	27.1	38.3	992.0
<b>7.5</b>	2.9	80.6	25.7	308.0	139.1	83.5	17.5	38.7	696.0
<b>12.5</b>	2.7	58.0	17.1	331.9	150.5	47.8	10.6	11.6	630.2
<b>17.5</b>	3.3	34.1	12.3	340.3	139.6	65.9	17.1	40.8	653.4
<b>22.5</b>	3.2	35.0	10.1	305.1	142.4	22.6	4.1	30.5	553.0



**Anexo 6. Descripción del adsorbente de P y comparación con sulfato de aluminio**



Phoslock<sup>®</sup> es una arcilla de bentonita modificada con el ingrediente activo lantano, se utiliza para reducir P presente en la columna de agua e inmovilizarlo en sedimento. Este adsorbente generalmente se encuentra disponible de forma granular y puede ser aplicado a los cuerpos de agua de forma líquida o en gránulos. La eficiencia de adsorbente no está regida por el pH del agua. La eliminación de P se atribuye al lantano, que adsorbe las moléculas de fosfato y forma un mineral altamente estable ( $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

El adsorbente se aplica a la columna de agua por aspersion en la superficie o por inyección en el fondo. Adsorbe eficientemente el P disuelto en el agua; precipitándose en el fondo del cuerpo de agua y formando una capa que evita que el P sea liberado del sedimento. El rango de operación es en un pH de 4 a 11, siendo el óptimo de 6 a 9, incluso actúa en condiciones anóxicas. Douglas et al. (2000) han demostrado que el adsorbente elimina hasta 99% de P a pH de 6 a 8, a pH mayores de 9 obtuvieron una eficiencia de 40% después de 1 h y 60% en 24 h. Asimismo describen que es posible obtener el 99% de eficiencia en un periodo de 4 d a  $\text{pH} > 9$ . A diferencia de la alúmina, no presenta liberación de fosfatos por fluctuaciones de pH. En la Tabla 21 se presentan una comparación entre Phoslock<sup>®</sup> y sulfato de aluminio.

Tabla 21. Comparación de Phoslock® y de Sulfato de Aluminio

	Phoslock®	Sulfato de aluminio
<b>Descripción</b>	Phoslock® es una arcilla (bentonita) que, basado en peso seco, se compone 95% de bentonita y 5% de lantano	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .14H <sub>2</sub> O es una sal, que se disocia en el agua, formando Al <sup>3+</sup> , que se hidrata: $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O = Al(H_2O)_6^{3+} + 3SO_4^{2-}$ El aluminio hidratado actúa como ácido, que reacciona con las bases en el agua (alcalinidad). Cuando toda la alcalinidad es consumida, el aluminio hidratado remanente reacciona con el agua mediante reacciones de hidrólisis, formando flóculos de hidróxido de aluminio [Al(OH) <sub>3</sub> ]
<b>Mecanismo de remoción de P</b>	Adsorción mediante formación de enlace con lantano: $La^{3+} + H_nPO_4^{n-3} = LaPO_{4(s)} + nH^+$ conduce a la formación de un compuesto parecido al Rhabdophane (LaPO <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O), que es insoluble en agua. Se deposita y se incorpora en el sedimento.	Remoción por dos mecanismos principales: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorción y captura en el floc de hidróxido de aluminio.</li> <li>• Formación de AlPO<sub>4</sub> mediante la siguiente ecuación: <math display="block">Al^{3+} + H_nPO_4^{n-3} = AlPO_{4(s)} + nH^+</math></li> </ul> Se deposita y se incorpora en el sedimento.
<b>Intervalo de pH</b>	El intervalo de mayor eficiencia de Phoslock® en la remoción de P es de 6 a 9	El intervalo de mayor eficiencia de Al(OH) <sub>3</sub> en la remoción de P, es de 6 a 8
<b>Solubilidad</b>	En cuerpos de agua Phoslock® es un producto altamente insoluble y estable para diferentes valores de potencial redox, temperatura, pH (en cuerpos de agua con baja alcalinidad no se reduce el pH) y no forma compuestos tóxicos	Se disuelve el aluminio a pH menor a 6 (común en sedimento) y mayor a pH 8 (común en cuerpos de agua eutroficados) formando iones de aluminio, que presentan toxicidad a la vida acuática

	Phoslock®	Sulfato de aluminio
<b>Ventajas y desventajas</b>	<p><b>Ventajas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>No se disuelve después de su depositación en el sedimento</li> <li>No cambia el pH y su uso no requiere de amortiguación de pH</li> </ul> <p><b>Desventajas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Mayor costo de aplicación</li> </ul>	<p><b>Ventajas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Menor costo de aplicación</li> </ul> <p><b>Desventajas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Se disuelve a pH menor a 6 y mayor a 8, formando iones tóxicos de aluminio y liberando nuevamente P y otros contaminantes removidos</li> <li>Disminuye pH en el agua durante la aplicación, por lo que requiere de amortiguación de pH</li> </ul>
<b>Toxicidad</b>	En la dosis sugerida, Phoslock® no es tóxico para la vida acuática	A pH menor a 6 (común en sedimento) y mayor a 9 (común en agua eutroficada) se encuentra el aluminio en forma disuelta, aumentando la toxicidad para la vida acuática
<b>Duración</b>	Puede permanecer activo y adsorber P ya que no es afectado por cambio en pH; sin embargo, con cargas externas de fosforo y velocidad de sedimentación alta se requiere realizar aplicaciones con mayor frecuencia	Es afectado por cambios en pH; asimismo, con cargas externas de fosforo y velocidad de sedimentación alta, se requiere realizar aplicaciones con mayor frecuencia
<b>Dosis</b>	100 g Phoslock®/1 g P	100 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ /1 g de P*
<b>Recomendación para el uso en el tratamiento de cuerpos de agua</b>	Se recomienda el uso de Phoslock® para reducir el P en cuerpos de agua e inmovilizar P en sedimento, ya que forma un compuesto insoluble y no es afectado por cambios de pH en el agua. Asimismo, no presenta riesgo de toxicidad para la vida acuática	No se recomienda el uso de sulfato de aluminio para reducir P en cuerpos de agua, ya que se disuelve a pH menor a 6 (común para sedimento) y mayor a 9 (común en cuerpos de agua eutroficados), formando iones tóxicos de aluminio



**Anexo 7. Artículo en revista**

**Márquez-Pacheco H, AM Hansen y A Falcón-Rojas. 2013. Phosphorus control in a eutrophied reservoir. Environmental Science and Pollution Research. 20: 8446–8456. DOI: 10.1007/s11356-013-1701-2. ISSN: 0944-1344**



# *Phosphorous control in a eutrophied reservoir*

**H. Márquez-Pacheco, A. M. Hansen & A. Falcón-Rojas**

**Environmental Science and Pollution Research**

ISSN 0944-1344  
Volume 20  
Number 12

Environ Sci Pollut Res (2013)  
20:8446-8456  
DOI 10.1007/s11356-013-1701-2



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer-Verlag Berlin Heidelberg. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Phosphorous control in a eutrophied reservoir

H. Márquez-Pacheco · A. M. Hansen · A. Falcón-Rojas

Received: 7 January 2013 / Accepted: 28 March 2013 / Published online: 16 April 2013  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

**Abstract** Water in lakes and reservoirs accumulate phosphorous (P) from both internal and external loads. The external P load (EPL) coming from the watershed is considered to be the main cause of eutrophication of water bodies, and control strategies therefore focus on its reduction. However, algae blooms and anoxic conditions often continue even after EPL have been controlled, being the internal P load (IPL) originating from the sediment the main sources of P. To assess the efficiency of the adsorbent Phoslock (a modified bentonite) in controlling P concentrations in water and immobilize releasable P in sediments, mesocosm trials were carried out in a eutrophied reservoir and a model was described and applied that determines the amount of adsorbent and the application frequency necessary to control P concentrations in a eutrophied reservoir. The mesocosm trials confirm that Phoslock reduced P concentrations to or below the limits that define water in mesotrophic state, in approximately 2 weeks. The modeling results suggest that periodic reapplications of the adsorbent are required, unless EPL is reduced by 36 %, which allows the P concentrations in the water column to be constant. Such reduction in EPL would allow future applications of the adsorbent to be required only for control of IPL. The developed model allows planning remediation actions by determining quantities and frequencies for application of adsorbents for P control in eutrophied lakes and reservoirs.

**Keywords** External phosphorus load · Internal phosphorus load · Mesotrophic state · Adsorbent · Phoslock · Mesocosm trials · Model that describes the duration of P control

---

Responsible editor: Hailong Wang

---

H. Márquez-Pacheco · A. M. Hansen (✉) · A. Falcón-Rojas  
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA),  
Paseo Cuauhnáhuac 8532,  
Jiutepec 62550 Mor, Mexico  
e-mail: ahansen@tlaloc.imta.mx

## Introduction

The enrichment of nutrients, mainly nitrogen (N) and phosphorus (P), or eutrophication, may cause excessive growths of algae and bacteria in water bodies. Although both nutrients may limit algal and bacterial growth, P is in most cases the limiting nutrient and therefore responsible for the appearance of algal blooms which may cause toxic effects in aquatic systems (CEPIS 2001; Golterman 1984).

Reservoirs receive P loads from external and internal sources. External phosphorous loads (EPL) include wastewater point sources and diffuse sources as urban runoff, agricultural, livestock, and other land uses in the watershed, as well as direct rainfall. The internal phosphorus load (IPL) occurs when P associated with redox-sensitive mineral phases in the sediment is released under conditions of negative redox potential (Eh) and becomes available for the growth of algae and bacteria (Søndergaard 2007).

Sediment P concentrations and IPL are consequences of various physical, chemical, and biological processes in water bodies, causing P to be partially deposited in sediments where it may be released once again to the water column as the sediment acts as a secondary P source (Søndergaard 2007). IPL is determined by the chemical forms of P, the redox potential of the sediment, and the depth of sediment from which P release occurs.

There are several methods to control concentrations of P in water bodies (Cooke et al. 2005). These methods include the control of EPL by eliminating wastewater discharges, installation of wastewater treatment plants with P removal technologies, implementation of different uses of soil, improvements of irrigation methods, control of uses of fertilizers, reforestation to prevent soil erosion, and control of livestock nutrition

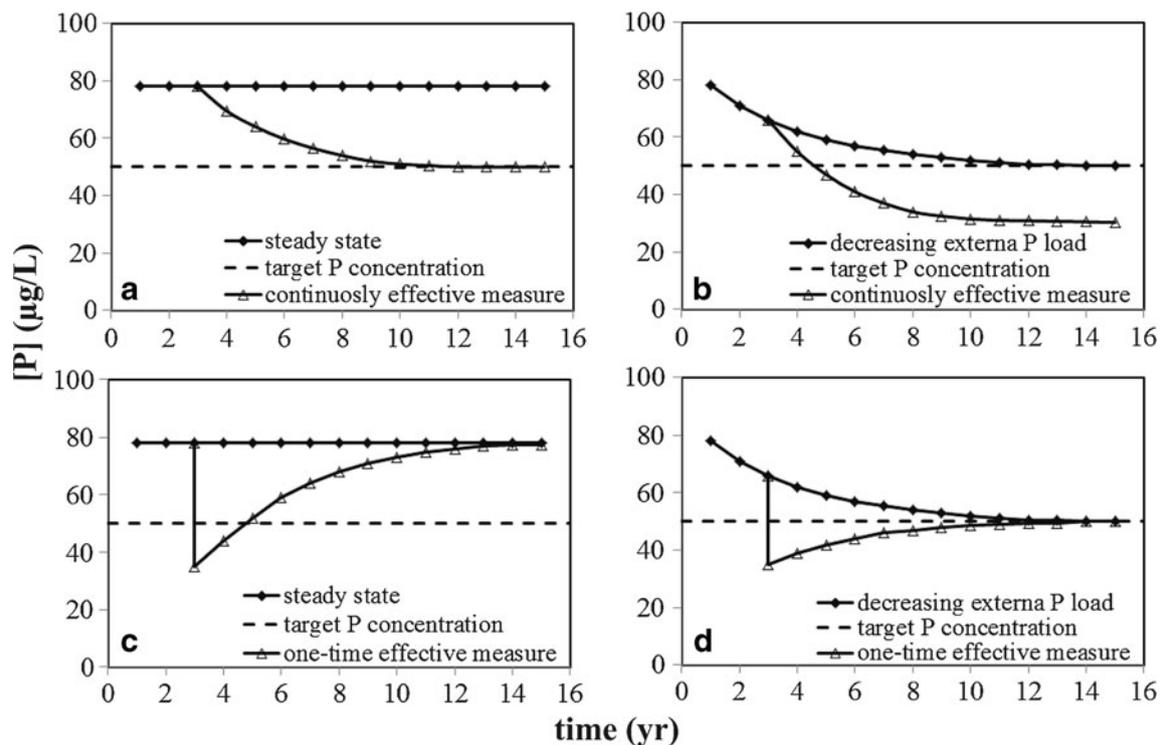
and discharges (FAO 1997). The IPL control technologies include P coagulation and sedimentation with aluminum (Al), iron (Fe), or calcium salts and removal of P in water and P immobilization in sediment with restoration strategy. Control of P by coagulation and sedimentation presents short duration since the Al and calcium ions dissolve when pH increase in water or decrease in the sediment (Cooke et al. 2005), while Fe dissolve due to decrease in Eh in stratified water columns and sediment (Ozkundakci and Hamilton 2006). In contrast, adsorbents are used to decrease orthophosphate concentrations in the water column and immobilize P in sediment by forming compounds that are stable even under reduced conditions (negative Eh) and during naturally changing pH. Therefore, the use of adsorbents is highly recommended for control of IPL (Liu et al. 2012; Afsar and Groves 2009; Spears and May 2009).

Schauser et al. (2003) developed a tool to describe the results of P control by regulating EPL and IPL (Fig. 1). It is observed that without control of EPL, it is necessary to perform continuous applications of IPL. On the contrary, when EPL is controlled, it may be necessary to apply the IPL control only once.

In this paper, the results of the decrease in P concentrations are presented as a result of application of the adsorbent Phoslock in mesocosm experiments in a eutrophied reservoir, and a model is described that

determines the amount of adsorbent and the duration of the P control in water and sediment of lakes and reservoirs. Phoslock is a commercial product based on bentonite that has been modified by ion exchange, containing lanthanum as the active ingredient (Afsar and Groves 2009). This model was applied to a case study in a eutrophic reservoir, considering the EPL as well as a reduction in EPL that allows maintaining at steady state the P concentration in the water column, such as illustrated in Fig. 1d.

The present study was carried out in a eutrophied reservoir that is a multiple-purpose water body used for tourism, fishery, and water supply; it has a surface area of 1,680 ha, an average volume of 328 Mm<sup>3</sup>, an average depth of 19.5 m, and presents thermal stratification from March to September. The reservoir is located in an area with temperate climate with an annual rainfall of 928 mm and average temperature of 18.75 °C (CCVBA 2013). The hydrological basin has an extension of 615 km<sup>2</sup>, a human population of close to 81,832 habitants (Villanueva-Beltrán 2011), and the land uses include forestry, agriculture, grassland, livestock, fish culture, and urban areas. Based on the P concentrations measured in the reservoir and the OECD (1982) limits for this nutrient, the reservoir is classified as eutrophic throughout the year (Olvera et al. 1998; Merino-Ibarra et al. 2007; Hansen and Márquez-Pacheco 2012a). The



**Fig. 1** Effects of control of EPL and IPL on the P concentrations in a lake. Considering continuous IPL control events: **a** unchanged EPL; **b** decreased EPL. Considering a single IPL control event: **c** unchanged EPL; **d** decreased EPL. Modified from Schauser et al. (2003)

sediment texture is clayey silt with high content of organic matter.

### Mesocosm experiments with Phoslock

To evaluate the efficiency of Phoslock to reduce P concentrations in the eutrophied reservoir, we installed eight mesocosms ( $d=0.9$  m;  $h=6.0$  m high-density polyethylene pipes with stainless steel cylinders hermetically attached to the bottom of the pipes). The steel cylinders were introduced in the sediment, and each mesocosm was secured at 3-m height with three cables and concrete loads on the bottom of the reservoir, and introduced in steel rings fastened to an anchored floating platform, allowing movement of the mesocosms due to fluctuations in the water level. To achieve reductive dissolution of Fe in the sediment, Eh in the mesocosms were reduced by covering with hermetical high-density polyethylene lids, avoiding thereby contact with atmospheric oxygen. The water depths inside the mesocosms were  $5.3\pm 0.2$  m.

Before adding Phoslock to the mesocosms, the water columns were sampled at 2.5 and 5.0 m depths for determination of initial, Eh, pH, nitrogen as ammonium (N-NH<sub>4</sub>), and nitrogen as nitrate (N-NO<sub>3</sub>) with Hydrolab DS5 (Hach, Loveland, USA), and water samples were obtained with an acrylic 1-L horizontal water sampler (Wildco Wildlife Supply Co., New York) for determination of orthophosphate (P-PO<sub>4</sub>) and total P (TP) by colorimetric methods (Merck Pharo spectrophotometer 300, Darmstadt, Germany) (Merck 2012). Sediments were obtained with a stainless steel 15.2 cm Ekman dredge (Wildco Wildlife Supply Co., New York) and characterized for organic matter content (OM) by ignition at 450 °C (ASTM 2000); TKN (EPA 1993); total P by spectrophotometry (Kou 1996); Al, Fe, and manganese (Mn) by atomic emission spectrometry (EPA 1996); and texture by sedimentation (ASTM 2007). The Hydrolab DS5 was introduced approximately 15 cm in the sediment by free fall, and pH and Eh were determined. Through the sequential extraction method (Psenner et al. 1984), the chemical forms of P were determined in the sediment samples and the amount of potentially releasable P was calculated as the sum of the concentrations of P in interstitial water, P bound to Fe and Mn oxides, P made available by reduction, and organic P. Density was obtained gravimetrically (DOF 2002).

The results of the characterization of water and sediment before adding the adsorbent are presented in Table 1. It is observed that pH in water and sediment was slightly alkaline; the sediment texture was mainly silty with low content of organic matter, according to the limits established in DOF (2002). According to the limits for total P published by OECD (1982), the water may be classified as eutrophic. It

**Table 1** Characterization of water and sediment in the mesocosms before adding the adsorbent

Parameter	Analytical method	Mean± standard deviation
Water ( $n=16$ )		
pH	Hydrolab DS5	8.72±0.12
Eh (mV)		43±38
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)		0.71±0.12
N-NO <sub>3</sub> (mg/L)		0.06±0.00
P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	Spectroquant Merck, 1.14848	0.06±0.01
TP (mg/L)	Spectroquant Merck, 1.14543	0.07±0.01
Sediment ( $n=8$ )		
pH	Hydrolab DS5	7.55±0.48
Eh (mV)		45±37
OM (%)	D2974-00; ASTM (2000)	2.11±0.76
TKN (mg/kg dw)	EPA 351.2; EPA (1993)	3,174.8±430.2
TP (mg/kg dw)	MSA 73-3; Kou (1996)	919.9±58.9
Al (mg/kg dw)	EPA 6010B; EPA (1996)	30,769±4,581
Fe (mg/kg dw)		29,606±899
Mn (mg/kg dw)		443.75±70.33
Sand (%)	D422-63; ASTM (2007)	21.33±23.6
Silt (%)		55.27±12.5
Clay (%)		23.40±11.7
Potentially releasable P from sediment ( $P_{pr}$ ) (mg/kg dw)	Psenner et al. (1984)	321.7±22.8
Density (kg dw/L)	DOF (2002)	0.17±0.03

is also observed that Eh in both water and sediment were positive representing oxidized conditions.

Phoslock was added in three different doses to four of the mesocosms (1, 3, 5, and 7), while no adsorbent was added to mesocosms 2, 4, 6, and 8 (Fig. 2). The dose of adsorbent was calculated using Eq. 1. The first dose was the amount of adsorbent necessary to achieve the mesotrophic state (MS) in water and immobilize 10 % of potentially releasable P in sediment, resulting in an overall dose of Phoslock/P 15:1. This dose was determined based on short-term experimental observations of P release in sediment from the water body, reported by Hansen and Marquez-Pacheco (2012a). The second dose was the amount of adsorbent required to achieve the MS in water and immobilize 35 % of the potentially releasable P ( $P_{pr}$ ), in sediment corresponding to P in interstitial water, P bound to Fe and Mn oxides, and P available by reduction, resulting in an overall dose of Phoslock/P 40:1. This dose was determined based on the chemical forms of P determined by selective extraction of

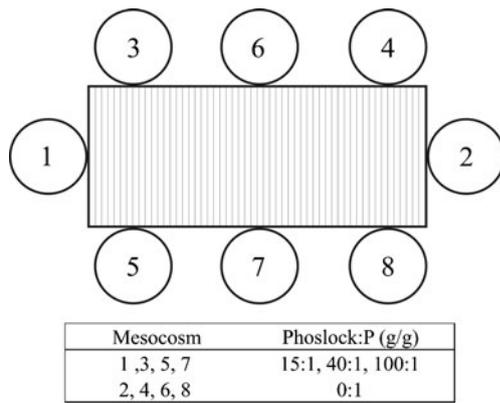


Fig. 2 Mesocosms experimental setup

sediment samples from the water body, as reported by Hansen and Marquez-Pacheco (2012a). The third dose of adsorbent was added to achieve MS in water and immobilize 100 % of the potentially releasable available P in sediment, resulting in an overall dose of Phoslock/P 100:1, which is recommended by the manufacturer (Afsar and Groves 2009).

The amounts of Phoslock were calculated according to Eq. 1:

$$Ads = \pi r^2 [( [TP] - MS ) L + ( P_{pr} \rho E ) ] 10^{-3} dAds \quad (1)$$

Where

- Ads Amount of Phoslock (in kilogram)
- $\pi$  3.1416
- $r$  Radius of the pipe (in meter)
- [TP] Concentration of total P in water (in milligram per liter)
- MS Mesotrophic state P concentration (in milligram per liter)
- $L$  Depth of the water column (in meter)
- $P_{pr}$  Potentially releasable P in sediment (in milligram per kilogram dry weight)
- $E$  Depth of sediment from which P release occurs (in meter)
- $\rho$  Sediment density
- dAds Dose of adsorbent dose per total P
- $10^{-3}$  Factor converting (in cubic meter milligram per liter to kilogram)

Orthophosphate concentrations were monitored in the mesocosms during 6 weeks after application of the first dose of adsorbent on day 0. The second doses were applied on day 16, and the third dose, on day 34. Results indicate a reduction in P-PO<sub>4</sub> concentrations from 25 to 50 % after application of the dose Phoslock/P 15:1 (Fig. 3). Because there were no inputs to the mesocosms and IPL was observed in the mesocosms without adsorbent during the time period of the experiment, very little variations in phosphate

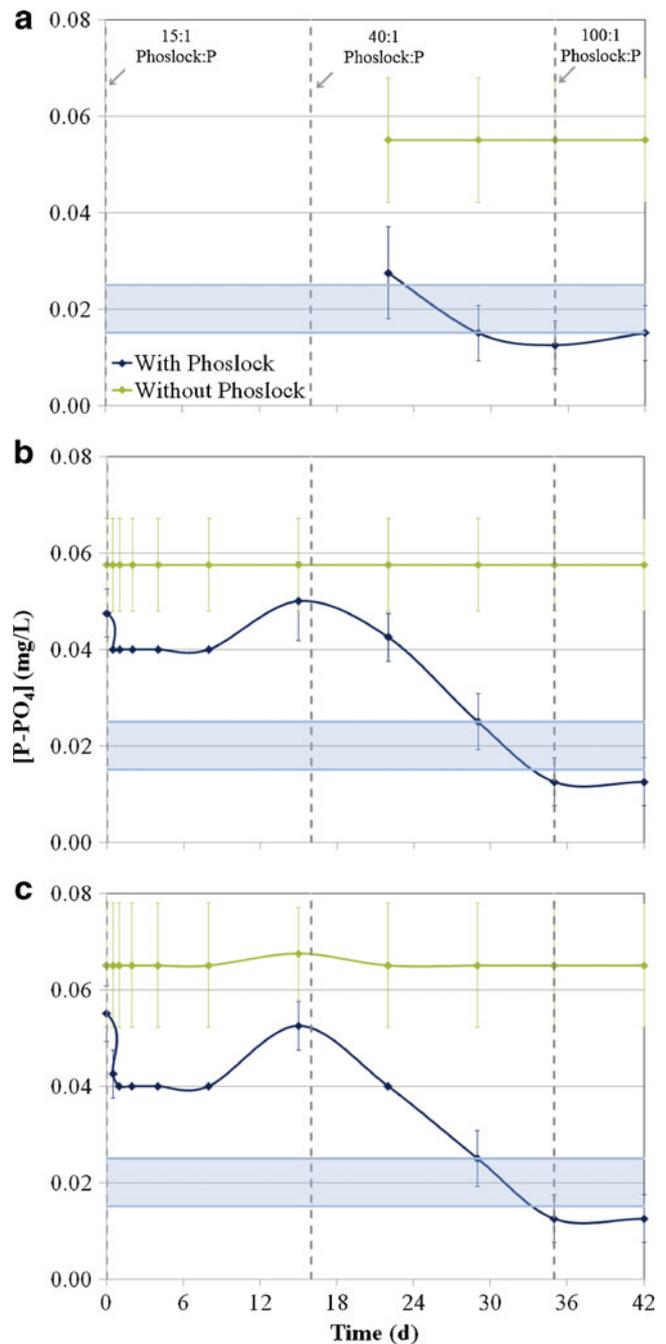


Fig. 3 Mesocosm experiments with Phoslock. Sampling depths: a 0.5 m; b 2.5 m; and c 5.0 m. Highlighted bands indicate MS limits according to OECD (1982)

concentrations were observed. In the mesocosms with Phoslock, P-PO<sub>4</sub> concentrations decreased after the application of the first dose. Two weeks later, P-PO<sub>4</sub> concentrations returned to previous values, probably due to IPL caused by molecular diffusion of P-PO<sub>4</sub> from interstitial water in the sediment to the water column where P-PO<sub>4</sub> had been removed by the adsorbent and Eh became increasingly negative. Throughout the experiment, Eh was monitored at the

sediment–water interphase. To not disturb the sediment, sediment Eh was determined in the beginning and in the end of the experiment. A reduction of Eh at the sediment–water interphase from 43 to –45 mV was observed, while Eh in the sediment was reduced from 45 to –117 mV.

After application of the dose Phoslock/P 40:1, P-PO<sub>4</sub> concentrations soon became at or below the MS concentrations. This reduction was observed in the entire water column between 12 and 18 days after application. After application of the dose Phoslock/P 100:1, no further change in P-PO<sub>4</sub> was observed, indicating that P released from the sediment was being immobilized by Phoslock.

The results of the mesocosm experiments showed a 75 % reduction in P in 18 days after the second application of Phoslock. High P removal efficiencies by Phoslock were also described elsewhere (Yasserli and Van Goethem 2008; Robb et al. 2003), although the times reported to achieve removal of P were much longer than in these experiments. Our results indicate that Phoslock was effective in removing P from the water column of the eutrophic reservoir within 2 weeks after application. The recommended dose of 100:1 Phoslock/P should be applied to control P in water and P originating from the IPL. To determine the amount of adsorbent to be applied in lakes and reservoirs and the duration of P control, in addition to TP and P<sub>pr</sub>, it is necessary to consider EPL, the sediment P accumulation rate, and the depth of sediment from which P release occurs.

**Model that determines the amount of adsorbent and the duration of the P control**

To determine the amount of adsorbent and the duration of the control of P, Hansen and Márquez-Pacheco (2012b) developed the mathematical model MOCONPAI that determines the duration of P control in water and sediment by use of insoluble adsorbents. This model considers TP, IPL, EPL, sediment P accumulation rate, sediment mixing depth, and depth of sediment from which P release occurs, and that once applied, the adsorbent is distributed evenly by physical and biological processes in “x” centimeter of sediment and it reacts with P<sub>pr</sub> in this layer. Each year, the thickness of sediment increases by a new annual layer caused by the sedimentation of “y” centimeter, and since a layer of the same thickness is buried, x remains constant. The model equations are described to define the amount of adsorbent and the duration of the P control in sediment and in water for annual and multiannual applications, considering the EPL and a reduction in EPL necessary to obtain stationary state P concentrations.

**Phosphorus control in sediment**

The amount of adsorbent necessary to immobilize P<sub>pr</sub> in x centimeter is 100 %. If an excess amount of adsorbent is added (Ads<sub>exc</sub>), immobilization of P<sub>pr</sub> will occur in future layers and the distribution of Ads<sub>exc</sub> in each annual y layer (Ads<sub>layer</sub>) can be calculated as:

$$Ads_{layer} = \left[ Ads_{exc} - \frac{100 y}{x} \right] \frac{1}{(x + y)/y} \tag{2}$$

Where “100 y/x” represents the adsorbent that is consumed by y, and “(x+y)/y” represents the number of annual layers in “(x+y).”

While Ads<sub>layer</sub> is positive, the ability to immobilize P<sub>pr</sub> continues, so that the duration of the control of P, “t”, is equal to the period that fulfills the condition Ads<sub>layer</sub>>0:

$$t = t(Ads_{layer} > 0) \tag{3}$$

The amount of adsorbent necessary to control P in the first annual application (Ads<sub>1. annual</sub>) is calculated as:

$$Ads_{1. annual} = x \rho A [P_{pr}] dAds 10^{-4} \tag{4}$$

Where x ρ A [P<sub>pr</sub>] is the mass of P<sub>pr</sub> in x in the area (A) where the IPL occurs and 10<sup>-4</sup> is the factor that converts “centimeter gram hectare milligram per cubic centimeter kilogram” to “ton”. The amount of adsorbent necessary to apply every year (Ads<sub>annual</sub>) after the first annual application is then determined by:

$$Ads_{annual} = Ads_{1.annual}y/(x + y) \tag{5}$$

The amount of adsorbent necessary to control P<sub>pr</sub> in the first multiannual application (Ads<sub>1. multiannual</sub>) is calculated by Eq. 6, while Eq. 7 calculates the amount of adsorbent necessary in the following multiannual applications (Ads<sub>multiannual</sub>):

$$Ads_{1. multiannual} = Ads_{1.annual}(1 + Ads_{exc}) \tag{6}$$

$$Ads_{multiannual} = Ads_{1.annual}Ads_{exc} \tag{7}$$

**Phosphorus control in water**

The amount of adsorbent necessary to reach the mesotrophic P concentrations in water (Ads<sub>water</sub>) is determined as follows:

$$Ads_{water} = ([TP] - MS)V dAds \tag{8}$$

Where V is the water volume in the lake or reservoir, ([TP]–MS) V, the amount of P to be removed, and dAds, the dose of adsorbent per unit P.

To determine the reduction of total  $P$  ( $\Delta TP$ ) in the water, the  $P$  mass balance (Eq. 9) was applied, where EPL and IPL are the external and internal loads of  $P$ ,  $TP_{extr}$  is  $P$  removed from the reservoir (by extraction of water and biota),  $TP_{sed}$  is the sediment  $P$  accumulation rate, and  $([TP] - MS) V$ ,  $P$  removed with the adsorbent:

$$\Delta TP = EPL + IPL - TP_{extr} - TP_{sed} - ([TP] - MS) V \quad (9)$$

Assuming that the IPL is being controlled by immobilization of  $P_{pr}$  in the sediment, this is considered to be zero. Under this assumption, Eq. 9 becomes:

$$\Delta TP = EPL - TP_{extr} - TP_{sed} - ([TP] - MS) V \quad (10)$$

To calculate the concentration of  $TP$  in water 1 year after the application,  $[TP]_{n+1}$ ,  $\Delta TP$  is divided by  $V$  and added to the initial concentration of total  $P$ ,  $[TP]_n$ ,

$$[TP]_{n+1} = [TP]_n + \frac{\Delta TP}{V} \quad (11)$$

When  $[TP]_{n+1}$  exceed  $MS$ , a new application of adsorbent is required:

$$t = t([TP]_{n+1} > MS) \quad (12)$$

Application of the model to determine the amount of adsorbent and the duration of  $P$  control in a eutrophic reservoir

The model was applied to calculate the duration of the  $P$  control in the reservoir described above. Potentially releasable  $P_{pr}$ , EPL,  $TP_{sed}$ ,  $x$ , the depth of sediment from which  $P$  release occurs, and  $TP_{extr}$  were obtained as follows.

#### Potentially releasable $P$

To determine  $P_{pr}$ ,  $TP_{sed}$ ,  $x$ , and depth of sediment from which  $P$  release occurs, eight sediment cores were obtained from three sampling sites within the reservoir of different depths, using a gravity core sampler (Wildco Wildlife Supply Co., New York) equipped with a 4.8-cm diameter, 50.8-cm length cellulose acetate butyrate liner.

The upper 20 cm of one sediment core from each site was divided in 5 cm sections that were dried at room temperature to constant weight, and  $TP$  concentrations were determined by spectrophotometry (Kou 1996).  $TP$  in the sediment profiles (Fig. 4) showed a decrease of 30 % in  $TP$  in from the first (0–5 cm) to the second section (5–10 cm) of the cores from the intermediate and deep sites, followed by smaller decreases in  $TP$  in deeper sections. A total decrease of 35 %  $TP$  is observed in the upper 20 cm of these sediment profiles. The sediment core from the shallow site shows a different pattern in  $TP$  concentration (Fig. 4), probably due

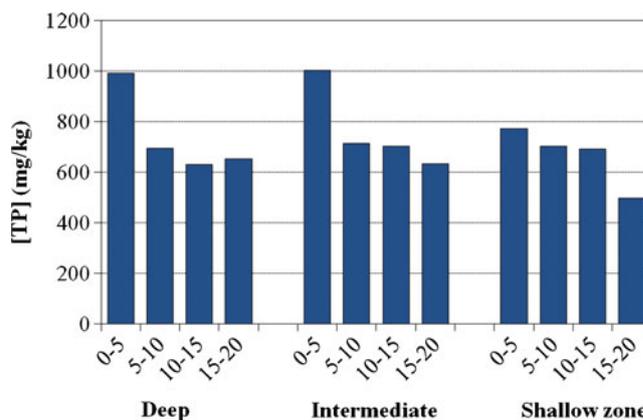


Fig. 4  $TP$  in the layers of sediment cores from different depth sites in the reservoir. Numbers on the  $x$ -axis indicate layer thickness (in centimeter)

to higher influence from the EPL in this site. Since the shallow part of the reservoir has a relatively small area (Table 2), we considered that  $P_{pr}$  from intermediate and deep areas is mainly responsible for the IPL in the reservoir.

#### External $P$ load

Villanueva-Beltrán (2011) estimated the EPL from the watershed of the study reservoir by determining runoff with a geographical information system (ArcView 9.2). An inventory of livestock and fish farming discharges and runoff from soils with different uses was compiled, and discharge volumes were estimated based on livestock and fish production. The method of rainfall–runoff for the different land uses was applied by analyzing hydrological data for the watershed and obtaining the runoff factors (Aparicio Mijares 2009). Estimated runoffs were verified with existing hydrographical data from the area (Conagua-IMTA 2007).  $TP$  concentrations were obtained by Villanueva-Beltrán (2011) from the published literature according to the type of discharge and reported for areas with similar climate and land uses, obtaining EPL of 65.54 t/year. Phosphorous added to the reservoir by 22.5 Mm<sup>3</sup>/year direct rainfall was estimated in 0.36 t/year, considering average  $TP$  concentrations of 0.017 mg/L (Sawyer et al. 1994). Total EPL is the sum of the  $P$  load from the watershed and  $P$  entering the reservoir from direct rainfall.

#### Sediment $P$ accumulation rate

A second core from each sampling site was used for isotope dating. The upper 19 cm of the cores were divided in 1 cm sections and the remaining length of the cores in 2 cm sections. Sections were dried at room temperature to constant weight, and the densities of the core sections were determined. The decays of <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs were used for

**Table 2** Determination of  $TP_{sed}$ 

Area	Sediment accumulation rate ( $g/cm^2$ year)	Density ( $g/cm^3$ )	Area <sup>a</sup> ( $km^2$ )	$[P]_{sed}^a$ (mg/kg)	Sedimentation rate, $\nu$ (cm/year)	$TP_{sed}$ (t/year)
Shallow ( $d < 3.5$ m)	0.21	0.61	1.3	$597 \pm 168$	0.34	1.59
Intermediate ( $3.5 < d < 13$ m)	0.38	0.31	8.5	$1,083 \pm 256$	1.23	34.55
Deep ( $d > 13$ m)	0.21	0.19	7.0	$1,145 \pm 275$	1.11	16.67
Total			16.8		1.17	52.81

<sup>a</sup>Hansen and Márquez-Pacheco (2012a)

dating of the sediment cores and the  $^{137}Cs$ ,  $^{210}Pb$ , and  $^{226}Ra$  were determined by gamma spectrometry based on ASTM methods C 1402-98 and E 181-98 similar to the methodology described by Fuller et al. (1999), van Metre and Fuller (2009), and Corbett et al. (2009). Excess  $^{210}Pb$  activities were calculated as the difference between total  $^{210}Pb$  and  $^{226}Ra$  activities. Mass accumulation rates (MAR) were estimated from the linear regression of the natural logarithm of excess  $^{210}Pb$  plotted against accumulated sediment mass per area for each sediment layer. This linear regression is referred to as the constant flux–constant sedimentation rate model and is based on the assumption that (1) the  $^{210}Pb$  flux onto the sediment–water interface is constant, (2) there is a minimum post-deposition  $^{210}Pb$  migration, and (3) the local sedimentation rate is constant. The MAR was converted to linear accumulation rate by dividing with the bulk sediment density. The  $^{210}Pb$  chronologies were compared to the history of nuclear bomb fallout  $^{137}Cs$  in the core profiles. TP concentrations from 23 sampling stations in the reservoir and depth areas of the reservoir were obtained from Hansen and Márquez-Pacheco (2012a).

The sediment accumulation rates showed a difference between the sites of the reservoir, recording the highest values in the intermediate sites (Table 2) and almost half of this value in the cores from the shallow and deep sites. The sediment accumulation rate varied between 0.34 cm/year for the core of the shallow site and 1.23 and 1.11 cm/year for the core from the deep site. The total net sediment P accumulation rate for the reservoir was calculated as 52.81 t/year.

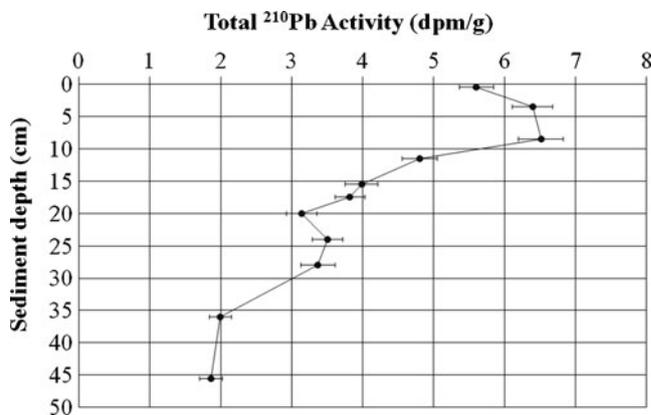
#### Sediment mixing depth ( $x$ )

The sediment mixing depth was determined as the depth where a strong gradient along the  $^{210}Pb$  profile occurred. Mixed layers varied from 3 cm in the core from the deep site, 8.5 cm for the core from the intermediate depth site (Fig. 5), and 11.0 cm for the shallow site. Since areas of intermediate and deep sites are almost the same and represent 92 % of the total area of the reservoir, in this paper we

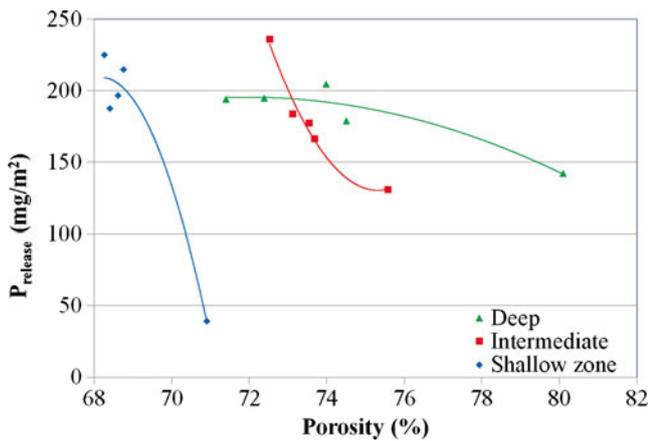
averaged the sediment mixing depths for these areas, resulting in 5.8 cm.

#### Depth of sediment from which P release occurs

The depth of sediment from which P release occurs was determined by P release experiments. Experimental depths of five sediment cores were adjusted gravimetrically in the sampling tubes, to 5, 10, 15, 20, and 25 cm from the sediment–water interface, and sealed hermetically in the lowest end. A water sample was obtained from the reservoir, TP concentration of 0.08 mg/L was determined and 500 mL split samples were added to each tube. To eliminate air,  $N_2$  (g) (Infra high purity) was supplied to the tubes during 5 min before covering hermetically, and the cores were incubated in the dark at  $10.1 \pm 0.6$  °C. During incubation, the center of the water columns was periodically monitored under low  $N_2$  (g) flow for potentiometric determination (Thermo Orion Dual Star) of pH (Orion ROSS Ultra® electrode), Eh (Orion Redox/ORP Triode electrode), and temperature (Orion electrode ATC Probes). When Eh stabilized at  $Eh = -391 \pm 56$  mV, and  $pH = 6.92 \pm 0.14$ , during 2 days, 60 mL water samples was obtained from the center of



**Fig. 5** Lead-210 activity in sediment core vs. sediment depth. Intermediate depth site



**Fig. 6** Phosphorus release and porosity of the sediment cores. Five centimeters increased sediment depth from lowest to highest P release data points. Eh=-391±56 mV

the water columns with a syringe and silicone tube for determination of released P (P release) by colorimetry (Merck Pharo spectrophotometer 300, Darmstadt, Germany) according to Merck (2012).

The porosities of the sediment layers were determined in the remaining cores from each sampling site according to Juárez-Badillo and Rico-Rodríguez (2005). Five centimeter sediment layers were dried to constant weight and the pore volume was determined as the

weight difference (water density=1 g/cm<sup>3</sup>) in the volume of the section (Eq. 13).

$$\eta = \frac{V_p}{V_s} \times 100 \tag{13}$$

Where

- $\eta$  Porosity (in percent)
- $V_p$  Volume of voids or pores (in cubic centimeter)
- $V_s$  Volume of the section (in cubic centimeter)

Porosities for each sediment depth were obtained by averaging the porosities for the contained layers. The resulting release of P and porosities are presented in Fig. 6 where it can be observed that for sediments from the deep site, porosity strongly decreased with increasing sediment depth, causing P release to occur up to a 15-cm sediment layer (Fig. 6). For sediments cores from the shallow and intermediate sites, porosities did not vary considerably when sediment depths increased over 5 cm, causing P release to occur in the entire 25-cm depths of the cores.

*Determination of extracted P (TP<sub>extr</sub>)*

Average extracted water volumes of 6.0 m<sup>3</sup>/s and average P concentrations in the water body of 0.062 mg/L (Patricia Flores, Conagua, 2012. Personal communication) were used

**Table 3** Parameters and values used to apply the model to determine the amount of adsorbent and the duration of the P control in water and sediment

Parameter	Symbol	Units	Amount
Sediment mixing depth	<i>x</i>	cm	5.8
Average annual sedimentation layer	<i>y</i>	cm	1.2
Concentration of potentially releasable P (determined as 35 % of TP in the sediment, see Fig. 4)	[P <sub>pr</sub> ]	mg/kg	SA=271 IA=351 DA=347
Density of <i>x</i>	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	SA=0.61 IA=0.31 DA=0.19
Area <sup>a</sup>	<i>A</i>	ha	SA=130 IA=850 DA=700
Phoslock dose per unit P	dAds	kg/kg	100
Concentration of TP in water	[TP]	mg/L	0.083
MS P concentration interval	0.015<MS<0.025	mg/L	0.015<MS<0.025
Water volume	<i>V</i>	Mm <sup>3</sup>	344.9
Total external P load	EPL	t/year	65.90
Extracted P	TP <sub>extr</sub>	t/year	17.45
Sediment P accumulation rate	TP <sub>sed</sub>	t/year	52.81
Internal P load	IPL	t/year	17.93

SA shallow area, IA intermediate depth area, DA deep area

<sup>a</sup> Hansen and Márquez-Pacheco 2012a

**Table 4** Distribution of the adsorbent in  $x$  ( $Ads_{layer}$ , in percent)

Sediment depth (cm)	Year						
	0	1	2	3	4	5	6
7.2							-0.83
6.0						2.50	-0.83
4.8					5.83	2.50	-0.83
3.6				9.17	5.83	2.50	-0.83
2.4			12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83
1.2		15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-0.83
0.0	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	2.50	-5
-1.2	19.17	15.83	12.50	9.17	5.83	15.00	
-2.4	19.17	15.83	12.50	9.17	35.00		
-3.6	19.17	15.83	12.50	55.00			
-4.8	19.17	15.83	75.00				
-6.0	19.17	95.00					
-7.2	115.02						
<b>Phoslock buried below <math>x</math> (65.00 %)</b>	<b>19.17</b>	<b>15.83</b>	<b>12.50</b>	<b>9.17</b>	<b>5.83</b>	<b>2.50</b>	<b>-0.83</b>

to obtain  $TP_{extr}$  in water extractions of 11.65 t/year. Extracted flora, mainly water hyacinth, of 1,217 t DW/year (Patricia Flores, Conagua 2012, personal communication) and considering a P concentration of 0.45 % DW in water hyacinth (Olvera 1988) resulted in a  $TP_{extr}$  of 5.5 t/year due to extracted flora. Fishery is estimated in 20 t DW/year. Considering a concentration of 1.5 % P in fish (Stern and George 2000), a P extraction of 0.3 t/year due to fishery can be estimated. Together, these figures indicated a total  $TP_{extr}$  of 17.45 t/year.

Since Phoslock acts as an adsorbent of orthophosphate, remediation is recommended to be carried out when thermal stratification of the water column initiates

in the month of February, when concentrations of  $P-PO_4$  are highest and biomass is still low. Application of the model was therefore made with information from February 2010, when the water volume was 344.9  $Mm^3$  and the average P concentration in 46 sampling points distributed within the reservoir was 0.083 mg/L (Juan Manuel Martínez, Conagua 2012, personal communication, Table 3).

Application of the model

The amount of Phoslock necessary to obtain MS concentrations of TP in water and to immobilize IPL was calculated

**Table 5** Amounts of Phoslock and application frequencies for P control in the eutrophied reservoir

Scenarios	Application in water (t)	Application in sediment (t)	Total application (t)
Total EPL 65.90 t/year			
Annual application in sediment			
First year	1,998	9,288	11,286
Future applications	431/year	1,592/year	2,023
Five-yearly application in sediment			
First year	1,998	19,968	21,966
Future applications	431/year	10,681/5 years	11,112
Reduced EPL of 42.18 t/year			
Annual application in sediment			
First year	1,480	5,944	7,424
Future applications	0	1,019/year	1,019
Five-yearly application in sediment			
First year	1,480	12,780	14,260
Future applications	0	6,836/5 years	6,836

applying Eq. 2 to 12. The values of the parameters, obtained as described above, are presented in Table 3.

#### *Application of the model for P control in sediment*

The model was applied to calculate the amount of Phoslock necessary for annual and multiannual applications. For the annual application, the amount of Phoslock added was 100 %, while for the multiannual application, 215 % of Phoslock was added; the duration of the restoration was determined, considering that 100 % adsorbent immobilize  $P_{pr}$  and the 115 % excess adsorbent ( $Ads_{exc}$ ) will remove  $P_{pr}$  that accumulate during the following years.

The distribution of Phoslock in  $x$  and  $y$  and  $Ads_{layer}$  are presented upright in Table 4.  $Ads_{exc}$  is the sum of  $Ads_{layer}$  and has been presented in italics. The percentages of adsorbent buried below  $x$  are presented in bold. This amount will immobilize IPL generated due to slower kinetic processes in sediment layers of depths up to 20 cm.

It is observed that  $Ads_{layer}$  remains positive during 5 years, after which, reapplication of Phoslock is necessary. IPL from the mixed layer represents 85 % of the total IPL and the remaining 15 % is released from below this layer. Since the total amount of adsorbent buried below  $x$ , is 65 %, this will immobilize the 15 % IPL that occur below  $x$  but the remaining adsorbent would be buried and of no use for the P control in sediment. It is therefore recommended to control the IPL with annual applications of the adsorbent.

#### *Application of the model for P control in water*

Applying Eq. 10, we investigated the reduction of the EPL necessary to maintain steady-state P concentration in the water column of the reservoir. By trial and error, we estimated that a 36 % reduction in EPL and one application of adsorbent in water would allow keeping steady-state concentrations of TP in the reservoir. If enough adsorbent is added to obtain TP within MS, future control strategies should include control of IPL only.

Based on this, we determined the amount of adsorbent required to control P in water, considering the following scenarios:

- Total EPL (65.90 t/year)
- Reduced EPL=64 % of total EPL (42.18 t/year)

For the reduced EPL scenario, both  $TP_{sed}$  and IPL decrease in the same proportion as EPL. The results are presented in Table 5 together with those for control of IPL.

Considering the actual EPL, constant applications of Phoslock in water and sediment are needed to maintain P concentrations within the MS limits. Reducing the total EPL in 36 % (to 42.18 t/year), one application of the adsorbent in the water column allows limiting the P control strategy to

controlling IPL only and applying smaller amounts of Phoslock (Table 5).

## Conclusions

The results from mesocosm experiments in a eutrophic reservoir confirm that Phoslock reduces P- $PO_4$  concentrations to target MS concentrations, in approximately 2 weeks after application and that the adsorbent immobilizes IPL.

We described and applied a model that determines the amount of adsorbent and the application frequency to control P in both water and sediment and we applied this model to determine the P control in the eutrophied reservoir, considering scenarios of actual and reduced EPL. With annual applications, an initial 100 % dose of the adsorbent is required followed by 17.9 % yearly doses. Multiannual applications are not convenient because the part of the buried adsorbent is in excess compared to  $P_{pr}$  in the sediment depth from which P release occurs. Considering the scenario of a 36 % reduction in EPL, and that IPL is being controlled, it was estimated that one application in water would allow P concentrations within the MS limits. Thus, this scenario would allow future applications of the adsorbent to be required only for control of IPL.

This model is a tool that allows planning remediation actions by determining quantities and frequencies for application of adsorbents for P control in eutrophied lakes and reservoirs. Continuous after application measurements of P concentrations in the water column should be carried out to evaluate the effect of the P control in the reservoir.

**Acknowledgments** The authors wish to thank the Organismo de Cuencas Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua for financial support (project no. OAVM-DT-MEX-11-479-RF-CC), Phoslock Water Solutions Ltd. for advice during the mesocosm experiments, and Carlos Corzo-Juarez for the support in the activities during the development of this work.

## References

- Afsar A, Groves S (2009) Comparison of P-inactivation efficacy and ecotoxicity of alum and Phoslock. Report Number: IR 015/09. July 2009. Phoslock Water Solutions Limited
- Aparicio Mijares FJ (2009) Fundamentals of surface hydrology. Limusa, Mexico City (In Spanish)
- ASTM (American Society for Testing and Materials) (2000) D2974-00 standard test method for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils. IOP publishing astm. <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2974-00.htm>. Accessed 15 Oct 2012
- ASTM (American Society for Testing and Materials) (2007) D422-63 standard test method for particle-size analysis of soils. IOP publishing astm. <http://www.astm.org/Standards/D422.htm>. Accessed 15 Oct 2012

- Cooke GD, Welch EB, Peterson SA, Nichols SA (2005) Restoration and management of lakes and reservoirs, 5th edn. Taylor and Francis, New York
- Corbett DR, Walsh JP, Marciniak K (2009) Temporal and spatial variability of trace metals in sediments of two adjacent tributaries of the Neuse River Estuary, North Carolina, US. *Mar Pollut Bull* 58:1739–1765
- CCVBA (Comisión de Cuenca Valle de Bravo-Amanalco ) (2013) Valle de Bravo dam. State of Mexico. IOP publishing cuencaamanalcovalle. <http://www.cuencaamanalcovalle.org/inic.php>. Accessed 7 March 2013. (In Spanish)
- DOF (Diario Oficial de la Federación) (2002) Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Establishing the specifications of fertility, salinity and sediment classification, survey, sampling and analysis. December 31, p. 85 (In Spanish)
- Conagua-IMTA (Comisión Nacional del Agua-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua) (2007) National Surface Water Data Bank (BANDAS), (CD-ROM) ver. 2007, Hydrometry and Sediments IMTA, Mexico (In Spanish)
- CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente) (2001) Simplified methodology for assessment of the eutrophication in warm tropical lakes. Regional program CEPIS/HPE/OPS, p. 51. (In Spanish)
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) (1997) Control of agricultural water resources pollution. FAO Irrigation and drainage—55. FAO, Rome (In Spanish)
- Fuller CC, van Geen A, Baskaran M, Anima R (1999) Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>Th, <sup>137</sup>Cs, and <sup>239</sup>, <sup>240</sup>Pu. *Mar Chem* 64:7–27
- Golterman HL (1984) Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. *Verh Int Ver Limnol* 22:23–59
- Hansen AM, Márquez-Pacheco H (2012a) Method for assessing internal nutrient loads in water bodies. *Rev Mex Cienc Geol* 29(1):265–275 (In Spanish)
- Hansen AM, Márquez-Pacheco H (2012b) MOCONPAI Model that determines the duration of phosphorus control in water bodies by removal and immobilization with insoluble adsorbents. Mathematical model registered by the Mexican Institute of Water Technology. Mexican copyright registration no. 03-2012-092610424400-01, Mexico City (In Spanish)
- Juárez-Badillo E, Rico-Rodríguez A (2005) Sediment mechanics I: fundamentals of sediment mechanics. Limusa, Mexico City, p. 644 (In Spanish)
- Kou S (1996) Phosphorus. In: Sparks DL (ed) Methods of soil analysis: part 3—chemical methods. Book series 5. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison.
- Liu B, Liu X, Yang J, Garman DEJ, Zhang K, Zhang H (2012) Research and application of in-situ control technology for sediment rehabilitation in eutrophic water bodies. *Water Sci Technol* 65(7):1190–1199
- Merck (2012) Merck-chemicals base-parameters-from-a-to-z. IOP publishing merckmillipore. [http://www.merckmillipore.com.mx/chemicals/parameters-from-a-to-z/c\\_nt2b.s1L0LQAAAEWgulfVhTI?back=true&CountryName=Mexico](http://www.merckmillipore.com.mx/chemicals/parameters-from-a-to-z/c_nt2b.s1L0LQAAAEWgulfVhTI?back=true&CountryName=Mexico). Accessed 3 Oct 2012
- Merino-Ibarra M, Monroy-Ríos E, Vilaclara G, Castillo FS, Gallegos ME, Ramírez-Zierold J (2007) Physical and chemical limnology of a wind-swept tropical highland reservoir. *Aquat Ecol* 42:335–345
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) (1982) Eutrophication of waters: monitoring, assessment and control. OECD, Paris. OECD 971982031P1. ISBN 9264122982
- Olvera VV (1988) Biology and ecology of water hyacinth *Eichhornia crassipes*. Seminar-Workshop: control and use of water hyacinth. Mexican Institute of Water Technology, January 18–20, Cuernavaca, Morelos (In Spanish)
- Olvera VV, Bravo L, Sánchez J (1998) Aquatic ecology and management assessment in the Valle de Bravo reservoir and its watershed. *Aquat Ecosys Health Manag* 1(2–3):277–290
- Ozkundakci D, Hamilton D (2006) Recent studies of sediment capping and flocculation for nutrient stabilization. CBER report 53. The University of Waikato, New Zealand
- EPA (Environmental Protection Agency) (1993) Method 351.2 Determination of total Kjeldahl nitrogen by semi-automated colorimetry. Chemistry Research Division, Cincinnati, Ohio. IOP publishing caslab: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3512.pdf>. Accessed 5 Dec 2012
- EPA (Environmental Protection Agency) (1996) Method EPA 6010 B Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. IOP publishing caslab: <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-6010B.pdf>. Accessed 5 Dec 2012
- Psenner R, Poesko R, Sager M (1984) The fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds from sediments attempt to define ecologically important fractions. *Arch Hydrobiol* 10:115–155 (in German)
- Robb M, Greenop B, Goss Z, Douglas G, Adeney J (2003) Application of Phoslock, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. *Hydrobiol* 494:237–243
- Sawyer C, McCarty P, Parklin G (1994) Chemistry for environmental engineering. McGraw-Hill, New York
- Schauser I, Lewandowski J, Hupfer M (2003) Decision support for the selection of an appropriate in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. *Water Res* 37:801–812
- Søndergaard M (2007) Nutrient dynamics in lakes—with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. University of Aarhus, Denmark, Doctor's dissertation (DSc). p. 74 and 16 associated papers
- Spears B, May L (2009) Proposal for the restoration of Loch Flemington using controlled application of a lanthanum-bentonite clay (Phoslock®). Centre for Ecology and Hydrology. Natural Environment Research Council, United Kingdom. IOP publishing ceh. [http://www.ceh.ac.uk/sci\\_programmes/water/documents/RA\\_30\\_11\\_2009.pdf](http://www.ceh.ac.uk/sci_programmes/water/documents/RA_30_11_2009.pdf). Accessed 3 Oct 2012
- Sterner RW, George NB (2000) Carbon, nitrogen, and phosphorus stoichiometry of Cyprinid fishes. *Ecology* 81(1):127–140
- van Metre PC, Fuller CC (2009) Dual-core mass-balance approach for evaluating mercury and <sup>210</sup>Pb atmospheric fallout and focusing to lakes. *Environ Sci Technol* 43:26–32
- Villanueva-Beltrán JT (2011) Evaluation of the external phosphorus and nitrogen loads in the Valle de Bravo reservoir and control scenarios. Master dissertation (MSc), National University of Mexico. p. 118 (In Spanish)
- Yasseri S, van Goethem P (2008) Phoslock treatment Het Groene Eiland. IOP publishing phoslock. [http://www.phoslock.com.au/IRM/content/pdf/Interim\\_Report\\_Het\\_Groene\\_Eiland\\_November\\_08.pdf](http://www.phoslock.com.au/IRM/content/pdf/Interim_Report_Het_Groene_Eiland_November_08.pdf). Accessed 8 Nov 2012



**Anexo 8. Artículo en revista**

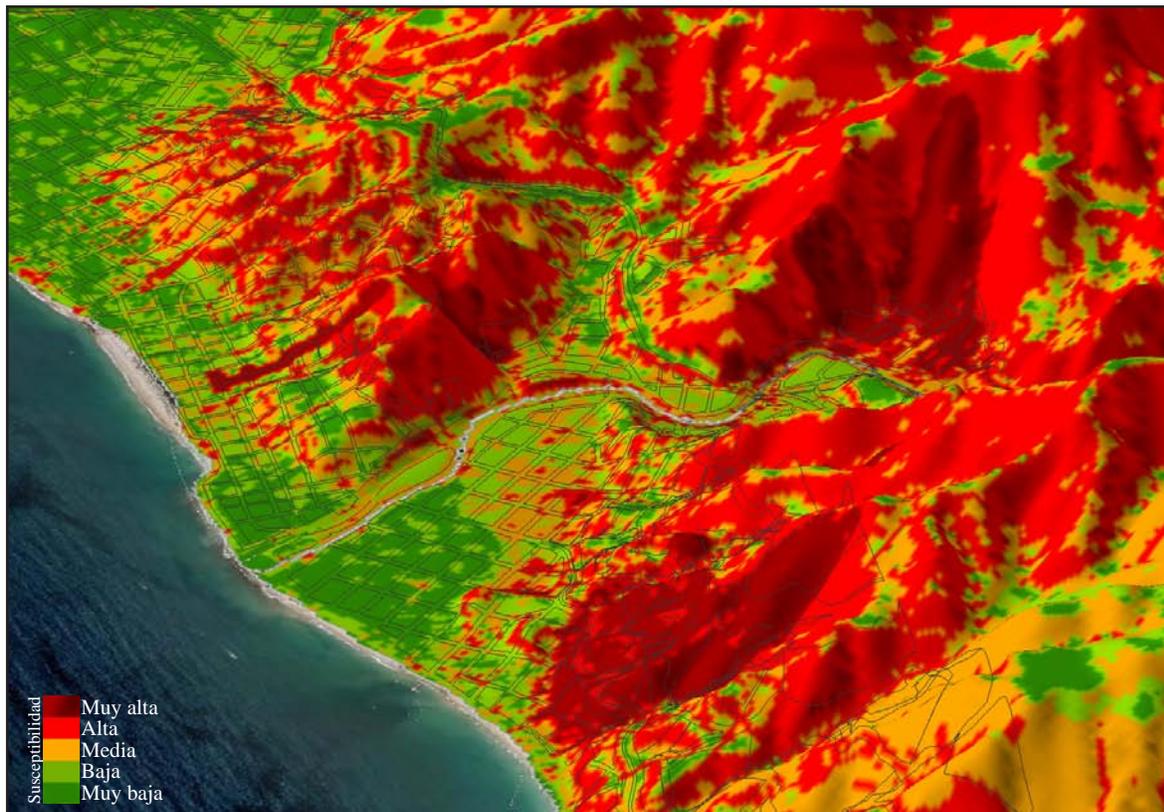
**Hansen AM y H Márquez-Pacheco. 2012. Procedimientos para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 29: 265-275. ISSN: 1026-8774**



# REVISTA MEXICANA DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Volumen 29, número 1, abril 2012

<http://www.rmccg.unam.mx>



---

### Imagen de la portada:

Perspectiva en relieve del modelo de susceptibilidad a procesos de remoción en masa de Puerto Vallarta, Jalisco, México (Muñiz-Jauregui y Hernández-Madrigal, 2012, páginas 103-114 de este número). Sección del modelo que mira al Noreste y muestra la parte central de la ciudad que se corta por el cauce del río Cuale hasta su desembocadura en aguas del océano Pacífico. En la imagen se distinguen diferentes grados de susceptibilidad (escala de rojo marrón a verde), en laderas sobre las cuales se asienta la estructura urbana (contornos de manzana), de mayor representatividad de este puerto turístico.

*Perspective scene from susceptibility landslides model of Puerto Vallarta, Jalisco, Mexico (Muñiz-Jauregui and Hernández-Madrigal, 2012, pages 103-114 of this issue). Model section view that looks at the Northeast and shows the central part of the city that is cut by the course of the Cuale River to its outlet in the Pacific Ocean. The image distinguishes different degrees of susceptibility (color ramp of red brown to green) on slopes on which the urban structure is located (block's boundaries) with greater representation of this touristic port.*

---

---

### EDICIÓN TÉCNICA

Editores técnicos: Ma. Teresa Orozco Esquivel  
J. Jesús Silva Corona

Revisores: Juan Carlos García y Barragán  
Marina Vega González

Asistencia editorial: Paola Andrea Botero Santa

---

La **Revista Mexicana de Ciencias Geológicas** es una publicación compartida del Instituto de Geología, el Centro de Geociencias y la Facultad de Ingeniería de la UNAM, la Sociedad Geológica Mexicana, el Instituto Nacional de Geoquímica (INAGEQ), y la Sociedad Mexicana de Paleontología. La Revista Mexicana de Ciencias Geológicas publica artículos de investigación originales en todas las disciplinas de las Ciencias de la Tierra, con énfasis en trabajos sobre Iberoamérica. La RMCG publica *Artículos*, *Comunicaciones Cortas* y *Comentarios y Respuestas*, según lo establecido en las normas editoriales publicadas en la página: <<http://www.rmccg.unam.mx/normas.htm>>. Las contribuciones pueden estar redactadas en español o en inglés.

**Revista Mexicana de Ciencias Geológicas** is a joint publication of Instituto de Geología, Centro de Geociencias, and the Facultad de Ingeniería of the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Sociedad Geológica Mexicana, Instituto Nacional de Geoquímica (INAGEQ), and Sociedad Mexicana de Paleontología. It publishes original research papers dealing with any discipline of the Earth Sciences, with emphasis on studies of the Iberoamerican region. The Revista Mexicana de Ciencias Geológicas publishes *Articles*, *Short Communications* and *Comments and Replies*, in accordance to the guidelines for contributors published in the web page: <<http://www.rmccg.unam.mx/guidelines.htm>>. Contributions can be written in Spanish or in English.

Esta revista está indexada en Science Citation Index Expanded, Current Contents/Physical, Chemical & Earth Sciences, Zoological Record, Scopus, SCIELO, Conacyt, Georef, Geomex, Redalyc, Periódica, Latindex y Actualidad Iberoamericana.

---

REVISTA MEXICANA DE CIENCIAS GEOLÓGICAS, Año 11, No. 31, enero – abril 2012. Publicación cuatrimestral editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F., Tel. (55)5622 6329, a través del Centro de Geociencias, Blvd. Juriquilla 3001, Col. Juriquilla, C.P. 76230, Querétaro, Qro., Tel. (442)238 1104. [www.rmccg.unam.mx](http://www.rmccg.unam.mx)

Editor responsable: Susana Alicia Alaniz Álvarez, [rmccg@geociencias.unam.mx](mailto:rmccg@geociencias.unam.mx)

Reserva del Derecho al Uso Exclusivo No. 04-2008-071013082300-203. ISSN: 1026-8774. Certificado de Licitud de Título No. 10176, Certificado de Licitud de Contenido No. 7128, ambos otorgados por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. Impresa por Solar, Servicios Editoriales, S. A. de C.V., Calle 2 número 21, San Pedro de los Pinos, 03800 México, D.F. Este número se terminó de imprimir el 1 de abril de 2012, con un tiraje de 50 ejemplares.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Nacional Autónoma de México.

---

## Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua

Anne M. Hansen\* y Henri Márquez-Pacheco

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,  
Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Morelos, México.  
\* ahansen@tlatoc.imta.mx

### RESUMEN

Con base en resultados experimentales de lixiviación de nutrientes y variaciones en potencial redox en cuerpos de agua, aquí se propone un procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes. Se aplicó este procedimiento en un cuerpo de agua con área de 1800 ha, profundidad máxima de 38 m y profundidad promedio que varía entre 11 y 22 m, dependiendo de las variaciones en volumen de almacenamiento. Muestras de sedimentos combinados de zonas profundas, intermedias y someras del cuerpo de agua fueron suspendidas en agua con agitación magnética y suministro de aire o de  $N_2$  (g) para control de potencial redox. Las suspensiones fueron monitoreadas, midiendo las concentraciones disueltas de minerales y nutrientes. Se cuantificó el bióxido de carbono generado por la mineralización de materia orgánica en sedimentos mediante cuantificación de los cambios en conductividad eléctrica debido a la precipitación de carbonatos en solución alcalina. Se calculó la lixiviación de nutrientes y minerales por masa de sedimento, considerando que ésta ocurre en un espesor de sedimentos de 0.15 m con densidad de 170 kg/m<sup>3</sup>. Las cargas de nutrientes por unidad de área fueron graficadas en función del potencial redox y se obtuvieron las ecuaciones de las líneas de tendencia. Con base en datos reportados en la literatura, se calcularon áreas del cuerpo de agua que presentan los mismos intervalos de potencial redox. Aplicando las ecuaciones de las líneas de tendencia, se estimaron las cargas internas de fósforo y nitrógeno en el cuerpo de agua. Se observó que los sedimentos de áreas intermedias y profundas liberan más nitrógeno y fósforo que los de áreas someras. Mientras que tanto el nitrógeno lixiviado como el  $CO_2$  producido por la mineralización de materia orgánica aumentan conforme incrementa el potencial redox; la concentración de fósforo incrementa al disminuir el potencial redox, debido a la disolución de minerales de hierro bajo condiciones reducidas (Eh negativo) y la consecuente lixiviación de fósforo. La cantidad de fósforo lixiviado representa aproximadamente 1% del fósforo total en sedimentos. La estimación de la carga interna de fósforo sugiere que ésta ocurre principalmente durante el periodo de junio a octubre, coincidiendo con la época de estratificación del agua, mientras que la mayor carga interna de nitrógeno se presenta de diciembre a abril. Las cargas acumuladas de nitrógeno y fósforo fueron de 1153.5 t/año y de 3.7 t/año, respectivamente. Estos resultados de carga interna fueron comparados con el balance anual de nutrientes para el cuerpo de agua, que arrojó una carga interna de fósforo de 13.7 t/año, que es 370% de la carga interna estimada, mientras que el balance de nitrógeno resulta en 914 t/año o 79% de la carga interna estimada con el procedimiento aquí propuesto. Por lo tanto, la aplicación del procedimiento con los datos disponibles para el cuerpo de agua resultó en la sobreestimación de carga interna de nitrógeno y la subestimación de carga interna de fósforo. Se formularon recomendaciones para perfeccionar el procedimiento propuesto.

*Palabras clave:* Fósforo, nitrógeno, potencial redox, fuentes contaminantes, sedimentos.

## ABSTRACT

On the basis of nutrient lixiviation experiments and variations in redox potential in water bodies, a procedure is proposed to evaluate internal nutrient loads. This procedure was evaluated for a water body of 1800 ha with a maximum depth of 38 m and an average depth between 11 and 22 m, depending on the variations in storage volume. Combined sediment samples from deep, intermediate and shallow areas of the water body were suspended in water with magnetic agitation and supplies of air or  $N_2$  (g) for control of redox potential. The suspensions were monitored, measuring dissolved minerals and nutrients. Carbon dioxide produced by mineralization of organic matter in the sediments was quantified by determining variations in electrical conductivities due to the precipitation of carbonate in alkaline solutions. The lixiviation of nutrients per unit mass of sediments was calculated, considering that this occurs in the upper 0.15 m of sediments with a density of  $170 \text{ kg/m}^3$ . The nutrient loads per unit area were plotted as a function of redox potential and tendency lines were adjusted. Based on redox potentials for the water body as published in the scientific literature, areas of the water body were calculated that represent specific redox potential intervals. Applying the tendency lines, the internal phosphorous and nitrogen loads were determined, detecting more lixiviation of nitrogen and phosphorus from sediment samples originating from deep and intermediate areas than from the shallower areas of the water body. While nitrogen release and  $CO_2$  production increased with increasing redox potential, lixiviation of phosphorous and iron increased with decreasing redox potential as a result of reductive dissolution of iron-containing minerals and associated phosphorus. Lixivated phosphorous represented approximately 1% of total phosphorous in the sediments. The results suggest that internal phosphorus load mainly occur from June to October, during stratification of the water body, while the internal load of nitrogen occurs from December to April. Accumulated internal loads of nitrogen and phosphorus were 1,153.5 and 3.7 t/yr, respectively. These results were compared with the nutrient balance for the water body of 13.7 t P/yr which is 370% the estimated internal phosphorus load and 914 t N/yr or 79% of the estimated internal nitrogen load, resulting in an overestimation of the nitrogen load and an underestimation of the phosphorus load by considering changes in redox potential published in the literature. Recommendations were formulated to optimize the proposed procedure.

*Keywords: Phosphorus, nitrogen, redox potential, pollution sources, sediments.*

## INTRODUCCIÓN

Por eutroficación se entiende el enriquecimiento de nutrientes para el crecimiento de algas y bacterias, sobre todo de nitrógeno (N) y fósforo (P). De acuerdo a Redfield (1958), la relación molecular de C:N:P en el fitoplancton es de 106:16:1, siendo fósforo el nutriente limitante para el crecimiento de algas cuando la relación N:P es mayor a 16, por lo que este nutriente debe controlarse para reducir la eutroficación. Los cuerpos de agua reciben cargas de estos nutrientes provenientes de fuentes externas e internas. Las cargas externas incluyen fuentes puntuales de aguas residuales y fuentes difusas de escurrimientos urbanos, agrícolas, pecuarios y de otros usos de suelo. A diferencia del fósforo, el nitrógeno presenta entradas y salidas hacia la atmósfera. Estos procesos involucran la transferencia de nitrógeno molecular de la atmósfera a través de fijación por microorganismos y su regreso a la atmósfera por desnitrificación (Welch, 1980). Las cargas internas ocurren cuando los nutrientes contenidos en las fases mineralógicas o en la materia orgánica de los sedimentos, son liberados y se vuelven disponibles para el crecimiento de algas y bacterias.

En el planteamiento de estrategias de control de nutrientes en cuerpos de agua es importante conocer la magnitud relativa de las cargas externas e internas. Estas cargas y los efectos en cuerpos de agua son específicos por regiones,

y varían de acuerdo con las condiciones físicas, químicas y biológicas del mismo cuerpo de agua. Generalmente se considera la carga externa como la principal causa de la eutroficación de cuerpos de agua, enfocándose las estrategias de control de nutrientes a la limitación de éstas. Sin embargo, se ha observado que continúan los florecimientos de algas y las condiciones de anoxia aún después de la reducción de carga externa, siendo la carga interna el principal mecanismo que aporta fósforo a las algas con bajas concentraciones de ortofosfato en el agua y altas concentraciones en sedimentos (Rasmussen y Ceballos, 2009).

Asimismo, concentraciones de minerales de hierro y manganeso así como de nutrientes en agua en contacto con sedimentos, dependen de los cambios en potencial redox ( $Eh$ ) (Miao *et al.*, 2006). Los  $Eh$  en sedimentos de cuerpos de agua varían entre aproximadamente -300 y +500 mV e influyen en la solubilidad de los minerales, en la velocidad de mineralización de la materia orgánica y, por tanto, en la carga interna de nutrientes (Patrick y DeLaune, 1977). Debido a las continuas aportaciones de nutrientes por cargas externas y por el transporte hidrodinámico en los cuerpos de agua, resulta difícil diferenciar las cargas internas de las externas. En este trabajo se propone un procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes mediante resultados experimentales de lixiviación y variaciones en potencial redox en cuerpos de agua.

## METODOLOGÍA

### Muestreo y análisis de agua y sedimentos

Para este trabajo se escogió un cuerpo de agua con área de 1800 ha, profundidad máxima de 38 m y profundidad promedio, que varía entre 11 y 22 m, dependiendo de las variaciones en el volumen de almacenamiento. Se realizó una campaña de muestreo de agua y sedimentos en el mes de julio de 2009, coincidiendo con niveles históricamente bajos en el cuerpo de agua. Para detectar variaciones en las concentraciones de nutrientes en los sedimentos, se seleccionó un muestreo sistemático o de malla (EPA, 2001) con una separación de 1 km, resultando en 23 sitios de muestreo en el cuerpo de agua. En cada sitio se realizaron muestreos a 0.5 m de profundidad de agua y a 0.3 m del fondo. Asimismo, en los sitios con profundidad de agua mayor a 17 m, se realizó un muestreo a 14 m de profundidad de agua. En los sitios con profundidad de agua menor a 1 m, el muestreo se realizó en un solo nivel (0.5 m de profundidad). En cada sitio y nivel, se colectaron muestras de agua con botella van Dorn horizontal para análisis de fósforo total ( $P_T$ ), nitrógeno total ( $N_T$ ), hierro (Fe) y manganeso (Mn) con un espectrofotómetro Merck (Pharo 300). Con un equipo multiparamétrico Hydrolab (Hach DS5) se realizaron las mediciones de profundidad de muestreo, pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), sólidos disueltos totales (SDT), nitrógeno en sus formas amoniacal ( $N-NH_4$ ) y de nitratos ( $N-NO_3$ ), cloruros ( $Cl^-$ ) y potencial redox ( $Eh$ ).

En cada sitio de muestreo se obtuvieron muestras de sedimentos con una draga Ekman, mismas que se depositaron en bolsas de plástico y se conservaron bajo refrigeración y en la oscuridad. En el laboratorio se determinó nitrógeno total ( $N_T$ ) en sedimentos de acuerdo al método 351.2 (EPA, 1993) y fósforo total ( $P_T$ ) con el método MSA 73-3 (Sparks, 1996). Para la determinación de aluminio (Al), Fe y Mn, las muestras de sedimentos fueron digeridas en un equipo de microondas de acuerdo con el método 3051 (EPA, 1996a) y analizadas por Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma acoplado Inductivamente (ICP-AES) mediante el método 6010B (EPA, 1996b). La humedad de las muestras de sedimento se determinó por secado a  $105 \pm 5$  °C hasta peso constante y el contenido de materia orgánica (MO) por diferencia en peso por calcinación a 440 °C durante 2 h de acuerdo con el método D2974-00 (ASTM, 2000). El pH de los sedimentos se determinó aplicando la metodología descrita en la NOM-021-SEMARNAT-2000 (DOF, 2002) y la granulometría, por el método D422-63 (ASTM, 1998). Las partículas de tamaño mayor a 0.074 mm (retenidas sobre la malla No. 200 de apertura 0.073 mm) se cuantificaron por tamizado, mientras que la distribución de partículas de menor tamaño se determinó por sedimentación, utilizando un hidrómetro (ASTM 151H).

Se controló la calidad analítica en la caracterización de agua y sedimentos mediante la calibración de los equipos

con estándares certificados y la medición de al menos 10% de las muestras por duplicado. El criterio de aceptación de los duplicados fue que las concentraciones coincidieran con  $\pm 1$  en el último decimal significativo. Cuando las diferencias fueron mayores a este criterio, se repitió el lote de muestras, aceptando sólo aquellos resultados donde se cumplió el criterio de aceptación.

Para caracterizar las diferentes formas de P, en el Instituto de Limnología Dr. Nowak, Alemania, se realizó una extracción secuencial en muestras de sedimento del cuerpo de agua de acuerdo con el método desarrollado por Psenner *et al.* (1984).

### Correlación de parámetros medidos en agua y sedimentos

Para conocer las correlaciones entre parámetros medidos en agua y sedimentos, se realizaron análisis estadísticos donde primero se evaluó la distribución de los diferentes parámetros, aplicando el programa XLSTAT v. 2009.4.06. Como las poblaciones de los parámetros presentan distribuciones normales, se utilizó la correlación de Pearson (Berthouex y Brown, 2002), que mide el grado de covariación entre distintas variables relacionadas (Ecuación 1), identificando las correlaciones con nivel de significancia inferior a 0.05. Este coeficiente oscila entre -1 y +1, indicando asociaciones entre variables. Valores negativos indican correlaciones inversas entre parámetros, mientras que valores positivos indican correlaciones directas y valores de cero indican que no existe correlación.

$$r = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[N \sum x^2 - (\sum x)^2][N \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (1)$$

Donde:

$r$  = coeficiente de correlación de Pearson.

$\sum xy$  = sumatoria de los productos de ambas variables.

$\sum x$  = sumatoria de los valores de la variable independiente.

$\sum y$  = sumatoria de los valores de la variable dependiente.

$\sum x^2$  = sumatoria de los valores al cuadrado de la variable independiente.

$\sum y^2$  = sumatoria de los valores al cuadrado de la variable dependiente.

$N$  = tamaño de la muestra de pares de datos

### Experimentos de lixiviación de nutrientes

Aplicando Surfer v. 8, se calcularon las áreas correspondientes a zonas someras, intermedias y profundas, que representan intervalos específicos de  $Eh$  y de concentración de fósforo (Figuras 1 y 2). Se combinaron muestras de sedimentos para cada zona de profundidad de agua. La lixi-

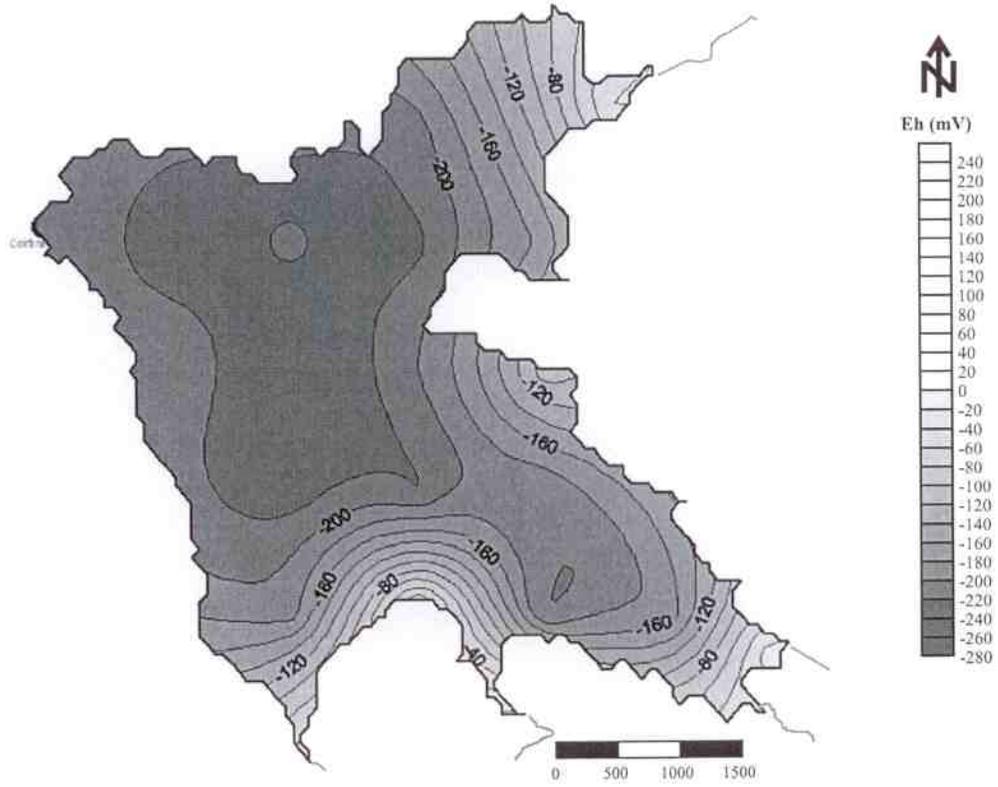


Figura 1. Potencial redox en sedimentos.

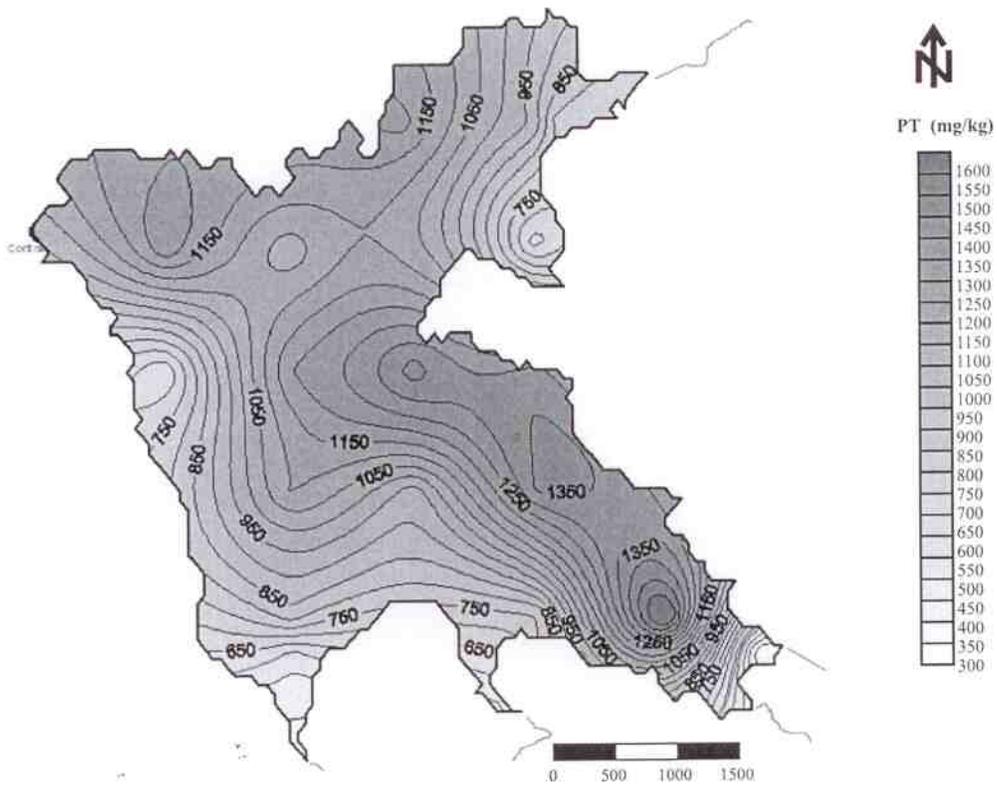


Figura 2. Concentración de fósforo total en sedimentos.

viación de minerales y nutrientes en sedimentos en función de  $Eh$  se determinó siguiendo la metodología descrita por Miao *et al.* (2006). Las muestras de sedimentos combinados fueron suspendidas en la relación agua a sedimento 8:1 w/w en reactores (Figura 3). Aplicando  $N_2(g)$  y aire, se varió  $Eh$  entre -200 y +400 mV en intervalos de 50 mV, iniciando en el  $Eh$  más reducido (-200 mV). Las impurezas de  $CO_2$  en los gases fueron eliminadas en soluciones de  $Ba(OH)_2$ . Después de cada incremento de  $Eh$ , los reactores se equilibraron durante dos días antes de su muestreo. En cada incremento de  $Eh$  se midieron pH (potenciómetro marca WTW modelo 340i y electrodo Sentix 41-3) y  $Eh$  (potenciómetro Orion modelo EA 940 y electrodo Redox combinado marca Corning). La mineralización de MO en sedimentos se determinó con los cambios en CE debido a la precipitación de carbonatos en las soluciones de  $Ba(OH)_2$

(trampas 11 de la Figura 3), al reaccionar con  $CO_2$  generado por la mineralización de MO (Ecuación 2) en los reactores (Figura 3).



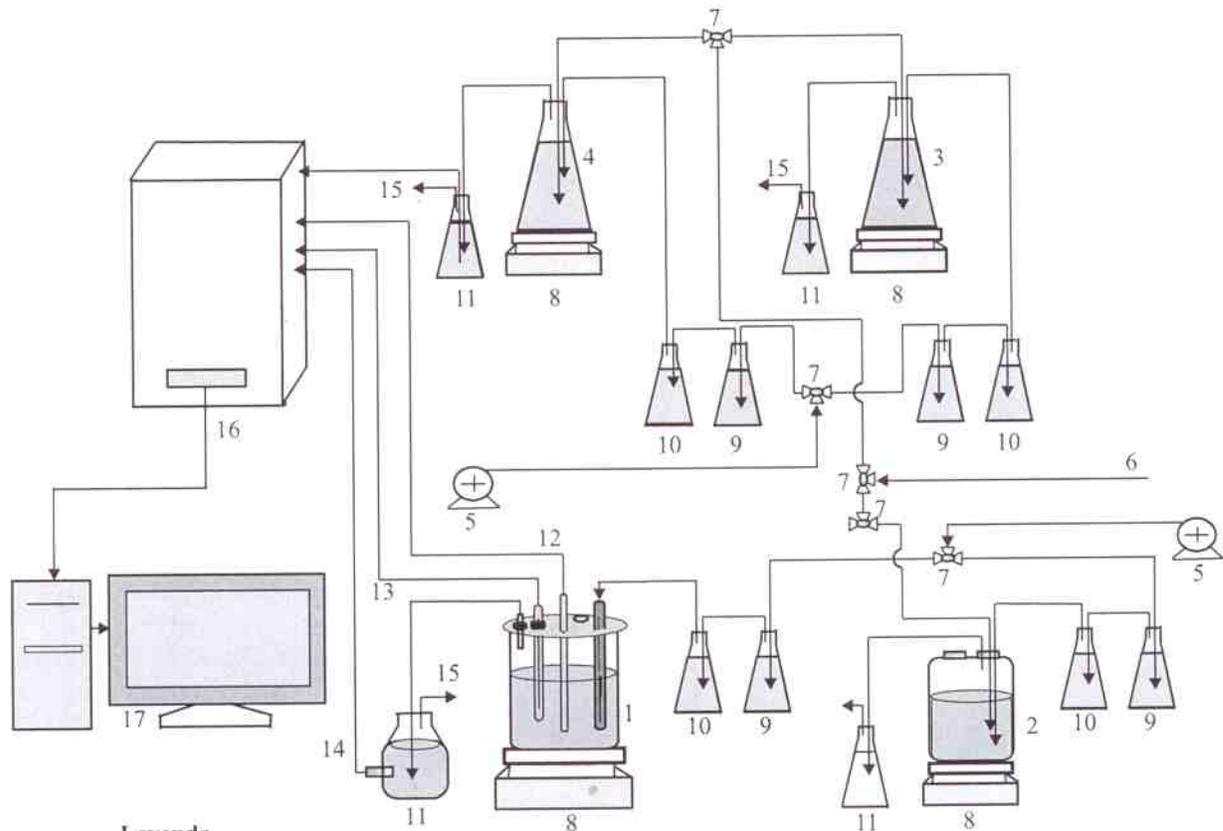
Debido a que los cambios en la concentración de  $Ba(OH)_2$  son estequiométricamente proporcionales al flujo de  $CO_2$ , se determinó el  $CO_2$  generado mediante la aplicación de la siguiente ecuación (van Afferden *et al.*, 2006):

$$\Delta n_{CO_2} = \left[ \frac{S_{T1} - k[T_1]}{a[T_1]} - \frac{S_{T2} - k[T_2]}{a[T_2]} \right] \times V \quad (3)$$

Donde:

$\Delta n_{CO_2}$  = número de moles en  $CO_2$  absorbido en la solución de  $Ba(OH)_2$ , mmol,

$S_{T1}$  = CE medida en tiempo 1 a temperatura 1, mS/cm,



#### Leyenda

1. Reactor uno
2. Reactor dos (duplicado)
3. Reactor tres
4. Reactor cuatro
5. Bombas de aire
6. Alimentación de gas inerte ( $N_2$ )
7. Válvulas de tres vías
8. Parrilla de agitación
9. Trampa de  $Ba(OH)_2$  para eliminación de aire
10. Trampa de agua para  $Ba(OH)_2$
11. Trampa de  $Ba(OH)_2$  para  $CO_2$  generado
12. Termopar
13. Electrodo pH
14. Electrodo CE
15. Salida de gas a la atmósfera
16. Caja de interconexión
17. Computador para adquisición de datos

Figura 3. Diagrama de flujo del experimento de lixiviación de nutrientes.

$S_{T_2}$  = CE medida en tiempo 2 a temperatura 2, mS/cm,  
 $k [T_1]$  = factor de corrección para la CE del agua en tiempo 1 y temperatura 1, mS/cm,  
 $k [T_2]$  = factor de corrección para la CE del agua en tiempo 2 y temperatura 2, mS/cm,  
 $a [T_1]$  = Factor de ajuste para la temperatura 1, mS/cm mM,  
 $a [T_2]$  = Factor de ajuste para la temperatura 2, mS/cm mM  
 $V$  = Volumen de la solución de Ba(OH)<sub>2</sub>, L.

Para cada intervalo de  $Eh$  se tomaron alícuotas de 40 ml de suspensión agua:sedimento, que fueron centrifugadas durante 20 min a 12,000 rpm (Beckman, Model J2-21 Centrifuge), para determinación de las concentraciones disueltas de P<sub>T</sub> con el método Spectroquant 14543, N<sub>T</sub> con el método Spectroquant 14537 y Hierro con el método Spectroquant 14549 (Merck, 2010). La eficiencia de separación por centrifugación de agua y sedimento fue comprobado experimentalmente por comparación con muestras filtradas con filtro Millipore con diámetro de poro de 0.45 μ.

Utilizando la Ecuación 4 se calculó la lixiviación de nutrientes y minerales por masa de sedimento para cada punto experimental:

$$C_i = \left( \frac{C_0}{125} \right) \times 1000 \quad (4)$$

Donde:

$C_i$  = lixiviación de nutriente o mineral por masa de sedimento, mg/kg,  
 $C_0$  = concentración de nutriente o mineral en el sobrenadante, mg/L,  
 125 = relación agua:sedimento, g/L,  
 1000 = factor de conversión 1000, g/kg.

### Estimación de la carga interna de nutrientes

Para estimar la carga interna de nutrientes en el cuerpo de agua se consideró que la lixiviación de nutrientes ocurre en un espesor de sedimentos de 0.15 m (Cooke *et al.*, 2005) y que la densidad en este estrato es de 170 kg/m<sup>3</sup> (Carnero-

Bravo, 2008). Aplicando la Ecuación 5, se estimaron las cargas de nutrientes por unidad de área, que fueron graficadas en función de  $Eh$  y ajustadas a una línea de tendencia.

$$M_i = C_i \cdot \rho \cdot L \quad (5)$$

Donde:

$M_i$  = carga de nutriente o mineral por área, mg/m<sup>2</sup>,  
 $C_i$  = lixiviación de nutriente por masa de sedimento, mg/kg (obtenida con Ecuación 4),  
 $\rho$  = densidad de sedimento, kg/m<sup>3</sup>,  
 $L$  = espesor de sedimento, m.

Aplicando Surfer v. 8 se determinaron áreas del embalse (A) con diferentes  $Eh$ . Para cada intervalo de  $Eh$  se determinó la carga interna (ecuaciones 6 y 7).

$$C_{P_T} = (-2 \times 10^{-6} Eh^3 + 0.0017 Eh^2 - 0.3533 Eh + 36.624) A \quad (6)$$

$$C_{N_T} = (8 \times 10^{-6} Eh^3 - 0.014 Eh^2 + 11785 Eh + 4090.8) A \quad (7)$$

Donde:

$C_{P_T}$  = carga interna de fósforo, mg,  
 $C_{N_T}$  = carga interna de nitrógeno, mg,  
 $Eh$  = potencial redox, mV,  
 $A$  = área con diferentes intervalos de  $Eh$ , m<sup>2</sup>.

Se estimó la carga interna de P<sub>T</sub> y N<sub>T</sub> en el cuerpo de agua aplicando estas ecuaciones y valores mensuales de  $Eh$  para el periodo 2002–2006, reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con el método de extracción secuencial de Psenner *et al.* (1984), entre 37 a 59% de P en los sedimentos se encuentra como P unido a óxidos de Al/Fe, soluble en base, seguido por P ligado a MO (entre 19 y 25%). La fracción ligada a Fe/Mn varía de 3 a 14% y sólo entre 1 y 3.9% de P puede ser lixiviado por reducción de P orgánico (Tabla 1, Figura 4).

Tabla 1. Fracción extraíble de fósforo en sedimentos (Psenner).

Núcleo/sección (profundidad)		7/1	7/3	13/1	13/2	13/3	21/1	21/2	21/2
Parámetro general		(0–3cm)	(7–9cm)	(0–3cm)	(4–6cm)	(7–9cm)	(0–3cm)	(4–6cm)	(7–9cm)
Base seca	%	17.0	25.0	17.0	25.0	29.0	30.0	45.0	35.0
Contenido de humedad	%	83.0	75.0	83.0	75.0	71.0	70.0	55.0	65.0
<b>Extracción secuencial de fósforo</b>									
P inmediatamente disponible	mg P/kg	3.33	1.64	1.42	0.70	1.03	1.51	1.04	0.68
P ligado a Fe/Mn	mg P/kg	155.0	90.0	79.4	47.6	89.8	43.9	31.5	30.4
P orgánico soluble por reducción	mg P/kg	42.1	25.6	23.0	14.7	17.1	10.9	7.2	7.7
P unido a óxidos de Al/Fe, soluble en base	mg P/kg	483	312	316	231	627	606	576	443
P unido a MO	mg P/kg	225	161	183	107	225	262	260	194
P ligado a apatita/carbonato	mg P/kg	98.1	42.4	40.3	49.6	81.3	36.7	43.1	26.1
P orgánico lábil al ácido	mg P/kg	26.8	11.5	4.6	14.4	13.9	7.0	8.1	6.1
P orgánico refractario	mg P/kg	48.5	37.9	22.9	98	50.0	61.1	112	145
<b>P Total</b>	<b>mg P/kg</b>	<b>1082</b>	<b>682</b>	<b>671</b>	<b>564</b>	<b>1105</b>	<b>1030</b>	<b>1038</b>	<b>853</b>

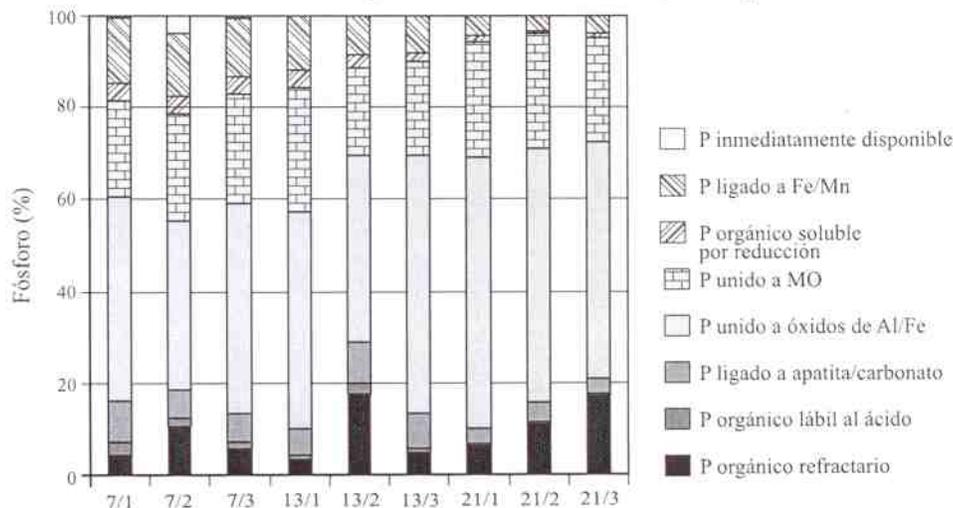


Figura 4. Formas de fósforo en sedimentos por extracción secuencial (Cortesía del Instituto de Limnología Dr. Nowak, Alemania).

Las poblaciones de los parámetros medidos en agua y sedimentos presentan distribuciones normales. Se analizaron las correlaciones de Pearson (Tabla 2), donde los valores con nivel de significancia  $<0.05$  se presentan con negritas. Los coeficientes de correlación de Pearson para los casos discutidos a continuación, se marcan con celdas negras y letras blancas. Entre las correlaciones de Pearson, se observó correlación positiva entre Fe, N-NH<sub>4</sub> y P<sub>T</sub> y negativa entre Fe y Eh (Tabla 2). Asimismo, se observó correlación positiva entre Mn y N-NH<sub>4</sub> y negativa entre Mn y Eh. Estos resultados señalan que las concentraciones de Fe y Mn aumentan debido a la disolución reductiva de estos minerales, que ocurre bajo condiciones reducidas en el cuerpo de agua, y que el fósforo adsorbido sea lixiviado. No se encontraron correlaciones significativas entre Al, Mn y P<sub>T</sub> en sedimentos, sugiriendo que estos minerales no son adsorbentes de P. El contenido de N<sub>T</sub> en sedimentos presentó una correlación negativa con N-NH<sub>4</sub> disuelto en agua, sugiriendo que la disminución de N<sub>T</sub> en sedimentos como resultado de la mineralización de MO causa incremento en las concentraciones de N-NH<sub>4</sub> en el agua por la

transformación del nitrógeno orgánico a N-NH<sub>4</sub>. Los experimentos de lixiviación de nutrientes se plantearon con base en los resultados anteriores, al considerar que Eh controla la lixiviación de nutrientes. Por tanto, en estos experimentos se varió Eh y se monitorearon las concentraciones de P<sub>T</sub>, N<sub>T</sub>, Fe y de CO<sub>2</sub> como indicador de la mineralización de MO. Los resultados, que se presentan en las Figuras 5 a 8, revelan que los sedimentos de áreas intermedias y profundas, liberan más N<sub>T</sub> y P<sub>T</sub> que los de áreas someras. Es mayor la producción de CO<sub>2</sub> por mineralización de MO en sedimentos de áreas someras (Figura 8), coincidiendo con las de mayor contenido de MO (Tabla 3). El nitrógeno lixiviado y el CO<sub>2</sub> producido aumentan conforme se incrementa Eh (Figuras 5 y 8), debido a la mayor mineralización de MO y consecuente transformación a CO<sub>2</sub> y disolución de N. Asimismo, la disminución en Eh causa mayores concentraciones de P<sub>T</sub> y Fe (Figuras 6 y 7) debido a la disolución del mineral bajo condiciones reducidas y la consecuente lixiviación de P. Fósforo lixiviado representa menos del 1% del P<sub>T</sub> en sedimentos, es decir, en el rango inferior de fósforo disponible por reducción en sedimentos (1–3.8 %), determinado por

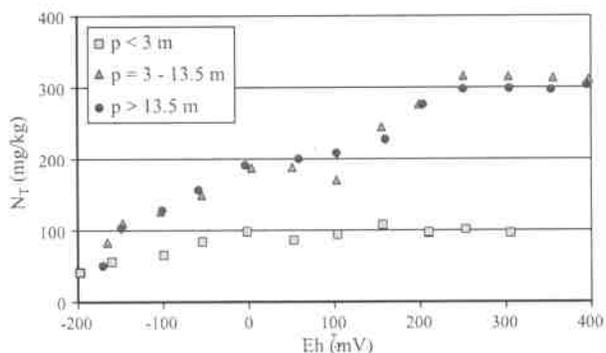


Figura 5. Lixiviación de nitrógeno en función de Eh para diferentes zonas de profundidad de agua.

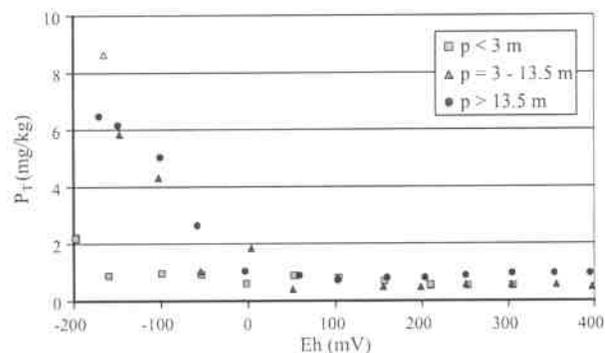


Figura 6. Lixiviación de fósforo en función de Eh para diferentes zonas de profundidad de agua.

Tabla 2. Matriz de correlación (Pearson) para parámetros en agua y sedimentos.

Variables	Profundidad (m)	T (°C)	pH	CE (µS/cm)	OD (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	N <sub>r</sub> (mg/L)	Eh (mV)	SDT (g/L)	P <sub>r</sub> (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	N <sub>r</sub> (mg/kg)	P <sub>r</sub> (mg/kg)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	
Profundidad (m)	1.00																			
T (°C)	-0.66	1.00																		
pH	0.48	0.48	1.00																	
CE (µS/cm)	0.84	-0.83	-0.61	1.00																
OD (mg/L)	-0.74	0.68	0.72	-0.81	1.00															
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	0.85	-0.69	-0.32	0.85	-0.73	1.00														
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	0.27	-0.51	-0.74	0.60	-0.58	0.28	1.00													
N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	0.25	-0.24	-0.39	0.31	-0.23	0.15	0.60	1.00												
N <sub>r</sub> (mg/L)	-0.08	0.05	0.07	-0.03	0.14	-0.19	-0.02	-0.26	1.00											
Eh (mV)	-0.79	0.73	0.58	-0.81	0.90	-0.81	-0.60	-0.32	0.15	1.00										
SDT (g/L)	0.85	-0.83	-0.60	1.00	-0.81	0.85	0.57	0.28	0.01	-0.80	1.00									
P <sub>r</sub> (mg/L)	0.28	-0.20	-0.07	0.32	-0.21	0.14	0.20	-0.25	0.61	-0.23	0.35	1.00								
Fe (mg/L)	0.67	-0.74	-0.50	0.83	-0.59	0.57	0.55	0.33	0.25	-0.58	0.83	0.54	1.00							
Mn (mg/L)	0.71	-0.87	-0.72	0.90	-0.83	0.71	0.65	0.26	0.04	-0.84	0.90	0.38	0.78	1.00						
Humedad (%)	0.49	-0.20	-0.28	0.27	-0.52	0.30	0.13	0.14	0.34	-0.51	0.28	0.12	0.15	0.30	1.00					
MO (%)	0.21	-0.30	-0.31	0.30	-0.13	0.31	0.33	0.36	-0.06	-0.28	0.30	0.11	0.41	0.36	-0.38	1.00				
pH	-0.56	0.39	0.28	-0.40	0.63	-0.44	-0.12	0.15	-0.33	0.63	-0.42	-0.38	-0.38	-0.47	-0.20	-0.39	1.00			
Al (mg/kg)	-0.40	-0.05	-0.08	-0.17	0.13	-0.28	0.35	0.13	-0.37	0.01	-0.21	-0.07	-0.10	0.03	-0.07	-0.01	-0.34	1.00		
Fe (mg/kg)	-0.24	0.00	0.04	-0.17	0.08	-0.17	0.26	0.12	-0.26	-0.14	-0.20	-0.05	-0.14	0.02	0.18	0.07	-0.20	0.16	1.00	
Mn (mg/kg)	0.22	0.00	0.50	0.02	0.12	0.24	-0.16	-0.06	-0.26	-0.13	0.02	0.21	0.04	-0.02	0.45	0.36	-0.18	0.28	-0.25	1.00
N <sub>r</sub> (mg/kg)	0.02	0.46	0.37	-0.27	0.05	-0.01	-0.49	-0.09	-0.26	0.05	-0.28	0.05	-0.31	-0.34	1.00	0.14	0.06	-0.14	0.13	-0.13
P <sub>r</sub> (mg/kg)	0.42	-0.09	-0.04	0.22	-0.25	0.35	0.05	-0.09	0.26	-0.42	0.23	0.44	0.26	0.34	0.14	1.00	-0.27	0.17	-0.13	0.24
Arena (%)	-0.52	0.56	0.40	-0.51	0.43	-0.43	-0.38	-0.15	0.37	0.57	-0.49	-0.18	-0.37	-0.56	0.06	-0.27	1.00	0.24	-0.34	-0.99
Limo (%)	-0.48	0.21	0.45	-0.37	0.56	-0.17	-0.24	-0.18	-0.01	0.42	-0.37	-0.19	-0.23	-0.31	-0.14	0.17	0.24	1.00	0.24	-0.99
Arcilla (%)	0.52	-0.26	-0.48	0.41	-0.59	0.21	0.27	0.20	-0.03	-0.47	0.41	0.20	0.26	0.36	0.13	-0.13	-0.34	-0.99	1.00	0.00

Los valores en negrita tienen nivel de significancia <0.05. Los coeficientes de correlación de Pearson para los casos discutidos en el texto se marcan aquí con celdas negras y letras blancas.

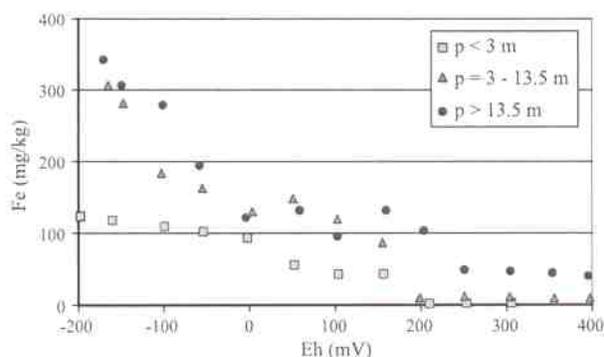


Figura 7. Lixiviación de hierro en función de  $Eh$  para diferentes zonas de profundidad de agua.

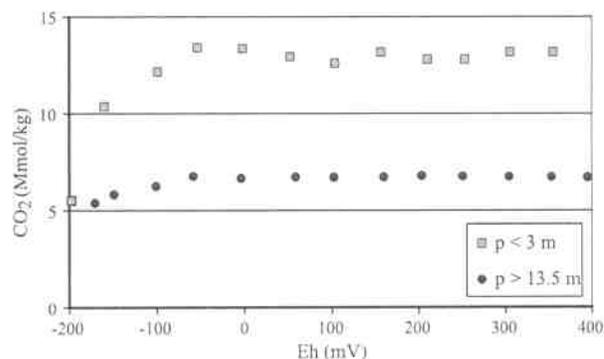


Figura 8.  $CO_2$  generado por mineralización de materia orgánica para diferentes zonas de profundidad de agua.

el método de extracción selectiva (Figura 4).

Aplicando las ecuaciones de carga interna por unidad de área (Figura 9) y los valores mensuales de  $Eh$  en el cuerpo de agua reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) (Tabla 4), la estimación de carga interna de  $P_T$  sugiere que ésta ocurre principalmente durante el período de junio a octubre (Tabla 5), coincidiendo con la época de estratificación del agua (Olvera *et al.*, 1998). Para los meses de enero a febrero se pronosticaron las menores cargas internas de  $P_T$  en el cuerpo de agua. La estimación de mayor carga interna de  $N_T$  se presenta de diciembre a abril (Tabla 5). Esto sugiere que, contrario a lo observado para  $P$ ,  $N$  se lixivia principalmente durante el período de mezcla, debido a la mayor oxidación de MO en esta época. Los resultados de carga interna en función de potencial redox resultan en cargas acumuladas de  $N$  de 1,153.5 t/año y de  $P$  de 3.7 t/año. Se debe mencionar que los valores de  $Eh$  reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) son promediados para la columna de agua, siendo todos positivos. Como la lixiviación de los nutrientes ocurre dentro de los sedimentos, que tienen  $Eh$  inferiores a la columna de agua debido a la mineralización de MO que allí ocurre, se establece la hipótesis que las estimaciones aquí presentadas sean bajas para la carga interna de  $P$  y elevadas para la carga interna de  $N$ .

Los resultados de carga interna obtenidos por cambios en  $Eh$  fueron comparados con la obtenida mediante balance de nutrientes para el cuerpo de agua. Las entradas fueron la carga externa de nutrientes por escurrimientos de la cuenca, fertilizantes agrícolas y descargas de aguas

residuales, estimadas por Villanueva-Beltrán (2011), así como por precipitación pluvial y fijación neta de nitrógeno por microorganismos (Ramírez-Zierold, 2010). Las salidas fueron las extracciones estimadas con base en volúmenes de extracción y concentraciones de nutrientes (Ing. Juan Manuel Martínez Jiménez, CONAGUA, comunicación personal). La acumulación en sedimentos fué estimada con la velocidad de sedimentación de 1.4 cm/año reportada por Carnero-Bravo (2008) y la concentración promedio de  $P$  y  $N$  en sedimentos (Tabla 3).

Este balance arrojó una carga interna de  $P_T$  de 13.7 t/año, que es el 370 % de la carga interna estimada por cambios en  $Eh$  en la columna de agua, mientras que el balance de  $N_T$  resultó en 914 t/año o 79 % de la carga interna estimada por los cambios en  $Eh$  (Tabla 6). Esta sobreestimación para la carga interna de  $N_T$  y subestimación de carga interna de  $P_T$  coinciden con la hipótesis establecida anteriormente.

Como los valores de  $Eh$  reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) son valores promedio para la columna de agua, siendo todos positivos, los resultados aquí presentados fueron inferiores a la carga interna estimada por balance de nutrientes para  $P_T$  y superiores para la carga interna de  $N_T$ .

Tabla 3. Áreas en el cuerpo de agua.

Zona	Somera	Intermedia	Profunda
Profundidad (m)	< 3	3 - 13.5	> 13.5
Área (m <sup>2</sup> )	1'265,071	8'510,230	7'001,360
$P_T$ (mg/kg)	597±168	1,083±256	1,145±275
$N_T$ (mg/kg)	3,482±1,977	3,394±61	3,457±837
MO (%)	46±6	13±2	13±1
Reactor	1 y 2	3	4

Tabla 4. Promedio mensual de potencial redox por zona (mV).

Zonas	Somera	Intermedia	Profunda
Ene	342.5	343.3	350
Feb	342.5	342.5	350
Mar	325	325	325
Abr	297.5	294.2	238.5
May	275	255.4	165.6
Jun	262.5	221.7	70.3
Jul	262.5	224.2	68.4
Ago	212.5	207.5	58.8
Sep	200	194.4	53.8
Oct	206.7	218.9	80.7
Nov	290	271.1	122
Dic	306.7	306.7	306.7

\*Adaptado de Ramírez-Zierold *et al.* (2010).

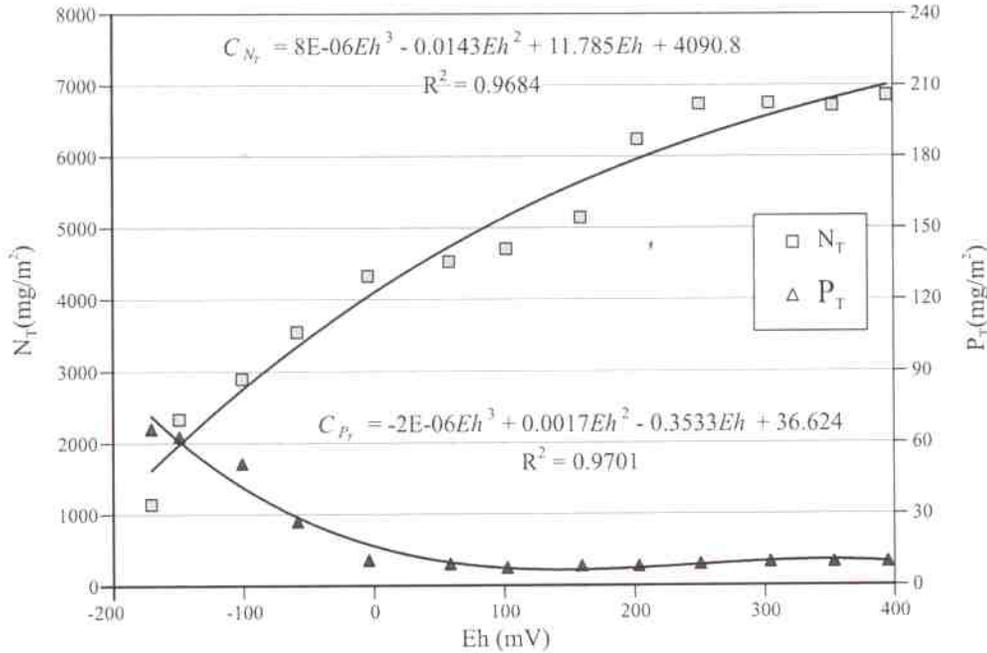


Figura 9: Carga interna de nitrógeno y fósforo por unidad de área.

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Con base en resultados experimentales de lixiviación de nutrientes y minerales así como de mineralización de materia orgánica, aquí se propone un procedimiento para determinar cargas internas de nutrientes y minerales en cuerpos de agua como función de variaciones en Eh.

Este procedimiento permite evaluar la carga interna de nutrientes bajo diferentes condiciones de estratificación y de mezcla del agua, necesaria en la planeación de estrategias de control de la eutroficación y del saneamiento de lagos y embalses.

La aplicación del procedimiento a un cuerpo de agua resultó en la estimación de mayor lixiviación de nutrientes en sedimentos provenientes de áreas profundas e intermedias, que de áreas someras. La mayor lixiviación de N se observó en condiciones oxidadas (Eh positivo), debido a la oxidación de MO. Por su lado, la lixiviación de P fue mayor bajo condiciones reducidas (Eh negativo), coincidiendo principalmente con la disolución de hierro. Con base en variaciones de Eh para el cuerpo de agua, disponibles en la literatura, las cargas internas de N y P se estimaron en 1,153.5 t/año y de 3.7 t/año, respectivamente. Comparados con el balance anual de nutrientes para el cuerpo de agua, éstas resultaron sobreestimada en caso de N y subestimada para P.

Cuando la velocidad de suministro de oxígeno disuelto por difusión es menor que la demanda de oxígeno de los sedimentos, tiende a ser menor el potencial redox en este medio poroso (Higashino y Stefan, 2005). Por ello, para optimizar el procedimiento propuesto, se recomienda

Tabla 5: Carga interna de nutrientes en función del Eh en el cuerpo de agua.

Mes	Carga interna de P <sub>T</sub> (kg)	Carga interna de N <sub>T</sub> (kg)
Ene	183	114 003
Feb	183	113 934
Mar	199	110 773
Abr	249	102 397
May	309	94 276
Jun	402	85 111
Jul	402	85 194
Ago	422	83 036
Sep	435	81 585
Oct	395	85 423
Nov	333	92 729
Dic	212	107 983
<b>TOTAL</b>	<b>3,724</b>	<b>1'156,444</b>

Tabla 6: Carga interna de nutrientes por balance de masas.

Nutriente	P <sub>T</sub>	N <sub>T</sub>
Carga externa (t/año)	61.7	281.5
Entrada por lluvia (t/año)	0.4	10.6
Acumulación en sedimento (t/año)	51.1	146.3
Salida de nutriente (t/año)	7.6	359.5
Fijación de nitrógeno* (t/año)	0	1,128
Carga interna (t/año)	13.4	914.1

\*Ramírez-Zierold et al. (2010).

realizar mediciones *in situ* de  $E_h$  en agua intersticial de los sedimentos. Asimismo, aunado a la cantidad extraíble de nutrientes, en cada caso se requiere determinar la densidad y el espesor de sedimentos no compactados, que pueden interactuar con el agua.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Organismo de Cuencas Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua por el financiamiento del Convenio No. OAVM-DT-MEX-09-453-RF-CC. Asimismo, se agradece al Dr. Said Yasseri y el Sr. Nigel Traill por proporcionar los resultados de extracción secuencial de fósforo en sedimentos, al M.I. Luis Carlos González Márquez por la asesoría técnica en el diseño experimental y al M.I. Arturo Hernández Antonio por la revisión del manuscrito.

## REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1998, D422-63. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. Disponible en World wide Web: <<http://www.astm.org/Standards/D422.htm>> [Consulta: Octubre 2006].
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2000, D2974-00 Standard Test Method for Moisture, Ash, and Organic Matter or Peat and Other Organic Soils. Disponible en World Wide Web: <<http://www.astm.org/Standards/D2974.htm>> [Consulta: Noviembre 2006].
- Berthouex, P.M., Brown, L.C., 2002, Statistics for Environmental Engineers: Washington D.C., Lewis Publishers, 2a. Edición, 489 pp.
- Carnero-Bravo, V., 2008, Reconstrucción de la evaluación trófica de un embalse monomítico cálido (Valle de Bravo, México) mediante el análisis de dos núcleos sedimentarios: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Tesis de Maestría, 85 pp.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson S.A., Nichols, S.A., 2005, Restoration and management of lakes and reservoirs: Nueva York, Taylor and Francis Group, 3a. Edición, 616 pp.
- Diario Oficial de la Federación (DOF), 1989, Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89: México, 13 de diciembre, p. 17.
- Diario Oficial de la Federación, (DOF), 2002, Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis: México, 31 de diciembre, p 85.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1993, Method 351.2. Determination of total Kjeldahl nitrogen by semi-automated colorimetry (en línea): Office of Research and Development, Environmental Monitoring Systems Laboratory, <[http://www.water.epa.gov/scitech/methods/cwa/methods\\_index.cfm](http://www.water.epa.gov/scitech/methods/cwa/methods_index.cfm)> [Consulta: Julio 2009].
- Environmental Protection Agency (EPA), 1996a, Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, 1994, (en línea): <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> [Consulta: Julio 2009].
- Environmental Protection Agency (EPA), 1996b, Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (en línea): <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>> [Consulta: Abril 2009].
- Environmental Protection Agency (EPA), 2001, Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analysis: Washington D.C., Technical manual, EPA-823-B-01-002.
- Higashino, M., Stefan, H.G., 2005, Oxygen demand by a sediment bed of finite length: Journal of Environmental Engineering, ASCE, 131(3), 350-358.
- Merck, 2010, Merck-chemicals base-parameters-from-a-to-z. (en línea): <[http://www.merck-chemicals.com/base-parameters-from-a-to-z/c\\_nt2b.s1L0LQAAAEWgulfVhTI?back=true](http://www.merck-chemicals.com/base-parameters-from-a-to-z/c_nt2b.s1L0LQAAAEWgulfVhTI?back=true)>. [Consulta: Octubre 2010].
- Miao, S., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A., 2006, Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake: Science of the Total Environment, 371(1-3), 334-343.
- Olvera, V.V., Bravo, L., Sánchez, J., 1998, Aquatic ecology and management assessment in Valle de Bravo reservoir and its watershed: Aquatic Ecosystem Health and Management, 1(2-3), 277-290.
- Patrick, Jr. W.H., DeLaune, R.D., 1977, Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands: Geoscience and Management, 18, 131-137.
- Psenner, R., Poesko, R., Sager M., 1984, Die fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten-Versuch einer Definition Ökologisch Wichtiger Fraktionen: Archiv für Hydrobiologie, 10, 115-155.
- Ramírez-Zierold, J.A., Merino-Ibarra, M., Monroy-Rios E., Olson M., Castillo, F.S., Gallegos M.E., Vilaclara G., 2010, Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir. water supply for Mexico City Metropolitan Area: Lake & Reservoir Management, 26, 23-34.
- Rasmussen, T.C., Ceballos E.L., 2009, The effects of sediment removal on internal nutrient cycling and eutrophication in Lake Allatoona (en línea), en Memorias del 2009 Georgia Water Resources Conference, April, 2009, Universidad de Georgia: <[http://www.gwri.gatech.edu/uploads/proceedings/2009/4.2.3\\_Rasmussen.pdf](http://www.gwri.gatech.edu/uploads/proceedings/2009/4.2.3_Rasmussen.pdf)> [Consulta: Enero 2010].
- Redfield, A.C., 1958, The biological control of chemical factors in the environment: American Scientist, 46, 205-221.
- Sparks, D.L. (ed.), 1996, Methods of Soil Analysis: Part 3-Chemical methods, Phosphorus: Madison, Wis., American Society of Agronomy, Soil Science Society of America book series, 5.
- van Afferden, M., Hansen A.M., Kaiser C., 2006, Laboratory test system to measure microbial respiration rate: International Journal of Environment and Pollution, 26(1/2/3), 220-233.
- Villanueva-Beltrán, J.T., 2011, Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo y propuesta de solución: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis de Maestría, 118 pp.
- Welch, E.B. 1980. Ecological effects of waste water: Cambridge, Cambridge University Press, 87 pp.

Manuscrito recibido: Septiembre 12, 2010

Manuscrito coregado recibido: Septiembre 23, 2011

Manuscrito aceptado: Octubre 14, 2011



**Anexo 9. Artículo de divulgación**

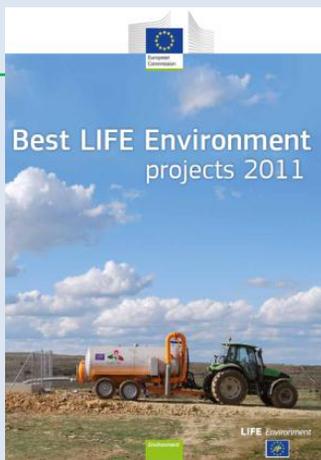
**Hansen AM, A Falcón-Rojas y H Márquez-Pacheco. 2012. Messocosm trial on the Valle de Bravo reservoir in Mexico. Phoslock Europe Newsletter. Diciembre, 2012. [www.phoslock.eu](http://www.phoslock.eu) y [www.phoslock.com.au](http://www.phoslock.com.au)**



# Phoslock Europe Newsletter

December 2012

Phoslock - the best in situ solution for the remediation of eutrophied lakes and reduction of blue green algae



## Polish Project awarded EU LIFE Environment Award

A project to restore two lakes in the historical Polish city of Gniezno is one of five projects to receive the prestigious Best EU Life Environment Project Award 2011. The project involved the treatment of Lakes Jelonek and Winiary in the former capital with Phoslock and a coagulant in 2010 and was funded under the EU's Life Programme. Details on page 2



## Controlling *E.canadensis* with Phoslock, Finland



2012 saw the first applications of Phoslock in Finland, with treatments taking place on Lake Kymijärvi near Lahti and on Lake Kuusamojärvi near the northern city of Kuusamo. The Kuusamojärvi application was part of an innovative project aimed at trialing the use of Phoslock in

controlling the non-native invasive species, *Elodea Canadensis*, commonly known as Canadian Pondweed. A report on the project and the results so far is given on page 5 by Ari Makela of the Finnish Environment Institute (SYKE), who is managing the project.

## Improved water quality in the Serpentine, UK



Summer 2012 was a busy time in London's Hyde Park with a number of major sporting events being held. Following our article on the application of Phoslock on the Serpentine in our last newsletter, we report on the results on page 3.

*Picture on the left courtesy of upsolutuk*

## News from outside Europe Valle de Bravo, Mexico

The use of Phoslock as a measure to reduce eutrophication in water supply reservoirs is being investigated in Mexico. In 2011, mesocosm trials were conducted on the Valle de Bravo Reservoir near Mexico City. A report on the trials is presented on page 7 by Dr Anne M. Hansen, Axel Falcón-Rojas, and Henri Márquez-Pacheco of IMTA.



## Cimera, Spain

In early 2012, we appointed Cimera Estudios Aplicados S.L., an environmental consultancy based in Madrid to be our marketing representatives in Spain. An introduction to Cimera and the work they have been doing with Phoslock is on page 6.

## Kleine Melanen, Netherlands

An innovative project was completed earlier this year when Phoslock was applied to a shallow urban lake in the Southern Netherlands in combination with sand. Details of the application on page 6.

## Mesocosm trials on the Valle De Bravo Reservoir in Mexico

Phoslock Europe has been cooperating with the Mexican Institute of Water Technology (IMTA) since 2010 in relation to the possible use of Phoslock as a measure to reduce eutrophication in Mexican water supply reservoirs.



In 2011, the Mexican National Water Commission (Conagua) and IMTA conducted mesocosm trials to assess the adsorption efficiency of Phoslock in controlling phosphorus concentrations in the Valle de Bravo reservoir, an 18 km<sup>2</sup> reservoir located approximately 150 km south west of Mexico City. The reservoir is a multiple-purpose water body used

for tourism, fishing and the supply of water to Mexico City. It has an average water depth of 15 m. and, based on its nutrient concentrations, is classified as eutrophic throughout the year.

Studies undertaken by IMTA have shown that the reservoir's external nutrient load originates from different sources in the 615 km<sup>2</sup> watershed, including discharges from point sources and diffuse runoff from urban areas, agriculture, livestock, and other land uses. The internal nutrient load originates from processes that occur inside the reservoir such as decomposition of organic matter and dissolution of iron-containing minerals in the sediment during thermal stratification of the water column. A mass balance for phosphorus in the reservoir is shown in Figure 5.

Based on the nitrogen-phosphorous ratio in the reservoir, the control of phosphorous is seen to be the key to



achieving mesotrophic conditions in the reservoir. In order to assess the suitability of Phoslock as a measure to reduce phosphorus in the lake, a system consisting of eight 6m polyethylene mesocosms was constructed in the lake in August 2011 by IMTA researchers. Although the mesocosms were located in only 5m of water, sediment from the deeper zone (28m) was added to four of them. Phoslock was added to four of the mesocosms and the other four were blanks. Anoxic conditions were created by covering each mesocosm.

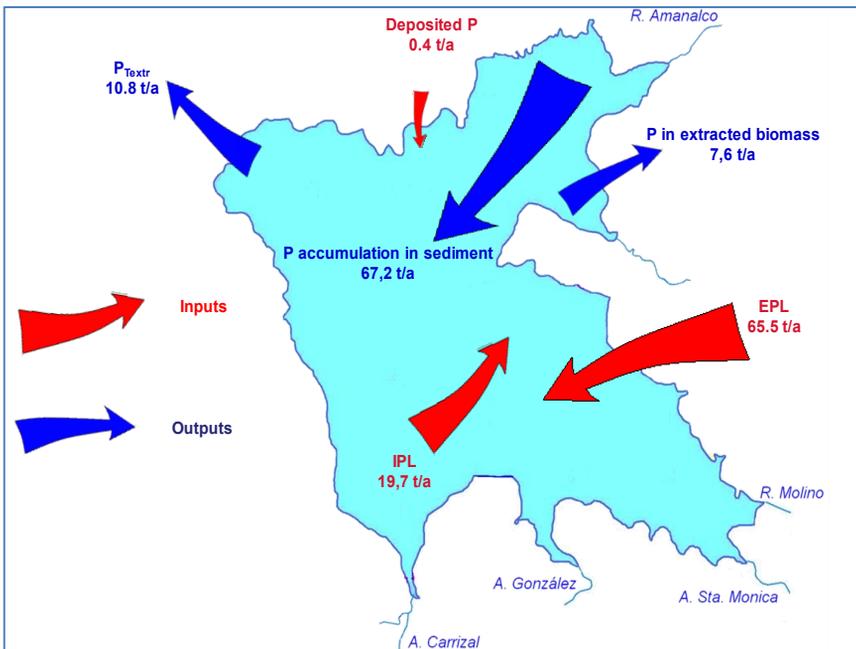


Figure 5: Phosphorus mass balance for Valle de Bravo



Continued from page 6

Phoslock was added in doses ranging from 10 to 100%, with 100% being the theoretical amount of Phoslock required to reach mesotrophic conditions in the water and immobilize the internal phosphorous load. The results are presented in Figure 6 and confirm that phosphorus concentrations in water were reduced to equal or lower than

mesotrophic limits in around two weeks after application of the recommended dose of Phoslock.

*Data, text and photos courtesy of Dr Anne M. Hansen, Axel Falcón-Rojas, and Henri Márquez-Pacheco, Mexican Institute for Water Technology, IMTA.*

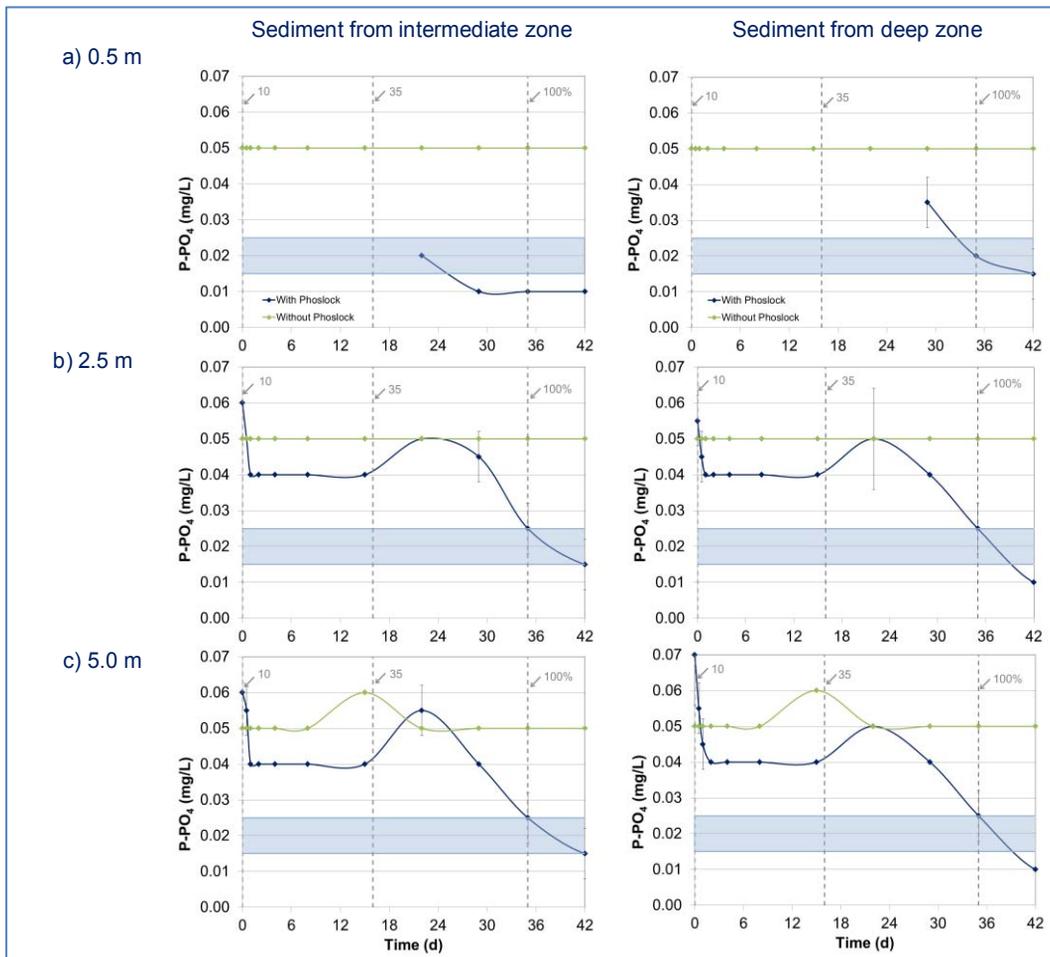


Figure 6: Phosphate concentrations at different depths in the mesocosms.

Publication date: December 2012



For questions about any of the information contained in this newsletter please email Nigel Traill or Patrick Van Goethem at [info@phoslock.eu](mailto:info@phoslock.eu)



**Anexo 10. Resumen en congreso**

**Márquez-Pacheco H y AM Hansen. (2013). Evaluación de la carga interna de fósforo en un cuerpo de agua. XXIII Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ). Cuernavaca, Morelos. Del 14 al 17 de octubre del 2013.**



**INAGEQ**



**Cuernavaca 2013**

**ACTAS INAGEQ**

**Vol. 19, No. 1, Octubre 2013**

**Número especial dedicado al  
XIII Congreso Nacional de Geoquímica**

**Editores:**

**Lorena Díaz González  
Facultad de Ciencias**

**Bodo Weber  
CICESE**

**Cuernavaca, Morelos**

**del 14 al 17 de Octubre de 2013**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS**

**Facultad  
de Ciencias**

**INAGEQ**  
Instituto Nacional de Geoquímica

**40**  
CICESE  
Aniversario



**Instituto de  
Energías  
Renovables**

**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

Dr. Jesús Alejandro Vera Jiménez – Rector  
Dr. Gustavo Urquiza Beltran – Secretaría de Investigación  
Dr. Luis Manuel Gaggero Sager- Director

**INSTITUTO NACIONAL DE GEOQUÍMICA**  
**MESA DIRECTIVA**

Presidente: Dr. Bodo Weber (CICESE)  
Secretario: Dr. Kinardo Flores Castro (UAEH)  
Tesorero: Dr. Thomas Kretzschmar (CICESE)

**XXIII CONGRESO NACIONAL DE GEOQUÍMICA**

**COMITÉ ORGANIZADOR**  
Lorena Díaz González – Secretaria de Eventos  
Dr. Bodo Weber  
Dr. Thomas Kretzschmar



## EVALUACIÓN DE LA CARGA INTERNA DE FÓSFORO EN UN CUERPO DE AGUA

Henri Márquez-Pacheco<sup>a</sup>, Anne M. Hansen<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Campus Morelos  
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Morelos, Mexico.

<sup>b</sup>Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec,  
Morelos, Mexico.

<sup>a</sup>[lab1@tlaloc.imta.mx](mailto:lab1@tlaloc.imta.mx)

### RESUMEN

El sedimento de cuerpos de agua puede actuar como fuente o sumidero de nutrientes y otros contaminantes a la columna de agua. La cantidad de nutriente en sedimento y su liberación al agua, o carga interna (CI), es consecuencia de diversos procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en el cuerpo de agua [1] y su cuenca hidrológica. A través de los cambios en el potencial redox (Eh) se describe como las condiciones de oxidación-reducción influyen en la liberación de nutrientes [2, 3]. Un estudio realizado a nivel experimental en laboratorio [4], demostró que los cambios de Eh en sedimento influyen fuertemente en la solubilidad de minerales de hierro y manganeso así como de nutrientes. Estos cambios en Eh se presentan frecuentemente en la parte más profunda de los cuerpos de agua, especialmente cuando éstos presentan estratificación térmica estacional. El objetivo de este estudio es demostrar que la CI de nutrientes en cuerpos de agua puede ser pronosticada para diferentes condiciones de estratificación y mezcla del agua con base en las variaciones espacial y temporal de Eh en sedimento. Para ello, se determina la CI de nutrientes aplicando las ecuaciones de liberación de nutrientes en función de Eh, reportadas por Hansen y Márquez-Pacheco [5] y datos de variaciones espaciales y temporales de Eh medidos en agua intersticial del sedimento de un cuerpo de agua. El resultado se valida con el balance de masa de fósforo (P) en agua, el cual considera carga externa de P, P extraído y P sedimentado. Se encontró que la CI de P en cuerpos de agua puede ser pronosticada por periodos anuales en función de las variaciones de Eh en sedimento, al ser ésta validada con el balance de masa. Sin embargo, la CI de P estimada para periodos de muestreo presenta diferencias con el resultado de balance de masa. Para evaluar esta diferencia, se analiza la especiación de P en sedimento y se propone un modelo conceptual de interacción entre agua y sedimento, que describe la liberación y (re) sedimentación de este nutriente.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, indican que la CI estimada en función de Eh representa una CI bruta de P, ya que considera solo liberación, impulsada por la disolución de P en condiciones reducidas y mecanismos de transporte establecido en el sedimento. La diferencia encontrada con el balance de masa en agua, se debe a que el balance estima una CI neta de P al considerar tanto liberación como sedimentación de P. El entender como varía la liberación de P en un cuerpo de agua contribuye a la toma de decisiones sobre el saneamiento del mismo.

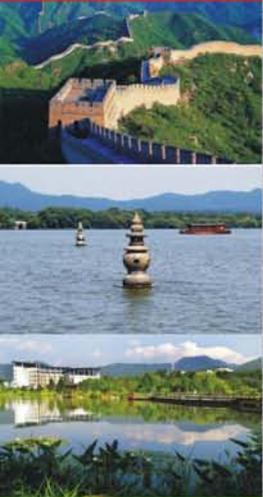
## REFERENCIAS

- [1] Søndergaard M., Nutrient dynamics in lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. Doctor's dissertation (DSc). 74 p. (2007).
- [2] Holmes M., Relation of phosphorus release and sediment oxygen uptake to sediment characteristics in Big Platte Lake, Benzie Co., MI. Central Michigan University, Illinois, USA (2004).
- [3] Perrone U., Facchinelli A., Sacchi E., Phosphorus Dynamics in a Small Eutrophic Italian Lake. *Water Air Soil Pollut.* 189: 335–351 (2008).
- [4] Miao S., De Laune R.D., Jugsujinda A., Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake, *Sci. Total Environ.* (371)1-3: 334-343 (2006).
- [5] Hansen A.M., Márquez-Pacheco H., Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, (29)1, 265-275 (2012).

**Anexo 11. Resumen en congreso**

**Márquez-Pacheco H y AM Hansen. (2012). Phosphorus control in a eutrophied lake: Results from a mesocosm trial with Phoslock. 1st. International Conference: Contaminated Land, Ecological Assessment and Remediation (CLEAR). Hangzhou, China. Del 4 al 8 de noviembre 2012**





# CLEAR 2012

**1<sup>st</sup> International Conference on Contaminated  
Land, Ecological Assessment and Remediation**  
Hangzhou, China, 4–8 November 2012  
**Programme & Abstracts**



# Contents

<b>Welcome Message</b>	<b>1</b>
<b>Conference Secretariat</b>	<b>1</b>
<b>Sponsors</b>	<b>2</b>
<b>Organising Committee</b>	<b>8</b>
<b>Local Organiser</b>	<b>8</b>
<b>Maps</b>	<b>9</b>
<b>Plenary Speakers</b>	<b>11</b>
<b>Keynote Speakers</b>	<b>13</b>
<b>Information for Session Chairs, Speakers &amp; Poster Presenters</b>	<b>15</b>
<b>Programme</b>	<b>16</b>
<b>Oral Presentation Abstracts</b>	<b>23</b>
<b>Poster Presentation Abstracts</b>	<b>73</b>
<b>List of Delegates</b>	<b>115</b>

Applying health risk assessment methodologies, the study assessed the exposure to bisphenol A and alkylphenols through water use and consumption. The data obtained by a field survey and the transversal sampling were processed to estimate danger quotients of the chemical species identified in water. Even though it's currently not possible to associate health risks with chronic ingestion of such compounds, there is uncertainty regarding the effects caused by exposure to small dosages, as well as the middle and long term effects, besides the concomitant exposure.

\*Corresponding author: [jucortes@tlaloc.imta.mx](mailto:jucortes@tlaloc.imta.mx)

### Phosphorous control in an eutrophied lake

Márquez-Pacheco, H., A.M. Hansen\*, A. Falcón-Rojas, C. Corzo-Juárez

*Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Paseo Cuauhnáhuac 8532, Jiutepec, 62550 Mor. Mexico.*

**Abstract:** Bodies of water receive nutrients due to both internal and external loadings, where the external sources include both point and diffuse sources from urban runoff, agriculture, livestock, and other land uses. Internal loads occur when nutrients contained in mineralogical phases and organic matter in the sediments, are released. Generally the external load is considered as the main cause of eutrophication of water bodies, focusing control strategies on its limitation. However, algae blooms and anoxic conditions often continue, being the internal load the main source of phosphorus, when concentrations are low in water and high in sediment. To assess the efficiency of the natural adsorbent, Phoslock® in controlling phosphorus in water and sediment, mesocosm trials were carried out in a eutrophied lake. Phoslock® was added in order to reach mesotrophic conditions in water and immobilize potentially available phosphorous in sediment. Results confirm that phosphorus concentrations in water were reduced to equal or lower than the mesotrophic limits in less than two weeks after application of Phoslock®, and that potentially available phosphorous was immobilized in the sediments. To determine the amount of Phoslock® to apply in the lake and the time length of the restoration, the sediment accumulation rate, the concentrations of phosphorus in water and potentially available phosphorus in sediment, the sediment density as well as the depth of sediments that interacts with water were considered. Finally, the reduction in external load needed to avoid future applications of Phoslock® in the water phase was determined.

\*Corresponding author: [ahansen@tlaloc.imta.mx](mailto:ahansen@tlaloc.imta.mx)

### Removal of antibiotics in water using biochars derived from various biomass

Se Hee Jeong, Hae Won Kim, Mahtab Ahmad, Jung Eun Lim, Sang Soo Lee, Yong Sik Ok\*

*Korea Biochar Research Center, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Republic of Korea*

**Abstract:** Since last November, the farm animals have been buried at 4,799 sites in Korea due to the outbreak of severe foot-and-mouth disease (FMD). These disposal sites widely distributed at sloping areas have potential to make the release of antibiotics into the nearby rivers and croplands. This study attempted to convert agricultural biomass and industrial waste materials into functional biochars (BCs) and to investigate the removal efficacy of veterinary antibiotics including tetracycline and sulfonamide groups in the leachate from the carcass disposal sites. Preliminary results showed that the application of various types of BCs removes the tested antibiotics



**Anexo 12. Resumen en congreso**

**Márquez-Pacheco H y AM Hansen. (2011). Estimation of internal phosphorus loading in water bodies. Congreso internacional: Pollutants in the Environment: Fate and Toxicity. Mérida, México. Del 24 al 27 de agosto del 2011**



---

# Abstracts

## SETAC North America Focused Topic Meeting Pollutants in the Environment: Fate and Toxicity 24–27 August 2011 | Mérida, Mexico

The following pages comprise the abstracts for poster and platform presentations of the SETAC North America Focused Topic Meeting in Mexico, Pollutants in the Environment: Fate and Toxicity. The abstracts are reproduced as accepted by the Steering Committee.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, electrostatic, magnetic tape, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without permission in writing from the copyright holder.

All rights reserved. Authorization to photocopy items for internal or personal use, or for the purpose or internal use of specific clients, may be granted by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). Before photocopying items for educational classroom use, please contact the SETAC Office in North America (Telephone +1 850 469 1500, Fax +1 850 469 9778, E-mail [setac@setac.org](mailto:setac@setac.org)).

SETAC's consent does not extend to copying for general distribution, for promotion, for creating new works or for resale. Specific permission must be obtained in writing from SETAC for such copying. Direct inquiries to the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 229 South Baylen Street, 2nd Floor, Pensacola, FL 32502 USA or [setac@setac.org](mailto:setac@setac.org).

© 2011 Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC)

# SETAC and SER Joint Symposium

Coastal Oil Spills Before and After  
Deepwater Horizon: Integrating  
Impact Assessment with Restoration



## MASS TRANSPORT AND CHEMICAL FLUX — CONTROLS ON CHEMICAL FATE AND RISK

### A1 Sediment Mercury Concentrations in Three Mexican Aquatic Systems.

P Ramírez-Romero, Univ Autónoma Metropolitana; G, Solórzano-Ochoa, Instit Nacional de Ecología; ME Ramírez-Islas, Instit Nacional de Ecología; A de la Rosa-Pérez, Instit Nacional de Ecología; T Ortuño-Arzate, Instit Nacional de Ecología; JE Padilla-Torres, Univ Autónoma Metropolitana; JG Trejo Ramírez, Univ Autónoma Metropolitana. Some human activities increase the incorporation of mercury in the environment, in particular in aquatic ecosystems like lakes, coastal lagoons and river beds, where it accumulates in the sediments and can be transformed to methyl-mercury by anaerobic bacteria. This chemical form can be biomagnified in the trophic chains, thus representing a risk for human and environmental health. The objective of the present work was to assess mercury sediment concentrations in three aquatic ecosystems, which were chosen based on Mexico's mercury inventory. The Coatzacoalcos River is influenced by an important petrochemical industry and a chlor-alkali plant; the Panuco River receives the waste waters from Mexico City through the Moctezuma River, and also on its delta there are petrochemical facilities; Lake Chapala receives the highly contaminated waters of the Lerma River which runs through a variety of industrial areas in different Mexican states. Total mercury concentrations in the sediments of the Coatzacoalcos and Panuco Rivers as well as in Chapala Lake are high compared to the Canadian aquatic life protection guideline of 0.17 mg/kg. Coatzacoalcos presented the highest concentrations, with a maximum of 21.67 mg/kg, followed by the Panuco and Chapala Rivers with concentrations below 2.0 mg/kg. Sediments in all these ecosystems represent a risk for aquatic organisms, and there is a need for a more comprehensive evaluation in which the risk to human health can be evaluated and control measures to lower the mercury inputs to the environment can be proposed.

### A2 Estimation of Internal Phosphorus Loading in Water Bodies. H

Márquez-Pacheco, Mexican Instit of Water Technology; AM Hansen, Mexican Instit of Water Technology. Phosphorus (P) is generally the nutrient that controls primary productivity in freshwater systems. Internal P loadings occur when this nutrient associated with mineralogical phases and organic matter in sediments becomes available for microbial growth. Due to continuous external loads from river basins and hydrodynamic transport in water bodies, determination of internal loads may be tricky. A method previously presented to estimate internal nutrient loads in reservoirs through evaluation of the natural variations in redox potential (Eh) in the water column and the lixiviation of minerals and nutrients from the sediments. In this study we have improved this method to evaluate the internal P load by measuring Eh directly in sediment interstitial water. Phosphorus in sediments from a reservoir was characterized by sequential extractions according to Psenner, and interstitial water Eh measurements were carried out periodically during one year with a frequency of five weeks. Sampling stations were located in a 1-km sampling grid in the 18-ha area of the reservoir. Redox potentials in sediment interstitial water were measured with a Hydrolab DS5 equipped with an Eh electrode and P concentrations in the water column were determined using a photometric method (Merck Spectroquant 14543). Applying Surfer v. 8 to these data, areas of each 10-mV variation in redox potentials were calculated, and variations in the areas from one sampling event to another were determined. Laboratory experiments were conducted with water-sediment systems to determine lixiviation of P per sediment mass as function of Eh. Experimental results for each redox potential were extrapolated to unit areas of the reservoir by considering the interaction of a 6-cm sediment layer with a dry sediment density of 0.07 g/cm<sup>3</sup>. Lixiviation of P was estimated due to the variations in areas of different redox potentials in each sampling event by considering that lixiviated P is not again accumulated in the sediments. The internal P load was estimated in 8.6 t/yr, corresponding to 12% of the total amount of P in the sediments. This corresponds to the total direct and redox releasable P and approximately half of P bound to organic matter as determined by sequential extractions. The resulting internal load was validated with direct field measurements and a P mass balance for each sampling event where the external load was determined indirectly by the rainfall-runoff method and information on point sources.

### A3 Mechanism Transport of Ca(II), Fe(II), Zn(II) and its Relationship with the Cd and Pb Uptake by Plants Used in Bioremediation.

MC Rodríguez-Hernández, Faculty of Chemistry, Univ Autónoma de San Luis Potosí, Mexico; MC Alfaro-De la Torre, Faculty of Chemistry, Univ Autónoma de San Luis Potosí, Mexico; JL Flores-Flores, Faculty of Chemistry, Univ Autónoma de San Luis Potosí, Mexico; I Bonifas-Arredondo, Instit Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., San Luis Potosí, Mexico. There is a considerable interest in the development of low-cost, effective, affordable and environmentally friendly solutions to remediate sites contaminated with heavy metals; phytoremediation is an interesting technology for this purpose. Most of the studies using plants to remove metals are related to the accumulation capacity, the chelation mechanism with peptides and the storage of metals by the plants. However, only few reports have been focused on the study of the uptake mechanisms of metals by plants. Based on that, our hypothesis is that Cd and Pb compete with Ca and other elements like Fe and Zn for the transport proteins (via cation uptake); the goal of this study was to analyze the Cd and Pb uptake by *Vetiveria zizanioides* and *Typha latifolia* via the transport mechanism of divalent cations as Ca, Fe and Zn, and its relationship with the bioaccumulation index of Cd and Pb by these plants. Previous reports refer to *V. zizanioides* and *T. latifolia* as species recognized by their capacity to remediate polluted sites and able to grow in a variety of environmental conditions. Plants ( $n=3$  per treatment) of *T. latifolia* and *V. zizanioides* from a non-contaminated site were exposed for 10 days to solutions of 2.5-15 mg/L of Cd or Pb to determine the concentrations at which the plants do not show toxic effects. To do that, we have measured the chlorophyll content, the root length and the seedling biomass. Then, plants ( $n=3$  per treatment) were exposed to solutions of Ca, Fe and Zn added with Cd or Pb. At the end of the experiments, we have determined the metal (Cd or Pb) accumulated by the plants in the root and the shoot and the metal removed from the solution. These data were used to determine the influence of Ca, Fe and Zn on the uptake kinetic, accumulation and distribution of Cd and Pb by the plants. At date, our results suggest that both species accumulate Cd and Pb in roots and translocate the metals to the shoots; nevertheless *V. zizanioides* remove more Pb than Cd of the solution and in the opposite case *T. latifolia* remove more Cd than Pb. On the other hand, Ca has a greater influence on the Cd and Pb accumulation by *V. zizanioides*; however, this effect is more evident in the case of Cd. Iron has not a significant effect on the accumulation of both metals, and Zn has no evident effect on the accumulation of Cd and Pb by the plants. The experiments with *T. latifolia* are still in progress.

### A4 Flux and Loading of Chlorothalonil from Turf into Aquatic Systems in Suburban Watersheds.

K Armbrust, Mississippi State Chemical Lab, Mississippi State, MS, USA; J Wook-Kwon, Mississippi State Chemical Lab, Mississippi State, MS, USA. Chlorothalonil is a fungicide that has wide applications to control diseases in many agricultural crops and ornamental plants. Historically use patterns and application rates for this pesticide are highest on turf. Chlorothalonil and its principal degradation product, 4-hydroxychlorothalonil, were amongst the most frequently detected turf pesticides in streams within suburban watersheds, and were detected at highest concentrations in waterways receiving direct tile-drainage from golf course greens. When applied to golf course greens and fairways, highest concentrations were detected in soil thatch however residues were significantly elevated in underlying soil as well. Chlorothalonil transforms quickly in thatch to 4-hydroxychlorothalonil, which is commonly detected in tile-drain water at concentrations exceeding 1 ppm. In contrast, chlorothalonil was only rarely detected in either tile drainage water or pan lysimeters installed in commercial golf course greens, and was typically present at higher concentrations in stream sediment than water. This data is consistent with laboratory investigations that indicate both sunlight and metabolism by soil microbes are important mechanisms influencing the mass flux of this pesticide into non-target terrestrial and aquatic environments.

### A5 Study of Urban Soil and PM10 in Paving Projects in the Border City of Reynosa Tamulipas.

P Francisco Rodríguez Espinosa, CIEMAD-IPN, Mexico. Metal determinations were conducted on PM10 filters and urban soil samples in the border City of Reynosa, Tamaulipas, Mexico. The studies also included determinations of the crystalline phases in both substrates analyzed. The results obtained allowed us to explain the contribution of the carbonated fraction that forms part of the soil and geology of the urban and near-urban zones of the City of Reynosa, Tamaulipas, Mexico. Correlations



**Anexo 13. Resumen en extenso**

**Hansen AM y H Márquez-Pacheco. (2010). Estimación de la carga interna de nutrientes en cuerpos de agua. Conferencia invitada. XX Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ). Temixco, Morelos. Del 11 al 15 de octubre del 2010**





**Actas INAGEQ  
Vol. 16, No. 1, Octubre 2010**

**Número especial dedicado al  
XX CONGRESO NACIONAL DE GEOQUÍMICA**

**Editores  
Kailasa Pandarinath  
Edgar Santoyo Gutiérrez  
Ignacio S. Torres Alvarado**

**Temixco, Morelos  
11 al 15 de octubre de 2010**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA, UNAM**

Dr. José Narro Robles – Rector  
Dr. Carlos Arámburo de la Hoz – Coordinador de la Inv. Científica  
Dr. Claudio Estrada - Director

**INAGEQ**

**MESA DIRECTIVA PST**

Dra. Amabel Ortega Rivera – Presidente  
Dr. Bodo Weber - Secretario  
Dr. Jesús Roberto Vidal Solano – Tesorero

**XX Congreso Nacional de Geoquímica**

**Comité Organizador**

Dr. Kailasa Pandarinath – Secretario de Eventos  
Dr. Surendra P. Verma  
Dr. Edgar Sontoyo Gutiérrez  
Dr. Ignacio S. Torres Alvarado

---

DR<sup>©</sup> 2010, Instituto Nacional de Geoquímica

Esta publicación puede ser adquirida en: INAGEQ, A.C., Apdo. Postal 5-300, Col. Las Palmas, Cuernavaca, Morelos, México.

La formación de la revista es responsabilidad de los editores y el contenido de los resúmenes y artículos de sus respectivos autores.

## **Estimación de la carga interna de nutrientes en cuerpos de agua**

**Anne M. Hansen y Henri Márquez-Pacheco**

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Morelos

email: ahansen@tlaloc.imta.mx

### **Introducción**

Los cuerpos de agua reciben cargas de nutrientes provenientes de fuentes tanto externas como internas. Las cargas externas incluyen fuentes puntuales de aguas residuales y fuentes difusas de escurrimientos urbanos, agrícolas, pecuarios y de otros usos de suelo. Las cargas internas ocurren cuando los nutrientes adsorbidos en sedimentos o en materia orgánica son liberados y se vuelven disponibles para el crecimiento de algas y bacterias. En el planteamiento de estrategias de control de nutrientes en cuerpos de agua, es importante conocer la magnitud relativa de las cargas externas e internas. Estas cargas y los efectos en cuerpos de agua son específicos por regiones y varían de acuerdo a las condiciones físicas, químicas y biológicas de los embalses. Actualmente se enfocan las estrategias de control de nutrientes a la limitación de las fuentes externas y ocasionalmente se consideran las cargas internas. Generalmente se supone que la carga externa es la principal causa de la eutroficación de embalses, pero se ha observado que continúan los florecimientos algales y las condiciones de anoxia aún después de su reducción (Rasmussen y Ceballos, 2009). La carga interna puede ser el principal mecanismo que aporta fósforo a las algas en embalses con bajas concentraciones de ortofosfato en el agua y altas concentraciones en sedimentos. Se ha observado que las concentraciones de minerales de hierro y manganeso así como de los nutrientes en agua en contacto con los sedimentos, dependen de los cambios en potencial redox (Eh) (Miao *et al.*, 2006). Los Eh en sedimentos de cuerpos de agua varían entre aproximadamente -300 y +500 mV e influyen en la solubilidad de los minerales y, por tanto, de los nutrientes asociados (Patrick y DeLaune, 1977). Sin embargo, debido a aportaciones de nutrientes por cargas externas y por transporte hidrodinámico, resulta difícil diferenciar la carga interna de nutrientes en cuerpos de agua de las otras fuentes de aporte. En este trabajo se desarrolla una metodología para evaluar la influencia de Eh en la liberación de minerales y nutrientes de sedimentos y extrapolar los resultados a la estimación de carga interna de nutrientes en cuerpos de agua.

### **Metodología**

En el cuerpo de agua se seleccionaron 23 estaciones de muestreo, considerando un diseño de malla con separación de 1 km. En cada estación se obtuvieron muestras de sedimentos con draga Ekman, mismas que se depositaron en bolsas de plástico y se conservaron bajo refrigeración y en oscuridad.

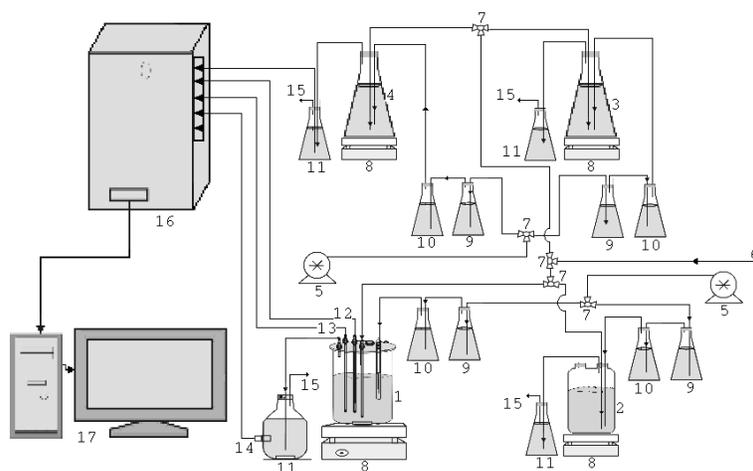
Aplicando Surfer v. 8, se calcularon las áreas de diferente profundidad, que representan intervalos específicos de Eh y concentraciones de nutrientes y se prepararon sedimentos

combinados de estas áreas. Las muestras combinadas de las diferentes áreas y una duplicada, fueron suspendidas en relación agua:sedimento 8:1 (w/w) en los reactores (Tabla 1 y Figura 1).

**Tabla 1. Áreas en el cuerpo de agua**

Zona	Profundidad (m)	Área (m <sup>2</sup> )	Eh <sup>1</sup> (mV)	P <sub>T</sub> <sup>1</sup> (mg/kg)	N <sub>T</sub> <sup>1</sup> (mg/kg)	M.O. <sup>1</sup> (%)	Reactor
Somera	< 3	1,265 071	277±46	597±168	3 482±1977	16±6	1 y 2 (duplicado)
Intermedia	3 – 13.5	8,510 230	267±49	1 083±256	3 394±614	13±2	3
Profunda	> 13.5	7,001 360	182±111	1 145±275	3 457±837	13±1	4

<sup>1</sup>Hansen *et al.*, 2009



**Figura 1. Diagrama de flujo del sistema de liberación de nutrientes**

**Leyenda**

- |  |   |
|--|---|
| 1. Reactor uno   | 10. Trampa de agua para Ba(OH) <sub>2</sub>                     |
| 2. Reactor dos (duplicado)   | 11. Trampa de Ba(OH) <sub>2</sub> para CO <sub>2</sub> generado |
| 3. Reactor tres  | 12. Termopar  |
| 4. Reactor cuatro  | 13. Electrodo de pH   |
| 5. Bombas de aire  | 14. Electrodo de conductividad                                  |
| 6. Alimentación de gas inerte (N <sub>2</sub> )  | 15. Salida de gas a la atmósfera                                |
| 7. Válvula de tres vías  | 16. Caja de interconexiones del sistema de adquisición de datos |
| 8. Parrilla de agitación   | 17. Computador con sistema de adquisición de datos              |
| 9. Trampa de Ba(OH) <sub>2</sub> para eliminación del contenido de CO <sub>2</sub> en aire |   |

Se evaluó la liberación de minerales y de nutrientes de acuerdo a la metodología descrita por Miao *et al.* (2006) y la respiración de los sedimentos de acuerdo a van Afferden *et al.* (2006), en función del Eh. En la Figura 1 se presenta el montaje experimental.

Se establecieron Eh en intervalos de 50 mV entre -200 y +400 mV, equilibrando los sistemas durante dos días después de cada incremento. A los reactores se les inyectó gas inerte (N<sub>2</sub>) o aire a través de una solución de Ba(OH)<sub>2</sub> para eliminar el contenido de CO<sub>2</sub>. De acuerdo a la metodología descrita por van Afferden *et al.* (2006), se determinaron los cambios en conductividad eléctrica en otra solución de Ba(OH)<sub>2</sub>, que forma BaCO<sub>3</sub> al reaccionar con el CO<sub>2</sub> producido por la degradación de materia orgánica en los sedimentos. Las concentraciones de P<sub>T</sub>, N<sub>T</sub> y Fe fueron determinadas por métodos fotométricos con espectrofotómetro Merck.

Aplicando la Ecuación 1, se estimó la carga interna para áreas someras, intermedias y profundas en el cuerpo de agua en base a la liberación de nutrientes, considerando un espesor de sedimentos de 0.15 m (Cooke *et al.*, 2005), densidad 150.75 kg/m<sup>3</sup> (Carnero-Bravo, 2008) y valores promedio de Eh medidos mensualmente en el periodo 2002-2005 (Ramírez-Zierold *et al.*, 2010), para cada zona de profundidad (Tabla 2).

$$C_1 = C_0 \cdot \rho \cdot L \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $C_1$  = liberación de nutriente, mg/m<sup>2</sup>  
 $C_0$  = liberación de nutriente, mg/kg  
 $\rho$  = densidad de sedimento, kg/m<sup>3</sup>  
 $L$  = espesor de sedimento, m

**Tabla 2. Promedio mensual de Eh por zona (mV)**

Áreas	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Somera	342.5	342.5	325.0	297.5	275.0	262.5	262.5	212.5	200.0	206.7	290.0	306.7
Intermedia	343.3	342.5	325.0	294.2	255.4	221.7	224.2	207.5	194.4	218.9	271.1	306.7
Profunda	350.0	350.0	325.0	238.5	165.6	70.3	68.4	58.8	53.8	80.7	122.0	306.7

Adaptado de Ramírez-Zierold *et al.* (2010)

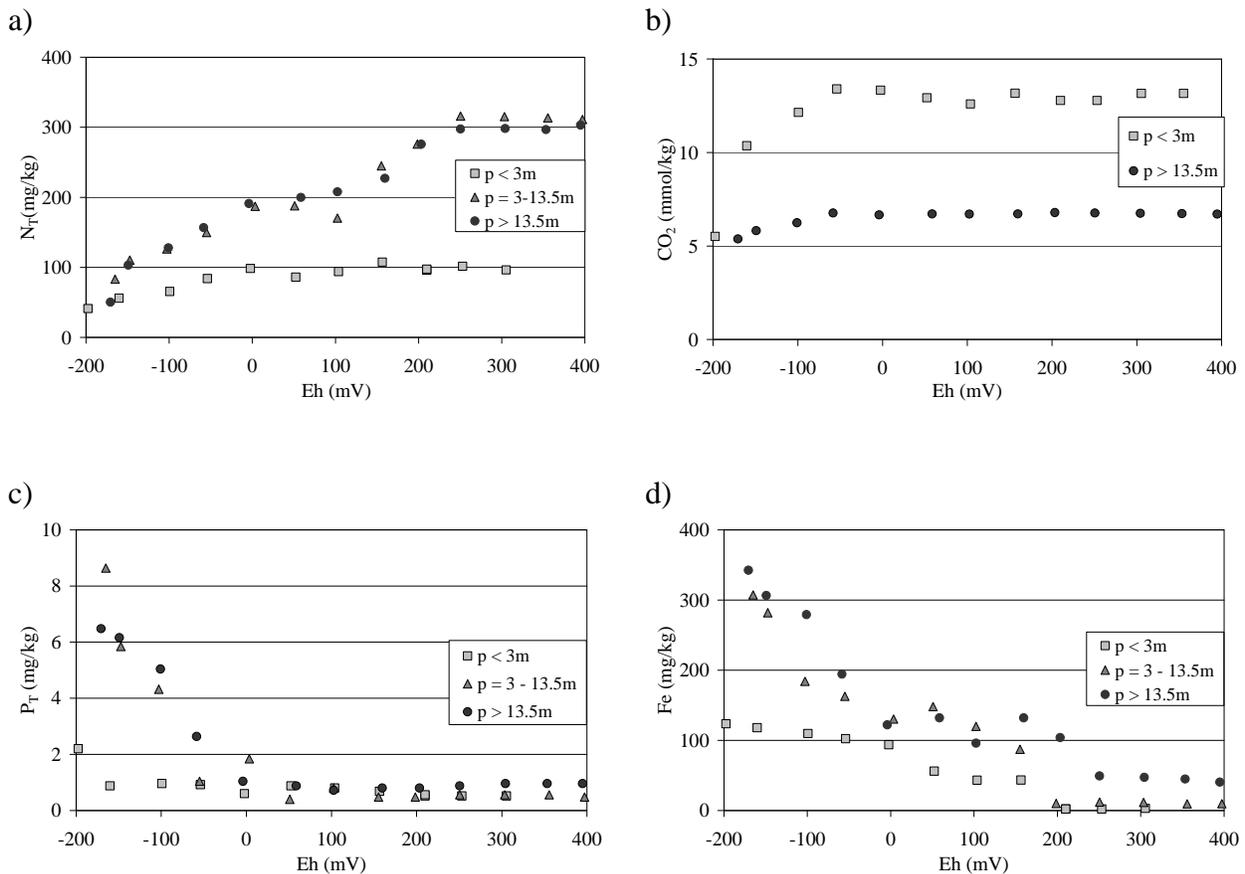
## Resultados y discusión

En la Figura 2 se presentan los resultados de liberación de nutrientes y de hierro en sedimentos de diferentes áreas de profundidad del cuerpo de agua. Se observa una tendencia a aumentar el nitrógeno y el CO<sub>2</sub> producido conforme incrementa el Eh (Figuras 2a y 2b), mientras que disminuyen las concentraciones de fósforo y hierro (Figuras 2c y 2d). Se observa que los sedimentos de áreas intermedias y profundas liberan más nitrógeno y fósforo que los de áreas someras. La producción de CO<sub>2</sub>, que es una indicación de la degradación de materia orgánica, es mayor en los sedimentos de áreas someras (Figura 2b), coincidiendo con las de mayor contenido de M.O. (Tabla 1).

La estimación de la carga interna de fósforo sugiere, que ésta ocurre principalmente en las áreas profundas del cuerpo de agua y durante el periodo de junio a octubre (Tabla 3), coincidiendo con la época de estratificación del agua (Olvera *et al.*, 1998). Durante los meses de enero a febrero, se pronosticaron las menores cargas internas de fósforo en el cuerpo de agua.

La mayor carga interna de nitrógeno se presenta de diciembre a abril (Tabla 4). Esto sugiere que, contrario a lo observado para fósforo, el nitrógeno se lixivias principalmente durante la época de mezcla por la oxidación de materia orgánica.

Las cargas internas acumuladas de  $N_T$  y  $P_T$  fueron de 1 153.5 t/año y 3.7 t/año respectivamente. Como los potenciales redox reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) se habían promediado para cada profundidad en el cuerpo de agua, resultaron ser todos positivos. Esto probablemente resulta en una subestimación de la carga interna de  $P_T$  y una sobreestimación de la carga interna de  $N_T$ . Para realizar una estimación más fidedigna de la carga interna, se recomienda medir periódicamente las variaciones en potenciales redox para las diferentes áreas del cuerpo de agua, incluyendo los cambios que ocurren en el agua intersticial de los sedimentos.



**Figura 2. Liberación de nutrientes y adsorbentes como función del Eh**  
a)  $N_T$ , b)  $CO_2$ , c)  $P_T$  y d) Fe

### Conclusiones y recomendaciones

Se desarrolló una metodología para evaluar la influencia de Eh en la liberación de minerales y nutrientes de sedimentos y extrapolar los resultados a la carga interna de nutrientes en cuerpos de agua. La aplicación de esta metodología a un cuerpo de agua resultó en la estimación de mayor liberación de nutrientes en sedimentos provenientes de áreas profundas que de áreas intermedias

y someras. La mayor liberación de  $N_T$  se observó en condiciones oxidadas, provocado por la oxidación de la materia orgánica. Por su lado, la liberación de  $P_T$  fue mayor bajo condiciones reducidas (o anóxicas), coincidiendo principalmente con la disolución de hierro.

Con datos promedio mensuales para cambios en Eh reportados para cada profundidad de agua en el cuerpo de agua (Ramírez-Zierold *et al.*, 2010), se estimó la carga interna de  $N_T$  en 1,153 524 t/año y de  $P_T$  en 3.7 t/año.

Para una mejor estimación de carga interna, se requiere contar con información de potenciales redox en las diferentes áreas del cuerpo de agua, considerando además el gradiente de Eh en la interfase agua-sedimento.

**Tabla 3. Carga interna de fósforo en el cuerpo de agua (kg/año)**

Área	Somera	Intermedia	Profunda	TOTAL
Mes	Carga interna			
Ene	15	69	99	183
Feb	15	69	99	183
Mar	16	75	108	199
Abr	17	86	146	249
May	17	103	189	309
Jun	18	120	264	402
Jul	18	119	265	402
Ago	19	128	275	422
Sep	20	136	279	435
Oct	19	122	254	395
Nov	17	96	220	333
Dic	16	81	115	212
<b>SUBTOTAL</b>	<b>207</b>	<b>1 204</b>	<b>2 313</b>	<b>3 724</b>

**Tabla 4. Carga interna de nitrógeno en el cuerpo de agua (kg/año)**

Área	Somera	Intermedia	Profunda	TOTAL
Mes	Carga interna			
Ene	3 012	61 297	49 694	114 003
Feb	3 012	61 228	49 694	113 934
Mar	2 967	59 770	48 036	110 773
Abr	2 897	57 202	42 298	102 397
May	2 839	53 974	37 463	94 276
Jun	2 807	51 163	31 141	85 111
Jul	2 807	51 371	31 016	85 194
Ago	2 679	49 983	30 374	83 036
Sep	2 647	48 896	30 042	81 585
Oct	2 664	50 932	31 827	85 423
Nov	2 878	55 282	34 569	92 729
Dic	2 920	58 243	46 820	107 983
<b>SUBTOTAL</b>	<b>31 209</b>	<b>659 341</b>	<b>462 974</b>	<b>1,156 444</b>

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Organismo de Cuencas Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua por el financiamiento del convenio Convenio No. OAVM-DT-MEX-09-453-RF-CC. Asimismo, se agradece al M.I. Luis Carlos González Márquez por la asesoría técnica en el diseño experimental y al M.I. Arturo Hernández Antonio por la revisión de los resultados y el manuscrito.

## Referencias

- Carnero-Bravo V. (2008), Reconstrucción de la evaluación trófica de un embalse monomítico cálido (Valle de Bravo, México) mediante el análisis de dos núcleos sedimentarios. Tesis Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. México. UNAM, 85 p.
- Cooke G.D., Welch E.B., Peterson S.A. y Nichols S.A. (2005), Restoration and management of lakes and reservoirs, Taylor and Francis Group, 3a. Edición. Nueva York.
- Hansen A.M., Corzo Juárez C.E., González-Márquez L.C., Márquez-Pacheco H. y Hernández-Antonio A. (2009), Caracterización de sedimentos en la presa Valle de Bravo, Estado de México y evaluación de diferentes técnicas de control de nutrientes”, 1ra etapa TH-0919, Comisión Nacional del Agua, Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México.
- Miao S., DeLaune R.D. y Jugsujinda A. (2006), Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake, *Science of the Total Environment*, vol. 371, núm. 1-3, pp. 334-343.
- Olvera V.V., Bravo L. y Sánchez J. (1998), Aquatic ecology and management assessment in Valle de Bravo reservoir and its watershed. *Aquatic Ecosystem Health and Management*. vol. 1, núm. 2-3, pp. 277-290.
- Patrick Jr W.H. y DeLaune R.D. (1977), Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands. *Geoscience and Man*, vol. 18, pp. 131-137.
- Ramírez-Zierold J.A., Merino-Ibarra M., Monroy-Ríos E., Olson M., Castillo F.S., Gallegos M.E. y Vilaclara G. (2010), Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area. *Lake & Reservoir Management*, vol. 26, pp 23-34.
- Rasmussen T.C. y Ceballos E.L. (2009), The effects of sediment removal on internal nutrient cycling and eutrophication in Lake Allatoona, *Memorias del 2009 Georgia Water Resources Conference*, April, 2009, Universidad de Georgia. Disponible en World Wide Web [http://www.gwri.gatech.edu/uploads/proceedings/2009/4.2.3\\_Rasmussen.pdf](http://www.gwri.gatech.edu/uploads/proceedings/2009/4.2.3_Rasmussen.pdf) [Consulta: Enero 2010].
- van Afferden M., Hansen A.M. y Kaiser C. (2006), Laboratory test system to measure microbial respiration rate, *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 26, núm. 1/2/3, pp. 220-233.